



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO  
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETA' INDUSTRIALE  
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

# UIBM

<b>DOMANDA NUMERO</b>	<b>102015000017918</b>
<b>Data Deposito</b>	<b>26/05/2015</b>
<b>Data Pubblicazione</b>	<b>26/11/2016</b>

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	02	F		

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	02	F		

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	02	F		

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	02	F		

Titolo

PROCEDIMENTO PER LA RIMOZIONE DI AMMONIACA DA ACQUE REFLUE

**Descrizione dell'invenzione industriale dal titolo:**

"Procedimento per la rimozione di ammoniaca da acque reflue"

**Di:** Roberto DAL MASCHIO, nazionalità italiana, via S. Vito 61, 38122 Trento, Italia.

**Inventori Designati:** Claudia CONTRINI, Roberto DAL MASCHIO

**Depositata il:** 26 Maggio 2015

\* \* \*

**TESTO DELLA DESCRIZIONE**

**CAMPO DELL'INVENZIONE**

La presente invenzione si riferisce a un nuovo procedimento per la rimozione di ammoniaca da acque reflue civili, industriali ed agricole.

**SFONDO DELL'INVENZIONE**

L'alginato di sodio, un polisaccaride non tossico naturale presente nelle alghe brune, viene utilizzato in applicazioni di somministrazione farmacologica. Si tratta di un copolimero lineare con un backbone di polisaccaride comprendente due unità ripetute di monosaccaride carbossilato [acido mannuronico e acido guluronico (G)]. L'alginato può venire reticolato con procedimenti di gelificazione esterni che permettono l'estrusione della soluzione di alginato-farmaco come goccioline microsferiche in una soluzione di  $\text{CaCl}_2$ .

La gelificazione dell'alginato si verifica quando i cationi bivalenti partecipano al legame intercatena tra i blocchi di acido guluronico, dando luogo ad una rete tridimensionale in forma di gel. Un modello a "scatola per uova" è stato proposto per spiegare la natura di questa

interazione; i residui di acido guluronico biassialmente legati formano cavità che funzionano come siti di legame per cationi, gli ioni calcio bivalenti si inseriscono nelle strutture di acido guluronico come le uova in una scatola per uova. Questo fenomeno è stato utilizzato per preparare sfere di alginato per un sistema di somministrazione farmacologica.

L'utilizzo di microsfele di alginato nell'industria alimentare, biotecnologica e farmaceutica è attualmente molto diffuso per le loro proprietà uniche, come elevata biocompatibilità e biodegradabilità.

L'ammoniaca è un comune e indesiderabile contaminante di acque reflue e di un mezzo di coltivazione di biomassa; il suo accumulo nell'acqua porta alla eutrofizzazione e all'esaurimento dell'ossigeno per effetto della nitrificazione, danneggiando gli organismi acquatici come i pesci. In particolare, ai fini ambientali, questa tecnologia verde è in grado di rimuovere facilmente ammoniaca da acque reflue ad alta concentrazione, al fine di ridurre i problemi ambientali e risolvere anche il grosso problema della volatilizzazione dell'ammoniaca dagli allevamenti, che causa alti livelli di ammoniaca atmosferica, dannosi per contadini e uccelli; per i motivi di cui sopra esistono leggi restrittive sulla concentrazione di ammoniaca diffusa nell'ambiente.

Vari procedimenti fisici, chimici e biologici sono stati utilizzati per rimuovere ammoniaca da effluenti gassosi, che comprendono: adsorbimento, assorbimento, incenerimento e biofiltrazione (Chung *et al.*, 1997). L'adsorbimento è un procedimento in cui i componenti gassosi vengono rimossi da una corrente di effluente gassoso per adesione alla superficie di un mezzo solido. I

mezzi più comuni usati nell'industria sono carbone attivo, silicagel, allumina attivata e zeoliti. Nell'assorbimento di gas, la corrente di effluente gassoso viene lasciata venire a contatto con un liquido e gli inquinanti vengono rimossi dalla corrente gassosa per dissoluzione nel liquido. Abbattitore a umido è il nome generico di un dispositivo di controllo dell'inquinamento dell'aria che utilizza il procedimento di assorbimento per separare l'inquinante da una corrente gassosa di processo.

Lo strippaggio con aria e lo strippaggio con vapore sono sistemi industriali tipici per separare ammoniaca da una corrente acquosa per differenze del punto di ebollizione o della pressione di vapore con una contemporanea azione di variazioni di pH e temperatura. L'incenerimento con produzione di vapore è un procedimento che implica una combustione controllata ad alte temperature in cui l'ossigeno presente nell'aria ossida le molecole dei rifiuti. Nella biofiltrazione, biofilm umidi si attaccano a mezzi porosi in un bioreattore a letto impaccato. Mezzi tipicamente utilizzati in biofiltri comprendono compost, terra o torba che è stato/stata miscelato/miscelata con un agente di carica.

#### **SCOPO E SINTESI DELL'INVENZIONE**

La presente descrizione si riferisce a un nuovo procedimento non dannoso per dell'ambiente di rimozione di ammoniaca da acque reflue di origine industriale, civile e/o agricola.

Lo scopo della presente invenzione è quello di fornire reagenti utili nella rimozione di ammoniaca da acque reflue, che sono non nocivi per l'ambiente e vantaggiosi da un punto di vista economico.

Secondo l'invenzione, il suddetto scopo viene raggiunto grazie al procedimento specificato nelle rivendicazioni che seguono, che si intendono quale parte integrante della presente descrizione.

In una forma di realizzazione, la presente descrizione descrive un procedimento per la rimozione di ammoniaca da acque reflue, comprendente le seguenti fasi:

a) fornire elementi solidi, in cui gli elementi solidi contengono alginato di sodio e almeno un sale di un catione metallico bivalente;

b) immergere gli elementi solidi nelle acque reflue contenenti una quantità iniziale di ammoniaca;

c) lasciare in intimo contatto gli elementi solidi con le acque reflue, per cui gli elementi solidi adsorbono l'ammoniaca contenuta nelle acque reflue;

d) rimuovere gli elementi solidi dalle acque reflue, ottenendo acque reflue contenenti ammoniaca in una quantità inferiore a quella iniziale ed elementi solidi arricchiti di ammoniaca.

Gli elementi solidi costituiti da alginato di sodio e almeno un sale di un catione metallico bivalente sono in grado di adsorbire e quindi rimuovere molecole di  $\text{NH}_3$  quando vengono portati in intimo contatto con acque reflue civili, industriali e agricole.

#### **DESCRIZIONE DETTAGLIATA DELL'INVENZIONE**

L'invenzione verrà ora descritta dettagliatamente, a titolo di esempio non limitativo, con riferimento ad un procedimento per la rimozione di ammoniaca da acque reflue, facendo uso di elementi solidi contenenti alginato di sodio e cloruro di calcio o di rame.

È evidente che lo scopo della presente descrizione non

è in alcun modo limitato all'uso di elementi solidi contenenti alginato di sodio e cloruro di calcio o di rame, in quanto altri sali di cationi metallici bivalenti sono utilizzabili secondo la presente descrizione.

Nella seguente descrizione, numerosi dettagli specifici sono forniti per permettere una comprensione approfondita di forme di realizzazione. Le forme di realizzazione possono venire messe in pratica senza uno o più dei dettagli specifici, o con altri procedimenti, componenti, materiali, ecc. In altri casi, strutture, materiali od operazioni ben noti/note non vengono mostrati/mostrate o descritti/descritte in dettaglio per evitare di confondere aspetti delle forme di realizzazione.

Il riferimento in tutta la presente descrizione a "una sola forma di realizzazione" o "una forma di realizzazione" indica che un/una particolare aspetto, struttura o caratteristica descritto/descritta in relazione alla forma di realizzazione è incluso/inclusa in almeno una forma di realizzazione. Pertanto, le forme delle espressioni "in una sola forma di realizzazione" o "in una forma di realizzazione" in vari punti in tutta la presente descrizione non si riferiscono tutte necessariamente alla stessa forma di realizzazione. Inoltre, i/le particolari aspetti, strutture o caratteristiche possono venire combinati/combinati in qualsiasi modo adatto in una o più forme di realizzazione.

I titoli forniti in questa sede sono solo per convenienza e non interpretano l'ambito o lo scopo delle forme di realizzazione.

La presente descrizione si riferisce a un procedimento per la rimozione di ammoniaca da acque reflue, comprendente le seguenti fasi:

a) fornire elementi solidi, in cui le particelle solide contengono alginato di sodio e almeno un sale di un catione metallico bivalente;

b) immergere gli elementi solidi nelle acque reflue contenenti una quantità iniziale di ammoniaca;

c) lasciare in intimo contatto gli elementi solidi con le acque reflue, per cui gli elementi solidi adsorbono l'ammoniaca contenuta nelle acque reflue;

d) rimuovere gli elementi solidi dalle acque reflue, ottenendo acque reflue contenenti ammoniaca in una quantità inferiore a quella iniziale ed elementi solidi arricchiti di ammoniaca.

Gli elementi solidi costituiti da alginato di sodio e almeno un sale di un catione metallico bivalente sono, in effetti, in grado di adsorbire e quindi rimuovere molecole di  $\text{NH}_3$  quando vengono portati in intimo contatto con acque reflue civili, industriali e agricole.

In una forma di realizzazione, la fase c) prevede il lasciare in intimo contatto gli elementi solidi con le acque reflue per un tempo sufficiente affinché gli elementi solidi siano in grado di adsorbire l'ammoniaca contenuta nelle acque reflue; preferibilmente gli elementi solidi vengono lasciati in intimo contatto con le acque reflue per almeno 1 minuto, preferibilmente per almeno 30 minuti, più preferibilmente per almeno 1 ora, ancora più preferibilmente per almeno 2 ore.

In una forma di realizzazione, l'almeno un sale di un catione metallico bivalente viene scelto tra cloruro di un catione metallico bivalente e nitrato di un catione metallico bivalente. Preferibilmente il sale è cloruro.

In una ulteriore forma di realizzazione, il catione di metallo bivalente viene scelto tra  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e

$\text{Fe}^{2+}$ . Preferibilmente, il catione di metallo bivalente viene scelto tra  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ .

Secondo ancora una ulteriore forma di realizzazione, gli elementi solidi vengono immersi nelle acque reflue in un rapporto in peso compreso tra 0,25 e 1,50, preferibilmente tra 0,5 e 1.

In una forma di realizzazione della presente descrizione, gli elementi solidi vengono prodotti aggiungendo, preferibilmente goccia a goccia, una soluzione acquosa di alginato di sodio ad una soluzione acquosa di almeno un sale di un catione metallico bivalente.

Gli elementi solidi possono avere una forma particellare con un diametro medio degli elementi compreso tra 0,1 e 7 mm, preferibilmente tra 3 e 5 mm, preferibilmente gli elementi solidi presentano una forma approssimativamente sferica.

I risultati attestati nella presente descrizione dimostrano che gli elementi solidi costituiti da alginato di sodio e almeno un sale di un catione metallico bivalente adsorbono ammoniaca in una quantità di almeno il 10%, preferibilmente almeno il 290%, più preferibilmente almeno il 30%, in peso rispetto alla quantità iniziale di ammoniaca contenuta nelle acque reflue.

Per constatare se gli stessi elementi solidi potessero venire riutilizzati dopo lo scarico in acqua, i presenti inventori hanno condotto esperimenti una seconda e terza volta. Le analisi hanno confermato che almeno fino al terzo riutilizzo le particelle solide hanno rimosso ammoniaca con la stessa resa, cioè circa il 30% in peso ogni volta rispetto all'ammoniaca contenuta nelle acque reflue.

Senza voler essere vincolati ad alcuna specifica teoria, i presenti inventori hanno motivo di ritenere che

il meccanismo di adsorbimento di ammoniaca da parte delle particelle solide si basa sul legame dativo che si forma tra il catione di metallo bivalente contenuto negli elementi solidi e l'ammoniaca. Il legame dativo potrebbe formare uno stato di transizione intermedio ed essere in grado "di vincere" i legami polari che mantengono le molecole di ammoniaca nella fase acquosa delle acque reflue.

### **Materiali e procedimenti**

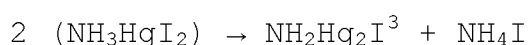
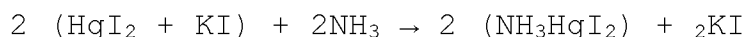
Alginato di sodio,  $\text{CaCl}_2$  e  $\text{CuCl}_2$  sono stati acquistati dalla Sigma-Aldrich Chemical Co. Ltd. (St. Louis, USA).

Una soluzione di alginato è stata preparata disciogliendo alginato di sodio in 100 mL di acqua in varie concentrazioni (dallo 0,5 al 2% peso/volume) con blanda agitazione (100 giri al minuto/min) per 30 min. La soluzione di alginato (100 mL) è stata aggiunta goccia a goccia in soluzioni di  $\text{CaCl}_2$  o  $\text{CuCl}_2$  (da 0,05 a 0,2 M) per ottenere elementi solidi di generale forma sferica con differenti diametri (da 3 a 5 mm), successivamente lavati e mantenuti in acqua.

Procedimenti standard sono stati utilizzati per valutare la concentrazione di ammoniaca nelle acque reflue, basati su una specifica sonda selettiva per ioni (ammoniaca) (APHA, 1985 APHA Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (16<sup>a</sup> edizione) Am. Publ. Hlth Assoc, Washington, DC (1985)). Si può anche utilizzare il reagente di Nessler che permette la ricerca di ammoniaca in una soluzione acquosa.

Si tratta di un reagente molto sensibile che permette di rilevare la presenza di ammoniaca anche a bassissime concentrazioni dell'ordine di  $0,1 \text{ mgL}^{-1}$  (= 0,1 ppm).

Il reagente di Nessler è costituito da tetraiodomercurato di potassio  $K_2HgI_4$  che, in ambiente basico, reagendo con l'ammoniaca, forma un complesso (ioduro di ossoamidodimercurio  $OHg_2NH_2I$ ) che fa virare il colore della soluzione da giallo a giallo-arancio secondo la seguente reazione:



L'assorbanza del complesso colorato viene misurata ad una lunghezza d'onda di 420 nm per cui la concentrazione di ammoniaca può venire determinata utilizzando uno spettrofotometro avendo dapprima ottenuto una curva di taratura utilizzando diverse e note concentrazioni di  $NH_4OH$  (<http://www.irsa.cnr.it/>)

### **Esperimenti**

Le sfere sono state poste in concime avicolo, digestato e percolato da discarica di rifiuti con un rapporto compreso tra 0,5 e 1 (peso/peso).

Durante gli esperimenti il pH del mezzo non è cambiato. I presenti inventori hanno usato i diversi mezzi nelle stesse condizioni come ricevuti dai siti di produzione, ad eccezione del digestato che è stato precedentemente centrifugato. Gli esperimenti sono stati ripetuti tre volte.

#### **Esperimento 1**

Il digestato (dall'impianto S'Anna D'Alfaedo, VR, Italia) è stato precedentemente centrifugato a 6000 giri al minuto per 20 minuti al fine di ottenere un supernatante

più chiarificato. La quantità iniziale di ammoniaca è stata determinata mediante il protocollo indicato dai Procedimenti Standard della APHA. Quindi, sono state introdotte al suo interno le particelle solide.

### Esperimento 2

Percolato da discarica di rifiuti dalla discarica Ischia Podetti, TN, Italia, è stato caratterizzato dall'analisi fisica e chimica della Dolomiti Energia (TN - un laboratorio certificato per l'analisi dell'acqua). Quindi, le particelle solide sono state poste in questo liquido.

### Esperimento 3

Acque reflue da una pollicoltura sono state anche testate e trattate con le particelle solide che sono state miscelate e portate in intimo contatto.

La successiva separazione è stata effettuata utilizzando un setaccio con un valore di taglio inferiore al diametro delle particelle solide.

### Risultati

La quantità iniziale di ammoniaca nel digestato centrifugato era pari a  $5170 \text{ mg L}^{-1}$  di  $\text{N-NH}_3$ .

Dopo 2 ore le particelle solide sono state separate dal digestato e la concentrazione di ammoniaca nel digestato esausto era pari a  $3500 \text{ mg L}^{-1}$ . Si è osservata una rimozione di ammoniaca dal digestato da parte delle particelle solide, con una resa di rimozione del 32,3%.

Negli esperimenti 2 la quantità iniziale di ammoniaca nel percolato di discarica di rifiuti era pari a  $443 \text{ mg L}^{-1}$  di  $\text{N-NH}_4$  e dopo 2 ore le particelle solide sono state setacciate dal percolato per rimuoverle. La concentrazione di ammoniaca dopo la rimozione era pari  $230 \text{ mg L}^{-1}$  di  $\text{N-NH}_4$ , quindi la resa di rimozione era pari a circa il 48,1%.

Negli esperimenti 3 le particelle solide sono state aggiunte ad acque reflue di origine agricola, ossia una pollicoltura. Le particelle solide dopo 2 h di intimo contatto con acque reflue da pollicoltura danno una resa di rimozione di ammoniaca del 30,2%.

## RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per la rimozione di ammoniaca da acque reflue, il procedimento comprendendo le seguenti fasi:

a) fornire elementi solidi, in cui gli elementi solidi contengono alginato di sodio e almeno un sale di un catione metallico bivalente;

b) immergere gli elementi solidi nelle acque reflue contenenti una quantità iniziale di ammoniaca;

c) lasciare in intimo contatto gli elementi solidi con le acque reflue, per cui le particelle solide adsorbono l'ammoniaca contenuta nelle acque reflue;

d) rimuovere gli elementi solidi dalle acque reflue, ottenendo acque reflue contenenti ammoniaca in una quantità inferiore a quella iniziale ed elementi solidi arricchiti di ammoniaca.

2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui l'almeno un sale di un catione metallico bivalente viene scelto tra cloruro di un catione metallico bivalente e nitrato di un catione metallico bivalente.

3. Procedimento secondo la rivendicazione 1 o la rivendicazione 2, in cui il catione di metallo bivalente viene scelto tra  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ .

4. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 3, in cui gli elementi solidi vengono immersi nelle acque reflue in un rapporto in peso compreso tra 0,25 e 1,50, preferibilmente tra 0,5 e 1.

5. Procedimento secondo una qualsiasi delle

rivendicazioni 1 a 4, in cui gli elementi solidi adsorbono ammoniaca in una quantità di almeno il 10% in peso rispetto alla quantità iniziale di ammoniaca contenuta nelle acque reflue.

6. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 5, in cui gli elementi solidi vengono prodotti aggiungendo, preferibilmente goccia a goccia, una soluzione acquosa di alginato di sodio a una soluzione acquosa di almeno un catione di metallo bivalente.

7. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 6, in cui il procedimento prevede una ulteriore fase e) di immersione degli elementi solidi arricchiti di ammoniaca in una soluzione acquosa per scaricare ammoniaca adsorbita dagli elementi solidi, ottenendo elementi solidi sostanzialmente privi di ammoniaca.

8. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 7, in cui le fasi b) a d) vengono ripetute almeno due volte, più preferibilmente almeno tre volte, fornendo gli elementi solidi della fase a) o della fase e) fino a quando le acque reflue contengono ammoniaca in una quantità assai inferiore a quella iniziale e gli elementi solidi vengono arricchiti di ammoniaca ogni volta.