

PARAMETRI CARATTERIZZANTI LA SOSTANZA ORGANICA



Alessia Cinquegrana
M55/486

THOD – RICHIESTA TEORICA DI OSSIGENO (**THEORETICAL OXYGEN DEMAND**)

TOD – RICHIESTA TOTALE DI OSSIGENO (**TOTAL OXIGEN DEMAND**)

BOD – RICHIESTA BIOCHIMICA DI OSSIGENO (**BIOCHEMICAL OXYGEN DEMAND**)

COD – RICHIESTA CHIMICA DI OSSIGENO (**CHEMICAL OXYGEN DEMAND**)

TOC – CARBONIO ORGANICO TOTALE (**TOTAL ORGANIC CARBON**)

THOD: DEFINIZIONE E PROCEDIMENTO

ESPRIME LA RICHIESTA STECHIOMETRICA DI OSSIGENO NECESSARIA PER L'OSSIDAZIONE DEI COMPOSTI ORGANICI.

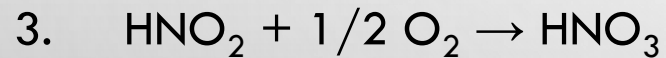
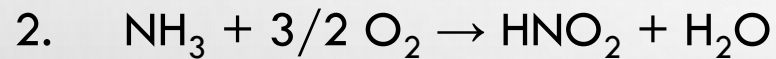
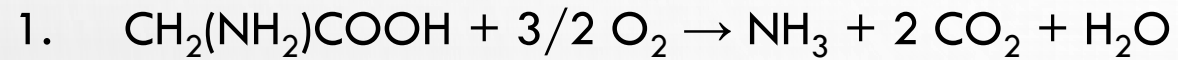
Utilizziamo le seguenti ipotesi:

1. Tutto il **carbonio organico** e l'**azoto** vengono convertiti in **CO₂** e **NH₃** rispettivamente;
2. L'**ammoniaca** viene poi ossidata a **nitriti**;
3. Infine i **nitriti** vengono ossidati a **nitrati**.

Il **ThOD** è la somma dell'ossigeno richiesto per tutte le tre fasi.

THOD: ESEMPIO

CALCOLIAMO IL THOD PER UNA MOLECOLA DI GLICINA $\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{COOH}$



$$\begin{aligned} \text{THOD} &= (1.5 + 1.5 + 0.5) \frac{\text{mol di O}_2}{\text{mol di glicina}} = 3.5 \frac{\text{mol di O}_2}{\text{mol di glicina}} * \left(32 \frac{\text{g}}{\text{mol di O}_2} \right) = \\ &= 112 \frac{\text{g di O}_2}{\text{mol di glicina}} / 75 \frac{\text{g}}{\text{mol di glicina}} = 1.49 \frac{\text{g di O}_2}{\text{g di glicina}} \end{aligned}$$

TOD: DEFINIZIONE E PROCEDIMENTO

ESPRIME LA QUANTITÀ DI OSSIGENO NECESSARIA PER LA COMBUSTIONE DELLA SOSTANZA ORGANICA.

E' UN METODO STRUMENTALE IN CUI LE SOSTANZE ORGANICHE E, IN MISURA MINORE, QUELLE INORGANICHE SONO CONVERTITE IN PRODOTTI FINALI STABILI DOPO COMBUSTIONE IN APPOSITA CAMERA CON CATALIZZATORE AL PLATINO.

BOD: DEFINIZIONE

IN QUESTA ANALISI SI VALUTA LA QUANTITÀ DI OSSIGENO RICHIESTO AFFINCHÉ LE SOSTANZE ORGANICHE SIANO DEGRADATE BIOLOGICAMENTE DAI BATTERI AEROBI PRESENTI.

Si è scelto di ritenere conclusa l'analisi dopo 5 gg.

La diminuzione della S.O. nel tempo può essere espressa nella forma:

$$- dC/dt = k' \cdot C$$

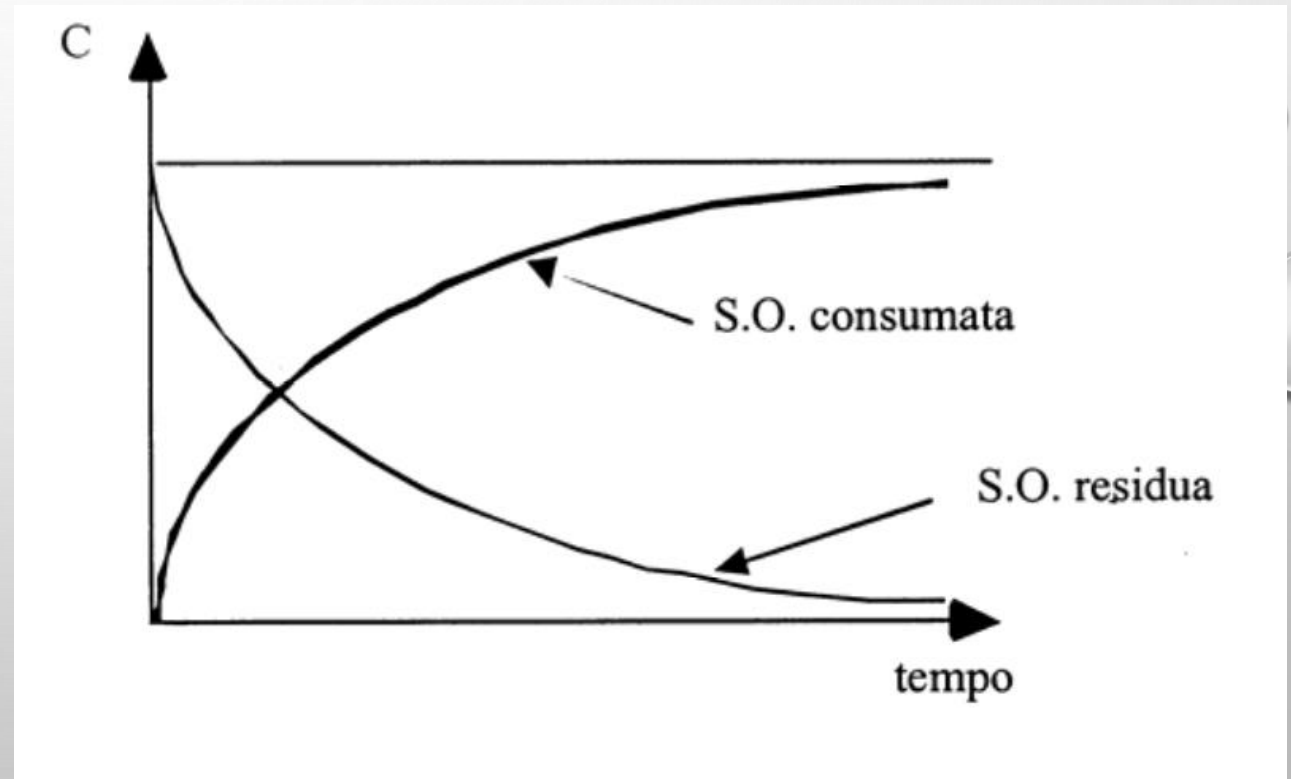
La richiesta di ossigeno per il completamento della reazione è:

$$- dL/dt = k' \cdot L$$

ed integrando si ha:

$$L = L_0 \cdot e^{-k't} = L_0 \cdot 10^{-kt}$$

dove $k = k'/2,303$



Ragionando invece come BOD consumato Y , si ottiene:

$$Y = L_0 - L = L_0 \cdot (1 - 10^{-kt})$$

e, nel caso del BOD_5 , sarà:

$$Y_5 = L_0 - L_5 = L_0 \cdot (1 - 10^{-5k})$$

si ottiene il grafico 2.12:

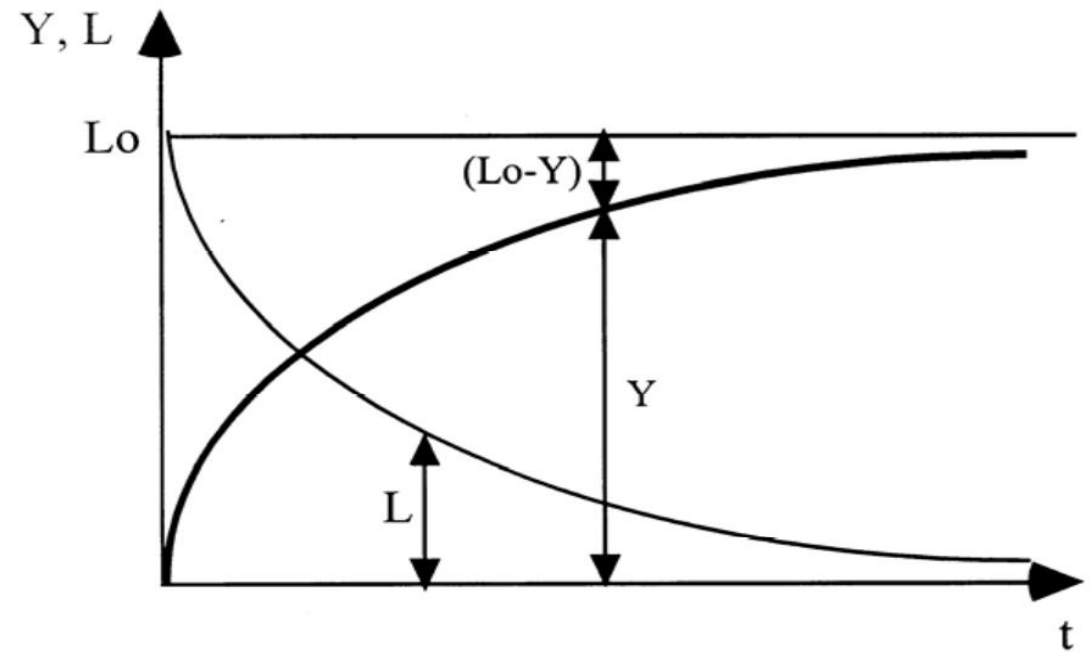


Figura 2.12 - Curve della concentrazione di BOD consumato e residuo.

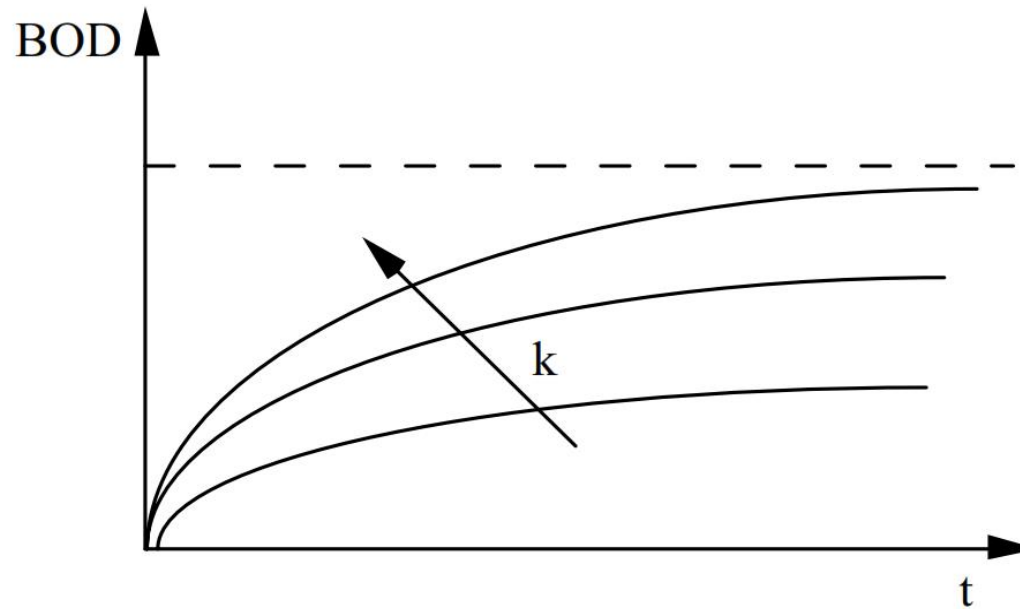


Figura 2.13 - Variazione della curva del BOD consumato per valori di k crescenti.

Una volta noto il valore di k, si può ricavare il legame diretto tra il BOD a 5 giorni ed il BOD totale:

$$\text{BOD} = \text{BOD}_{\text{tot}} \cdot (1 - 10)^{-kt}$$

In particolare per i liquami domestici a 20°C, si avrà:

$$\text{BOD}_5 = \text{BOD}_{\text{tot}} \cdot (1 - 10)^{-0,1 \cdot 5} = 0,684 \cdot \text{BOD}_{\text{tot}}$$

BOD: ERRORI ED INTERFERENZE

- ACCLIMATAZIONE DEI BATTERI

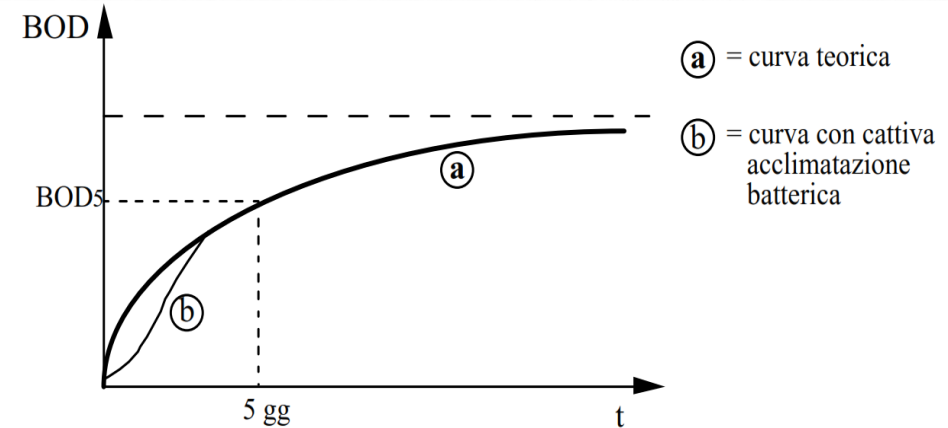


Figura 2.14 - Influenza del periodo di acclimatazione batterica sull'andamento della curva del consumo di BOD.

- PRESENZA, accanto ai batteri eterotrofi che utilizzano la sostanza carboniosa, DI BATTERI AUTOTROFI capaci di utilizzare l'ossigeno per ossidare l'ammoniaca a nitriti e nitrati secondo le reazioni:

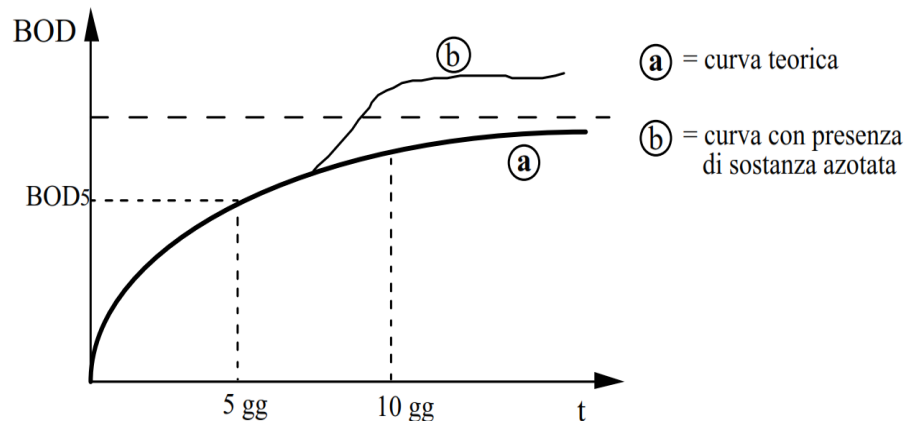
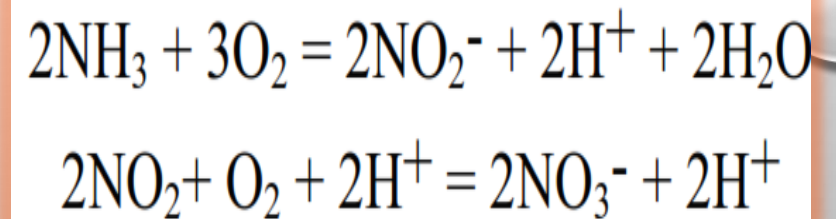


Figura 2.15 - Interferenza provocata dall'ossidazione dell'ammoniaca sull'andamento della curva del consumo di BOD.



BOD: METODO DIRETTO

PUÒ ESSERE APPLICATO SOLO SE LA CONCENTRAZIONE DI SOSTANZA ORGANICA È BASSA.

1. SI PRENDE UN CONTENITORE DI VOLUME NOTO E LO SI RIEMPIE DI ACQUA DA ANALIZZARE FINO ALL'ORLO.
2. SI INSUFFLA ARIA FINO A SATURARE DI O_2 IL CAMPIONE.
3. SI LASCIA RIPOSARE PER 5 GG IN UN FRIGOTERMOSTATO DENTRO UN CONTENITORE SOTTOVUOTO.
4. DOPO I 5 GG SI FA QUESTO CALCOLO:

$$(O_{2\ t=0}) - (O_{2\ t=5}) = BOD_5$$

N.B. PER ACQUA DISTILLATA :

$$BOD_5 = 0\text{ mg/l}$$

BOD: METODO INDIRECTO O PER DILUIZIONE

1. SI PREPARA UN CAMPIONE CON UNA PARTE DI ACQUA DISTILLATA E UNA PARTE DI ACQUA DA ANALIZZARE (DOVE N È IL FATTORE DI DILUIZIONE).
2. SI RIPETONO TUTTI I PUNTI DEL METODO DIRETTO.
3. IL CONTO FINALE È:

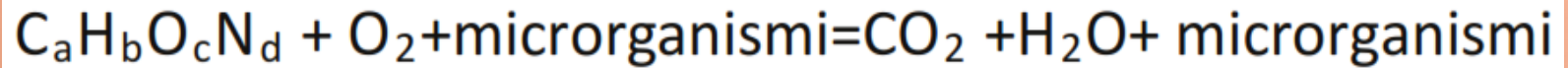
$$n \cdot ((O_{2\ t=0}) - (O_{2\ t=5})) = BOD_5$$

N.B. Più è elevato il fattore di diluizione e, quindi, più si riduce la quantità di acqua da analizzare e più il valore finale diventa meno significativo. Infatti non si possono utilizzare fattori di diluizione maggiori di 10.

BOD: METODO RESPIROMETRICO

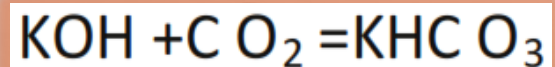
VIENE USATO QUANDO $N > 10$

1. SI RIEMPIE LA BOTTIGLIA (NON COMPLETAMENTE) CON IL CAMPIONE DI ACQUA DA ANALIZZARE.
2. LA BOTTIGLIA VIENE CHIUSA ERMETICAMENTE.
3. SI PONE LA BOTTIGLIA IN UN FRIGOTERMOSTATO A 20°C E SI AVVIA.



MISURANDO LA DEPRESSIONE CHE SI CREA NELLA BOTTIGLIA SI RICAVALA IL VALORE DI BOD.

ATTENZIONE: SI PRODUCE ANCHE CO_2 E PER OVVIARE A QUESTO PROBLEMA SI PONE SOTTO IL TAPPO DELLA KOH CHE CONSUMA LA CO_2



COD: DEFINIZIONE

RAPPRESENTA LA MISURA DELL'OSSIGENO NECESSARIO AD OSSIDARE CHIMICAMENTE LE SOSTANZE PRESENTI IN UN CAMPIONE, PER MEZZO DI UN OSSIDANTE FORTE IN AMBIENTE ACIDO A CALDO.



COME REAGENTE CHIMICO SI USA IL BICROMATO DI POTASSIO ($K_2Cr_2O_7$).

PER AUMENTARE LA VELOCITÀ DEL PROCESSO SI POSSONO AGGIUNGERE CATALIZZATORI COME IL SOLFATO D'ARGENTO (Ag_2SO_4).

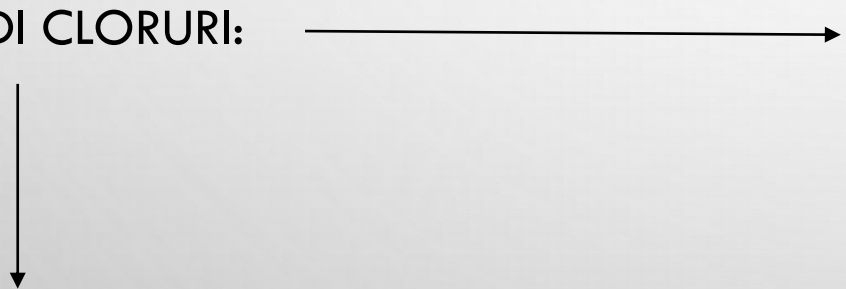
L'ECCESSE DI DICROMATO VIENE TITOLATO CON UNA SOLUZIONE DI SOLFATO DI AMMONIO E FERRO (II).

COD: PROCEDIMENTO

- PORRE IL CAMPIONE IN UN RECIPIENTE DI VETRO
- AGGIUNGERE SOLFATO DI MERCURIO (II)
- ADDIZIONARE QUINDI IL SOLFATO D'ARGENTO
- AGITANDO, AGGIUNGERE LA SOLUZIONE DI DICROMATO DI POTASSIO
- LENTAMENTE ED AGITANDO, VERSARE L'ACIDO SOLFORICO CONCENTRATO
- E LASCIARE BOLLIRE PER 2 ORE
- LASCIARE RAFFREDDARE
- AGGIUNGERE UNA SOLUZIONE INDICATRICE DI FENANTROLINA E TITOLARE L'ECESSO DI DICROMATO CON LA SOLUZIONE DI SOLFATO DI AMMONIO E FERRO (II) FINO A VIRAGGIO DEL COLORE DA BLU-VERDE A BRUNO-ROSSO

COD: INTERFERENZE E CAUSE D'ERRORE

- NON TUTTE LE SOSTANZE ORGANICHE NELLE CONDIZIONI DEL METODO VENGONO OSSIDATE IN MANIERA COMPLETA DAL DICROMATO DI POTASSIO:

- PRESENZA DI CLORURI:  SE $<1000 \text{ MG/L}$ E $\text{COD/CLORURO} > 0.1$
È SUFFICIENTE USARE SOLFATO DI MERCURIO (II)

SE $>1000 \text{ MG/L}$ E $\text{COD/CLORURO} < 0.1$ SI RICORRE A PROCEDURE MODIFICATE

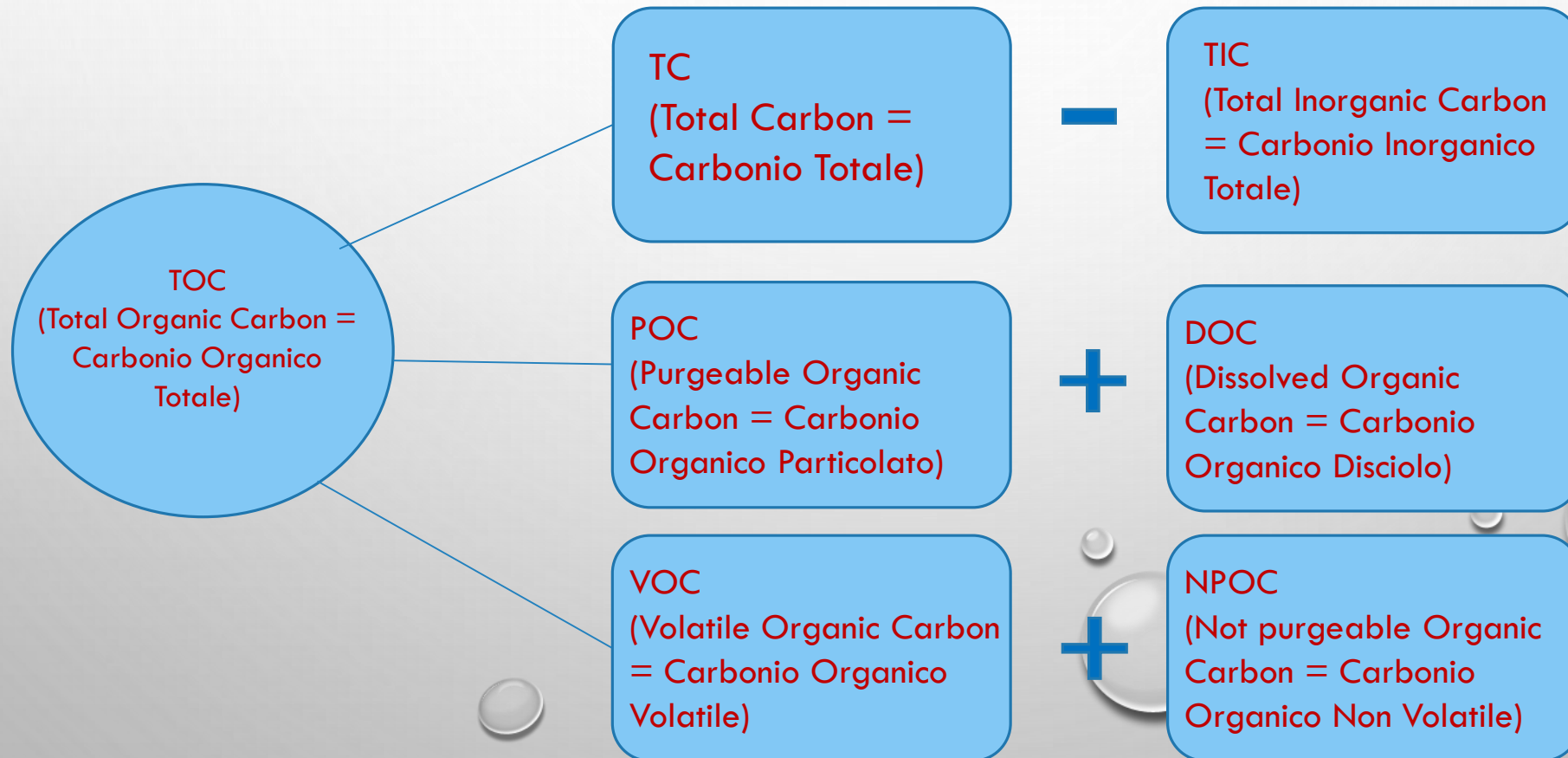
COD VS BOD

- NELLE ACQUE RISULTA SEMPRE $COD > BOD$ ED IN PARTICOLARE NELLA ACQUE REFUE URBANE $COD = 2 * BOD$.
- L'USO DEL COD È CONSIGLIATO, SOPRATTUTTO, IN QUEI CASI IN CUI SI SOSPETTANO SVERSAMENTI TOSSICI PER I CONSORZI MICROBICI E CHE DEPRIMONO, TOTALMENTE O IN PARTE, IL VALORE DEL BOD.
- L'ANALISI DEL COD È PIÙ RAPIDA.

TOC: DEFINIZIONE

E' LA MISURA DELLA QUANTITÀ TOTALE DI CARBONIO PRESENTE NELLE SOSTANZE ORGANICHE.

QUESTO METODO SI BASA SUL PRINCIPIO CHE LE SOSTANZE ORGANICHE POSSONO ESSERE TRASFORMATE IN CO₂ E ACQUA ATTRAVERSO REAZIONI BIOCHIMICHE, OSSIDATIVE E TERMICHE.



TOC: PROCEDIMENTO

- IL CAMPIONE VIENE POSTO IN FORNO A 950° COSÌ CHE TUTTO IL C SI TRASFORMI IN CO₂.
- I COMPOSTI NON ORGANICI PRESENTI NELL'ACQUA SI DECOMPONGONO A CO₂ GIÀ A 150°, QUINDI SI EFFETTUA PRIMA UN RISCALDAMENTO A 150°, SI MISURA IL CONTENUTO DI CO₂ E POI SI CONTINUA LA COMBUSTIONE FINO A 950°.
- $TOC = CO_2(950^\circ) - CO_2(150^\circ)$
- PER LE ACQUE REFLUE $COD/TOC = DA\ 2\ A\ 6$