



Uso degli ultrasuoni in campo ambientale

di Vittorio Ragaini

In questa nota sono riportate informazioni sull'utilizzo degli ultrasuoni (US) nei processi di degradazione di molte sostanze organiche presenti come inquinanti nelle acque. Gli effetti degli US si esplicano attraverso fenomeni meccanici e cavitativi, questi ultimi interessanti il settore scientifico della sonochimica. Queste tecnologie possono essere utili nel campo del disinquinamento delle acque, specie in cooperazione con altre quali i trattamenti con ozono, quelli fotochimici, fotocatalitici e biodegradativi.

Negli scorsi due anni si sono tenuti interessanti convegni internazionali riguardanti l'uso degli ultrasuoni (US) nel campo ambientale [1, 2]. Le applicazioni sono rivolte principalmente alla decontaminazione di mezzi acquosi come alternativa ai trattamenti chimici e biologici, ovvero in cooperazione con tali procedure.

Si sogliono indicare come US di potenza (W) quelli con frequenza da 20 a 100 kHz, con valori di W oltre 1 kW e potenze specifiche oltre 100 W/cm² di superficie emittente. Il settore degli US comprende frequenze da 20 kHz a circa 3 MHz; si è quindi ben lontani dalle frequenze delle microonde (300-10⁵ MHz).

In tutti i casi l'azione degli US si esplica attraverso fenomeni meccanici e cavitativi. I primi sono legati all'azione delle vibrazioni propagantesi nei fluidi con effetti vari tra cui rottura delle pareti cellulari di microrganismi, frantumazione di polveri, erosioni superficiali; le azioni di cavitazione sono assai più complesse essendo connesse con la crescita e con il collasso (implosione) di bolle di gas sciolto in origine nei liquidi sonicati. La Sonochimica [3] è la scienza che si occupa dell'influenza di

questo fenomeno sulla reattività delle molecole presenti nelle soluzioni sonicate. Il collasso delle bolle crea, in cicli di tempo di qualche centinaia di microsecondi, temperature e pressioni estremamente elevate all'interno e nelle immediate vicinanze delle bolle cavitanti. In tali condizioni molte reazioni vengono accelerate o cambiano di selettività.

Per la degradazione di molecole organiche presenti nelle acque ha molta importanza il fenomeno della creazione di radicali OH[•] e H[•] per sonolisi dell'acqua. Questo fenomeno sembra avvenire più facilmente a frequenze tra 300 e 500 kHz [1: Horst *et al.*]. Questi radicali reagiscono facilmente con molecole altamente polari (idrofiliche), mentre molecole idrofobiche sono degradate, per fenomeni pirolitici entro le bolle cavitanti [1: Tauber *et al.*].

Le bolle di gas implodenti in prossimità di superfici creano un fenomeno di *jet* del liquido solvente verso tali superfici con effetti di erosione superficiale e di eliminazione di solidi, per esempio strati di culture di microrganismi e alghe aderenti alle superfici o che ostruiscono filtri.

Queste metodologie sono state applicate per rimuovere depositi di alghe sulle superfici di scambio termico di torri e circuiti di raffreddamento.

È anche possibile per mezzo degli US effettuare la sterilizzazione dell'acqua.

Mason [1] cita i seguenti risultati per la riduzione della flora batterica usando 1 ppm di cloro, ovvero 1 ppm di cloro e US: 86% e 100% di riduzione dopo 20 minuti nei due casi rispettivamente.

Guerin [2] ha ottenuto la distruzione di oltre il 90% di *Saccaromices cervisiae* in 6 ore per sonicazione con frequenze di 923 kHz.

Anche nel trattamento di liquami (*Sewage sludge*) gli US si sono resi utili accelerando i processi di fermentazione anaerobica. Applicando US a 31 kHz si sono ridotti i tempi di trattamento da 20 a 8 giorni con l'aumento di 2,2 volte il biogas prodotto con la normale fermentazione [1: Neis *et al.* e referenze ivi].

Un campo in grande e continuo sviluppo è quello dell'applicazione degli US nella decontaminazione delle acque da inquinanti chimici. In questo caso gli US agiscono essenzialmente per effetto di fenomeni cavitativi ed è il campo più specifico della sonochimica.

I fenomeni che portano in tal caso alla demolizione, e spesso alla mineralizzazione, delle sostanze inquinanti sono: rottura di legami per effetto di *shock* di pressione, reazioni radicaliche indotte da OH[•] e H[•], demolizioni termiche di sostanze volatili idrofobiche [1: Tiehm *et al.*].

Una classe di prodotti ampiamente studiata con tale tecnica è quella del fenolo, del benzene e loro derivati (clorobenzeni, clorofenoli, nitrofenoli) e PCB. Un effetto generalmente osservato sui composti clorurati è la rapida mineralizzazione del cloro [1: Petrier *et al.*].

È stato notato che la frequenza degli US (da 20 a 800 kHz) influenza la velocità di degradazione in modo diverso a seconda dei prodotti trattati; per esempio il clorobenzene ha una velocità crescente monotonicamente con la frequenza, ma il 4-clorofenolo ha un massimo di velocità a 200 kHz. Questi confronti hanno però senso se si para-

Vittorio Ragaini - Università degli Studi di Milano - Dipartimento di Chimica Fisica ed Elettrochimica - Via Golgi, 19 - 20133 Milano - vittorio.ragaini@unimi.it.





gonano emettitori di US con la stessa geometria e la stessa potenza. L'effetto non lineare della frequenza dipende da come agiscono nel meccanismo di degradazione gli effetti di pressione e i radicali OH $\cdot$ e H $\cdot$ compatibilmente con la loro formazione.

Anche la tensione di vapore delle sostanze da eliminare segue un andamento con una zona ottimale nell'agevolare la loro distruzione [1: Horst *et al.*] ed è stato notato che l'insieme di due sostanze con alta e bassa tensione di vapore (per esempio clorobenzene e 4-clorofenolo) ostacola la distruzione dei composti a minore tensione di vapore. [1: Petrier].

Tiehm *et al.* [1] riporta invece per la disintegrazione di biosolidi (*sludge disintegration*) un andamento della percentuale di degradazione continuamente decrescente con la frequenza da 41 a 3217 kHz. In questo caso l'effetto degli

US è legato agli effetti meccanici sulle pareti delle cellule.

Anche la pressurizzazione con argon, gas notevolmente solubile in acqua, agevola il fenomeno cavitativo, ma ciò non è praticabile su larga scala per ragioni di costo.

Gli effetti di cooperazione tra US e diverse altre tecniche sono stati ugualmente studiati per il trattamento di liquami e la degradazione di inquinanti organici nelle acque. Si elencano alcuni di questi studi:

- US e biodegradazione [1: Tiehm; Phull *et al.*; Nickel; 2: Tiehm];
- US e trattamenti fotochimici o fotocatalitici (UV+TiO $_2$) [2: Naffrechoux];
- US e ozono [2: Abramov *et al.*; Hoffman M. R., Kulak *et al.*; Pandit *et al.*];
- US, ozono, UV + TiO $_2$ [2: Ragaini *et al.*, Naffrechoux *et al.*];
- US e tecniche elettrochimiche [2: Bulteau *et al.*; Hephher *et al.*].

In tutti i casi l'abbinamento delle diverse tecniche con US riduce il contenuto di inquinanti a parità di tempo. Naturalmente sia la natura dei sottoprodotti che il consumo energetico sono i parametri che permettono di passare dalla scala di laboratorio a quella pilota. Il consumo energetico è stato preso in considerazione in diversi studi [1: Spengler *et al.*; Lehne *et al.*; Tauber *et al.*; 4: Ragaini *et al.*] e rimane tuttora l'aspetto più critico. Si può agire a tal fine con sonificatore ad alta efficienza di utilizzo dell'energia elettrica (>65%) e con opportuno disegno dei reattori [1: Schneider; Horst *et al.*; Mues *et al.*].

A conclusione si riporta nella Tabella 1 [1: Neis e Tiehm] un riassunto delle sostanze trattate con ultrasuoni. I riferimenti sono riportati nell'articolo sopra citato.

Si segnala infine l'uso degli US nei processi di separazione-sedimentazione, in sistemi solido-liquido, anche su larga scala [1: Spengler *et al.*; Friedrich *et al.*], processi di filtrazione attraverso membrane [2: Abramov *et al.*], trattamento di solidi inquinati per lisciviazione o estrazione [2: Swamy *et al.*; Romdhane *et al.*].

Nonostante gli incoraggianti risultati ottenuti dagli US e da tecniche sonochimiche in campo ambientale pochi sono i laboratori in Italia che si dedicano a queste ricerche. Come delegato per l'Italia della ESS (European Society of Sonochemistry) invito i colleghi a prendere in considerazione questo settore di ricerche e inoltre tutti i vasti settori della reattività [3, 5] che interessano la sonochimica.

Bibliografia

- [1] Proceeding: Ultrasound in Environmental Engineering, Technical University of Hamburg, Harburg, **25**, March 22-23, 1999, A. Tiehm, U. Neis (Eds.).
- [2] Proceeding: 7th Meeting of the European Society of Sonochemistry, Biarritz, Guetarry (France), May 14, **18**, 2000, H. Delmass, Chairman (Eds.).
- [3] T.J. Mason, J.P. Lorimer, Sonochemistry. Ellis, Horwood (Eds.), J. Wiley, Chichester 1988.
- [4] V. Ragaini, E. Selli, C.L. Bianchi, C. Pirola, Ultrasonics Sonochemistry, in press.
- [5] J.L. Luche, Synthetic Organic Sonochemistry, Plenum Press, New York, 1998.

Ultrasound in waste water treatment - Pollutants degraded by ultrasound

Substrate	Reference
Azo dy:	
Remazol Black B	Vinodgopal <i>et al.</i> , 1998
Chlorinated pollutants:	
Carbon tetrachloride	Hua & Hoffmann, 1996
Chlorobenzene	Kruus <i>et al.</i> , 1997
Chlorobenzene, Dichlorobenzene, Chlorophenol, ...	Pétrier <i>et al.</i> , 1998
Chlorofluorocarbons	Cheung & Kurup, 1994
Chlorophenol	Ku <i>et al.</i> , 1997
Methylen chloride, Chloroform, Dichloroethane, ...	Bhatnagar & Cheung, 1994
Trichloroethylene	Drijvers <i>et al.</i> , 1996
Hydrocarbons	
Benzene, Ethylbenzene, Styrene, ...	De Visscher <i>et al.</i> , 1996
Benzo[a]pyrene	Colarusso & Serpone, 1996
Methane, Ethane, Propane, Butane, ...	Hart <i>et al.</i> , 1990
Phenanthrene. Biphenyl	Wheat & Tumeo, 1997
Pesticides	
Atrazine, Pentachlorophenol	Pétrier <i>et al.</i> , 1996
Chlorpropham	David <i>et al.</i> , 1998
Parathion	Kotronarou <i>et al.</i> , 1992 a
Phenols (non-halogenated)	
Nitrophenol	Hua <i>et al.</i> , 1995
Phenol	Pétrier <i>et al.</i> , 1994
Polymers	
Cellulose	Marx-Figini, 1997
Dextrane	Portenlänger & Heusinger, 1997
Polystyrene	Price, 1990
Pullulan, Poly(ethylene oxide), ...	Koda <i>et al.</i> , 1994
Rice starch	Isono <i>et al.</i> , 1994
Others	
Humic acid	Ma & Lin, 1998
Hydrogen sulfide	Kotronarou <i>et al.</i> , 1992 b
Methyl tert-butyl ether (MTBE)	Kang & Hoffmann, 1998

