IZSAM G.CAPORALE
TERAMO

I risultati della ricerca corrente condotta dall'Istituto Zooprofilattico Sperimentale dell'Abruzzo e del Molise. Anno 2015

Teramo, 15 giugno 2016

Sala Convegni "V. Prencipe"
Centro Internazionale per la Formazione e l'Informazione Veterinaria (CIFIV)

IZSAM G.CAPORALE TERAMO

Utilizzo, ai fini della depurazione delle acque, degli identificativi elettronici (boli ceramici) recuperati da animali da reddito avviati alla macellazione

Progetto di Ricerca Corrente MSRCTE 1112

Responsabile scientifico
Dr. Nicola Ferri

Responsabile dell'esecuzione delle attività progettuali
Dr. Daniele Cargini

Supporto alle attività progettuali
Dr.ssa Federica Di Giacinto

Problema Ambientale:

Da un'analisi dei dati disponibili in Anagrafe Bovina (BDN), e dagli esiti di un questionario somministrato a medici veterinari pubblici in servizio presso gli impianti di macellazione di una regione del centro-sud, si è stimata una quantità di circa **100 tonnellate di** boli ceramici endoruminali, stoccate in luoghi autorizzati dai servizi veterinari competenti (come da indicazione del Ministero della Salute con D.G.S.A.II/1763 del 30/03/2007)

Gli obiettivi di Europa 2020 suggeriscono un'economia di tipo circolare, dove i rifiuti spariscono e il riutilizzo, la riparazione e il riciclaggio diventano la norma.

La creazione di una nuova filiera, che consenta il recupero e riuso di una tipologia particolare di rifiuto prodotto al termine della filiera di macellazione di ruminanti da reddito, risulterebbe di particolare importanza.

Ipotesi di filiera del rifiuto

Ricerca Corrente 2010 MSRCTE 0310

Presa in carico dei dispositivi e trasporto

Responsabile dello smaltimento

Azienda autorizzata

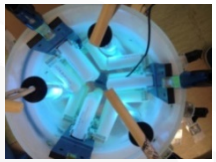
Disattivazione

Comunicazione in BDN dell'avvenuta disattivazione del codice

Recupero del rifiuto

Smaltimento in discarica

Depuratore "CHIMICAL FREE"



Lavoro presentato al Convegno del 2014

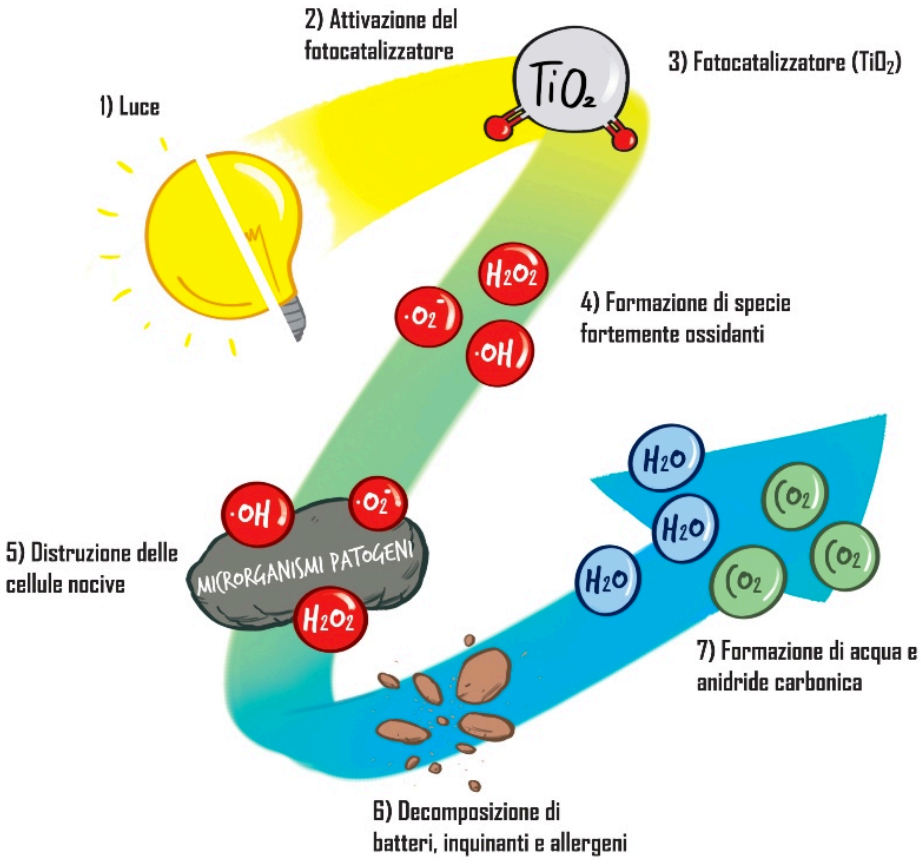
Boli ceramici endoruminali utilizzati come supporto a slurry di biossido di titanio microparticellato ed inseriti strutturalmente all'interno di reattori di trattamento chemical-free di acque reflue.

Obiettivi:

- Evitare la messa in discarica di grandi quantitativi di rifiuti
- Ridurre l'utilizzo dei composti chimici per l'abbattimento delle cariche batteriche nei reflui di depurazione, prima dell'immissione in effluente naturale.

Fotocatalisi con il Biossido di Titanio:

Il biossido di titanio (TiO_2) è un ossido semiconduttore dotato di una elevata reattività, chimicamente attivabile dalla luce solare o artificiale.



La ricerca attuata:

Azioni:

1. Realizzazione pilota da laboratorio
2. Validazione del Light Up
3. Aderenza superficiale del film adeso ai supporti (tecniche di microscopia ottica ed elettronica)
4. Rilascio ione metallico Ti nel mezzo acquoso prelevando campioni di refluo in uscita dall'impianto pilota (sessioni di prova dinamiche a ciclo aperto) ad intervalli prestabiliti

La ricerca attuata:

Variabili:

1. Condizioni statiche e dinamiche del sistema prototipale in sperimentazione
2. Tempo di contatto del refluo con il fotocatalizzatore
3. Estensione dalla superficie trattata con biossido di titanio
4. Curve di abbattimento dei seguenti microrganismi indicatori:
   - *Escherichia coli*
   - Streptococchi/Enterococchi fecali
   - *Clostridium perfringens*
   - Coliformi totali
   - Coliformi fecali
   - Carica batterica a 25 ° C

5 . Caratterizzazione del refluo in ingresso ed in uscita (Parametri chimico fisici, BOD5 e COD)

6. Test di tossicità e accettabilità dell'effluente con *Daphia magna*

Realizzazione dell’impianto pilota da laboratorio

1. disegno tecnico del reattore cilindrico di disinfezione
2. disposizione delle entrate e delle uscite dell’acqua da depurare
3. disegno degli attacchi delle luci ultraviolette (neon UV waterproof)
4. disposizione dei supporti ceramici all’interno del reattore

Il reattore pilota:

- Cilindro in policarbonato da 10 Lt di volume
- Alimentazione dal basso e flusso idraulico ascensionale
- Scarico per “troppo pieno” con 3 slitte in polietilene ad alta densità (HDPE)
- Supporti plastici per inserimento boli endoruminali ceramici rivestiti superficialmente con film TiO_2.

Il pilota è integrabile in un sistema modulare di reattori

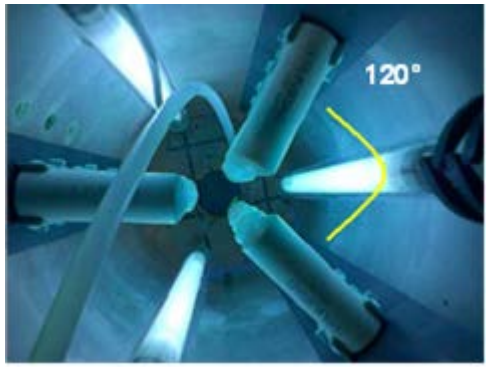
Supporti al biossido di titanio:

- Boli ceramici endoruminali da 70 gr (superficie esterna = 35 cm^2)

Illuminazione:

- N° 3 tubi in quarzo trasparenti con neon UV waterproof (365 nm)
- accensione indipendente 230V e potenza singola pari a 8W, elettronica di controllo e stabilizzazione dell’emissione di luce.

I supporti per i boli endoruminali rivestiti con TiO_2 e le lampade di irraggiamento sono disposti a 120° l'uno dall'altro rispettivamente in modo tale da avere una distribuzione volumetrica il più uniforme possibile all'interno dell'impianto ed una illuminazione il più costante possibile eliminando tutte le zone d'ombra possibili.



L'impianto viene alimentato con pompa dosatrice EMEC a membrana con portata variabile da 0 a 60 l/h (curva di prevalenza considerata a 1 bar).

Caratteristiche del Light Up

Sospensione acquosa di micro aggregati particellari inorganici di biossido di titanio, di dimensioni > 100 nm, con attività fotocatalitiche, composto da

- Acqua demineralizzata (> 80%)
- Microparticelle inorganiche fotocatalitiche (< 5%)
- Alcool isopropilico (< 15 %)

Come funziona?

Le microparticelle inorganiche, attivandosi alla luce, compiono un'attività fotocatalitica producendo un effetto antibatterico (lisi delle membrane cellulari), antiodore e antisporco (degradazione delle molecole organiche)

Validazione attraverso test di laboratorio

1. Aderenza superficiale del film adeso ai supporti (tecniche di microscopia ottica ed elettronica)
2. Rilascio dello ione Titanio in mezzo acquoso
3. Test di tossicità con *D. magna*

Vantaggi nell'uso del Ligth Up:

- chimicamente inerte
- biologicamente inerte
- facile da produrre
- facile da utilizzare
- attivabile per mezzo di radiazione elettromagnetica in un dato range spettrale
- economico

Inoltre, diversamente dai molti gruppi di ricerca mondiali che si stanno occupando di fotocatalisi, NON è nanometrico.

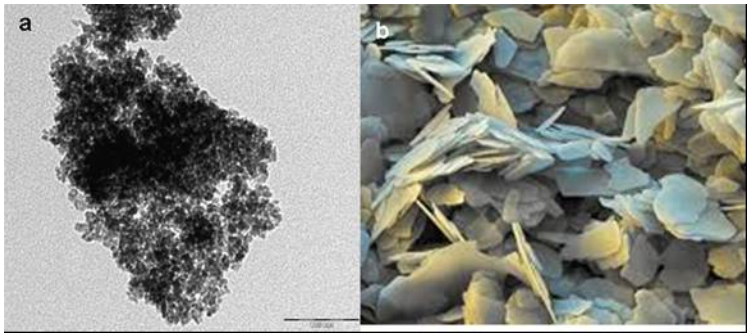
Valutazione dell'aderenza superficiale e rilascio del biossido di titanio in acque

Prove di aderenza superficiale e microanalisi (SEM microscopio elettronico a scansione –EDS spettrometria per dispersione di energia)

La preparazione dei campioni da sottoporre ad analisi al SEM-EDS è semplice e veloce consentendo così di effettuare le analisi rapidamente, quindi analizzare e valutare **"in tempo reale"** le zone di adesione del biossido di titanio e fornire un'esatta mappatura delle superficie.

Le prove di rilascio sono state effettuate tramite ICP- MS (spettrometria di massa a plasma accoppiato induttivamente) su campioni di acqua prelevata dopo stazionamento dei boli ceramici trattati con il biossido di titanio.

Microaggregato



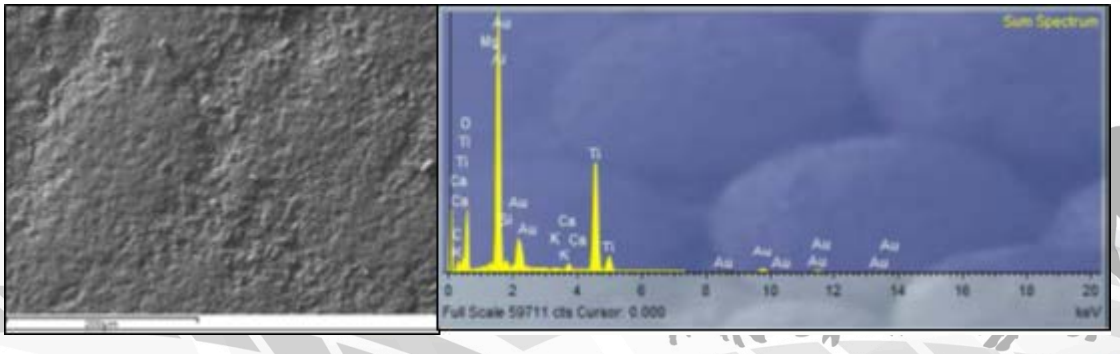
a) Foto al microscopio elettronico a trasmissione (TEM) del prodotto utilizzato
b) Elaborazione 3D della struttura cristallografica con scansione al SEM del prodotto utilizzato

Analisi SEM – EDS:

TiO_2 uniformemente depositato su tutta la superficie del ceramica del bolo endoruminale

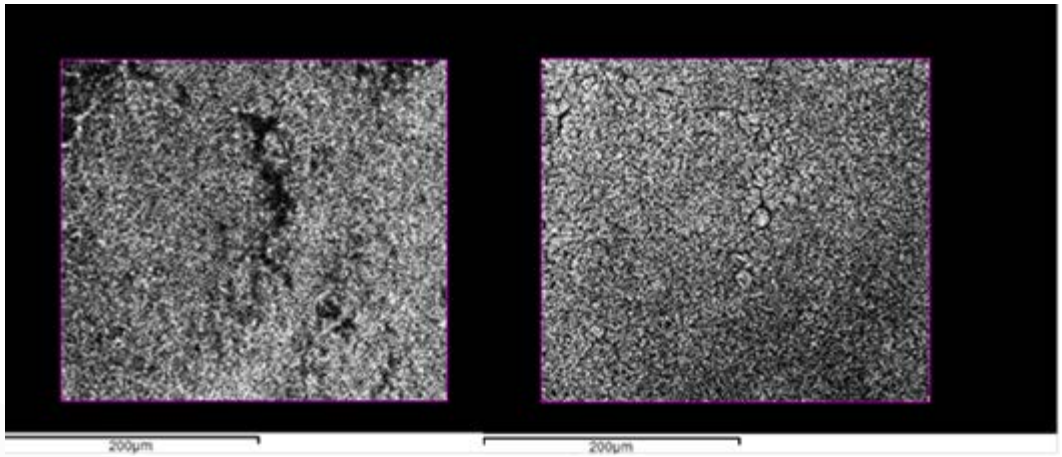
Si evidenzia la prevalenza dei picchi dell'alluminio, in quanto il bolo è costituito da zirconio, allumina ed il titanio che è adeso alla superficie.

a) Immagine SEM porzione ceramica trattata;
b) Spettro EDS relativo alla zona della porzione esaminata



Mappatura degli atomi di alluminio
(immagini ricostruite sulle intensità dei segnali dello ione Ti):

Superficie del bolo completamente ricoperta dal biossido di titanio.

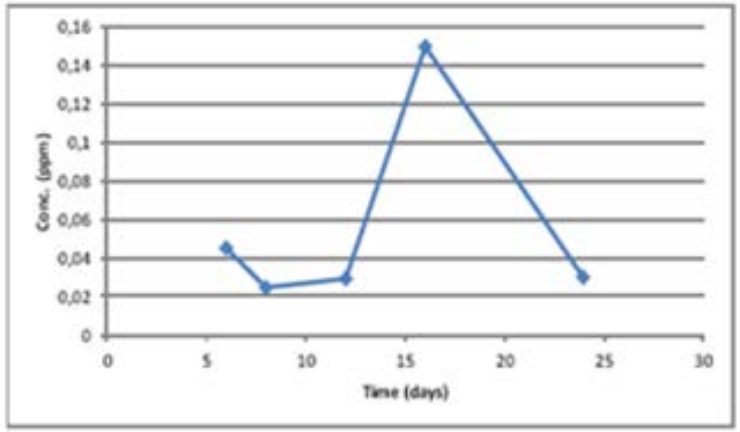


a) Mappatura degli atomi di alluminio sulla porzione di superficie esaminata (bianco massima presenza, nero minima presenza);

b) Mappatura degli atomi di Titanio sulla porzione di superficie esaminata

Prove di rilascio dello ione Ti in acqua ICP- MS (spettrometria di massa a plasma accoppiato induttivamente):

30 ppb di rilascio (più o meno costante nel tempo) fatto salvo un unico punto, corrispondente a 150 ppb, rilevato in un campione prelevato subito dopo l'upgrade del reattore pilota, e dovuto probabilmente a dispersione del rivestimento "fresco".



Tempo (giorni)	Conc. (ppm)
6	0,045
8	0,025
12	0,029
16	0,15
24	0,03

b. tabella valori delle concentrazioni (ppm) di TiO2 in mezzo acqueo riscontrate nel tempo.

a. Andamento del rilascio del TiO2 in mezzo acqueo;

I test di tossicità

EC50

Esposizione degli organismi a diverse concentrazioni del campione → risposta la morte/immobilizzazione del crostaceo d'acqua dolce *Daphnia magna* dopo 24h e 48h di esposizione

0 % di mortalità

Test di valutazione dell'accettabilità dell'effluente

500 ml di effluente di cui deve essere valutata l'accettabilità, utilizzato entro le 24 ore dalla raccolta e conservato alla temperatura di 4° C.
L'assenza di solidi sospesi ha eliminato la fase di filtrazione.
Regolazione della temperatura del campione prima del suo trasferimento nei recipienti per il saggio in termostato a 20±1° C.
→ conta organismi immobili dopo 24h e 48h

100% vitali

UNI EN ISO 6341:2012 " Determinazione dell'inibizione della mobilità della Daphnia magna Straus; Prova di tossicità acuta".
Decreto legislativo 152/2006 e s.m.i.;
"Metodi analitici per le acque" IRSA-CNR, 93-ISSN 0390-6329
test di valutazione dell'accettabilità dell'effluente utilizzando il Metodo B messo a punto dall'APAT – IRSA (Manuali e Linee Guida - Metodi Ecotossicologici – Sezione 8000)

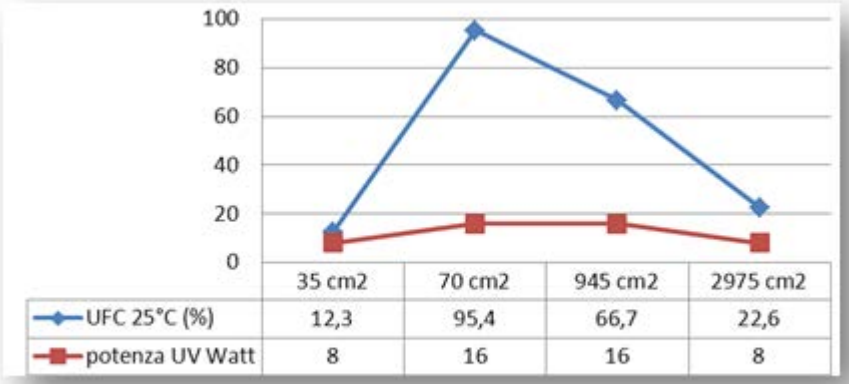
Potere biocida del pilota

Il prototipo è stato testato in condizioni di flusso statico e dinamico, in differenti condizioni di superficie trattata con biossido di titanio e tempi di contatto del refluo con il fotocatalizzatore. Sono stati testati gli abbattimenti di alcuni microrganismi e di cariche microbiche:

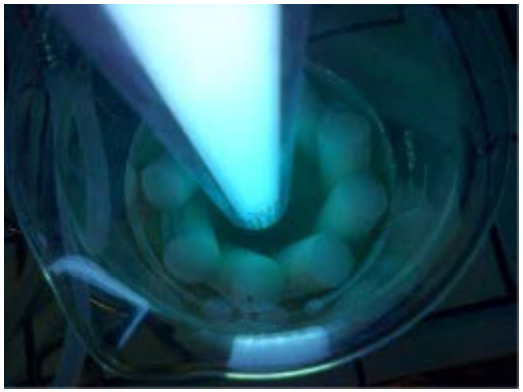
Batterio	Metodologia
Carica totale (Unità Formanti Colonie) a 25°C (CFU/ml)	standard plate count Agar (Allan et al., 2006)
***Escherichia coli* (CFU/ml)**	selective E. Coli, EC, C (Am. Pub. H. Ass. 2012) EC: E. coli ATCC 25922 C: Citrobacter freundii ATCC 8090 Membrane Filtranti APAT CNR IRSA 7030 F Man.29 2003**
Streptococchi ed Enterococchi fecali (CFU/ml)	Membrane Filtranti APAT IRSA-CNR,29:03,7040-Met.C I
***Clostridium perfringens* (CFU/ml)**	Membrane Filtranti APAT CNR IRSA 7060 B Man.29 2003**
Coliformi totali	endo Agar les, EC
Coliformi fecali	m-fecal coliform Agar, EC

Prove pilota in condizioni statiche

Su 34 controlli effettuati in condizioni statiche il 76% è risultato essere favorevole



	35 cm2	70 cm2	945 cm2	2975 cm2
UFC 25°C (%)	12,3	95,4	66,7	22,6
potenza UV Watt	8	16	16	8



Abbattimento medio percentuale della carica batterica totale a 25° C (cfu/ml) in condizioni statiche e superfici trattate pari a 35-70-945 -2975 cm2 con 8 e 16 W di luce UV

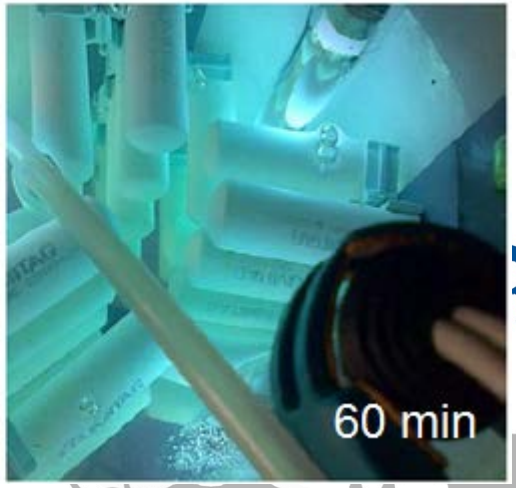
E' da notare che l'aumento della superficie di contatto non è determinante per l'abbattimento delle cariche batteriche, ma necessaria per un trattamento in scale up industriale.

Riduzione ed effetto della torbidità

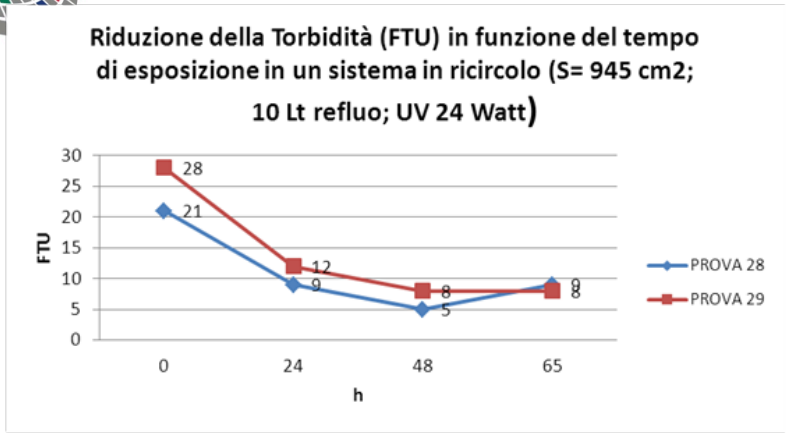
L'efficacia del sistema risulta inversamente proporzionale alla torbidità del mezzo, in quanto il materiale in sospensione diminuisce l'effetto scattering, inteso come radiazione "utile" necessaria ad eccitare le microparticelle di TiO_2).

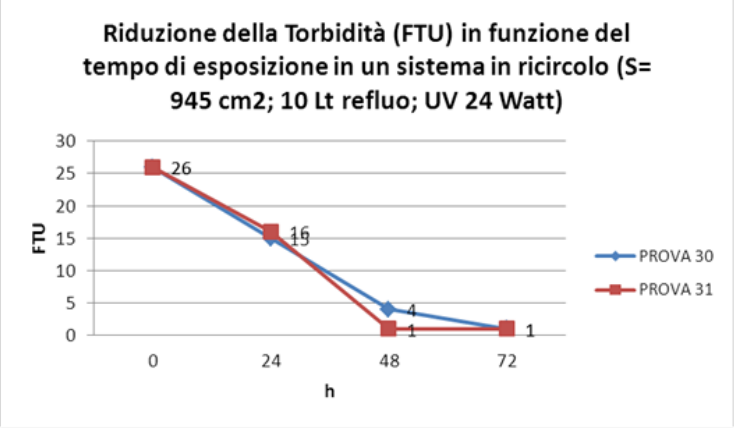
Il sistema è efficiente per valori di torbidità fino a 40 FTU circa, oltre non si ottiene un effetto biocida apprezzabile.

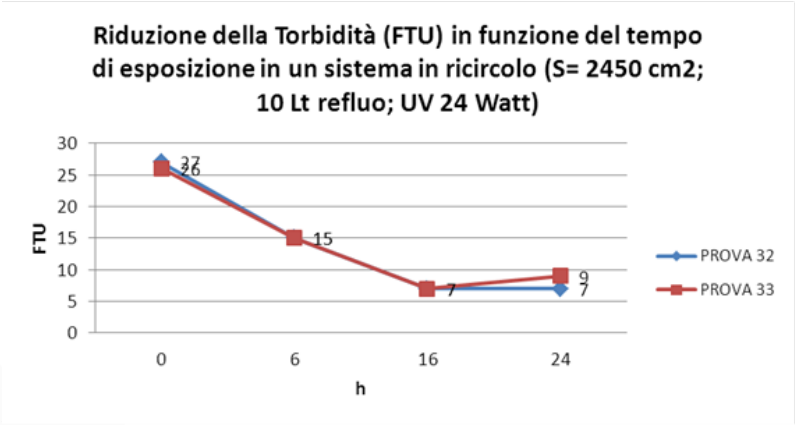
Torbidità di non-lavoro

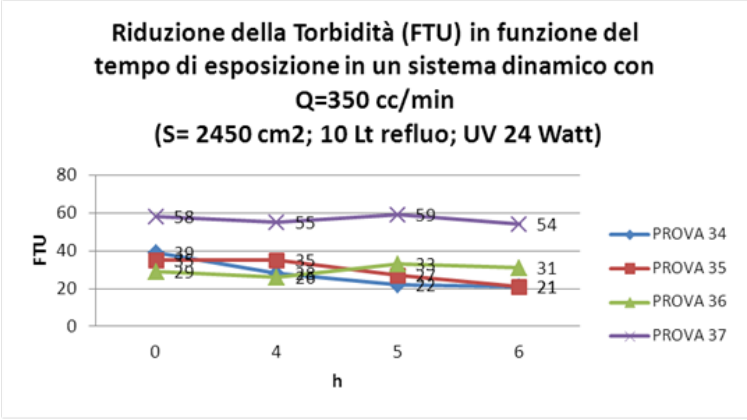


Torbidità durante il processo







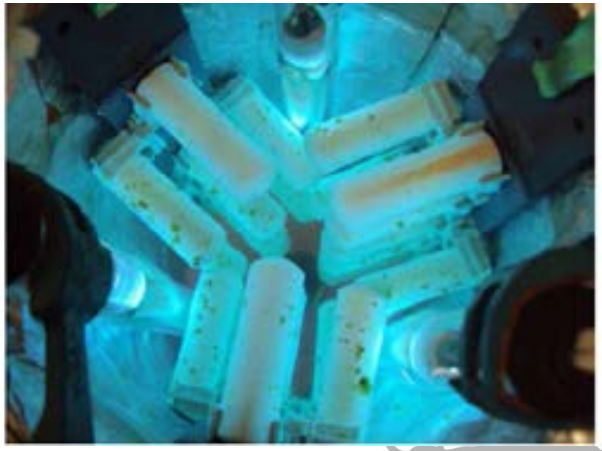


L'andamento negativo dei valori di FTU nel corso del tempo evidenzia un «controllo» dei livelli di torbidità che in un sistema aperto rappresenta un'indicazione di funzionamento del prototipo.

Effetto bagnasciuga

Interruzioni di eluizione con svuotamento del reattore pilota possono portare alla formazione di micro-alghe superficiali sui supporti rivestiti in TiO_2 a causa:

- della mancanza del mezzo di trasferimento (acqua) dei radicali ossidanti
- dei depositi di micronutrienti (N, P, C e oligoelementi in tracce).



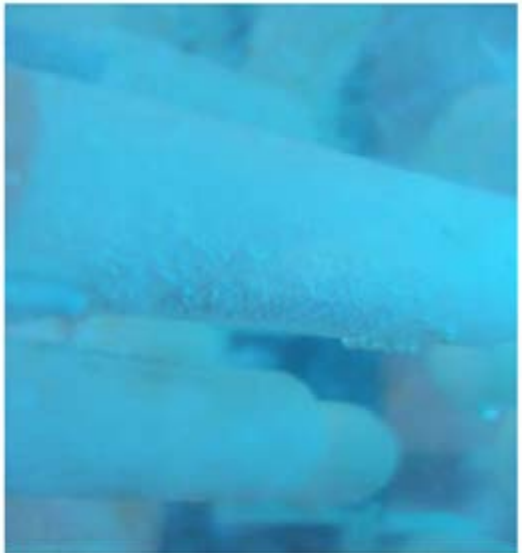
Fouling superficiale e sviluppo microalghe

Effetto della temperatura

Si è osservato una calo drastico del rendimento di abbattimento della carica batterica per temperature del refluo maggiori di 18°C.

Tuttavia si tratta di un'osservazione sperimentale riferita ad un volume di 10 litri con una densità di potenza radiante pari a 2,4 W/l (riscaldamento dell'acqua da parte delle lampade a neon)

Per temperature fino a 15°C il problema non si presenta in modo macroscopico



Formazione di microbolle da riscaldamento

	Superficie di contatto (cm^2)	Tempo di contatto	Abbattimento % medio
Escherichia coli	2975	60 min	22,5
	2975	120 min	28
	2975	180 min → 24 h	Crescita batterica
Strepto ed Enterococchi fecali	2975	60 min	10
	2975	120 min	60
	2975	24 h	90,9
C. perfringens	2975	60 min	52,3
	2975	120 min	50
	2975	180 min	63
	2975	24 h	96,8

Il sistema risente dell'aumento del tempo di contatto nel medio tempo ed è influenzato da un aumento della temperatura dell'acqua dovuto alla sovraesposizione alla luce, mostrando aumenti nelle cariche batteriche all'interno del refluo. La situazione cambia rispetto a *C. perfringens*, che non risente di questo effetto.

Prove pilota in condizioni dinamiche

Su 126 controlli effettuati in condizioni dinamiche il 76% è risultato favorevole.

- Trattamento in continuo a diverse portate idrodinamiche
- Aumento della superficie trattata con biossido di titanio
- Diminuzione del tempo di contatto del refluo con il foto-catalizzatore
- Uguale potenza delle lampade UV a 365 nm (24 W)

	Superficie di contatto (cm^2)	Tempo di contatto	Abbattimento % medio
Escherichia coli	525	30 min	< 5%
	945	30 min	75
Coliformi totali	525	30 min	< 5%
	945	30 min	97
Coliformi fecali	525	30 min	8
	945	30 min	83
Carica batterica a 25°C	525	30 min	25
	945	30 min	93

Simulazione piccola scala (modulare):

Il test del pilota PCF in condizioni di simulazione di un impianto di depurazione in piccola scala, con tempi di trattamento variabili di 10-20-30 minuti ed una superficie di contatto con TiO_2 massima per le dimensioni del pilota (3540 cm^2), ha fatto registrare abbattimenti minimi per *E. coli* (5%) e Streptococchi ed Enterococchi fecali (15%). La situazione risulta differente per quanto riguarda *C. perfringens*, che ha fatto registrare un abbattimento pari al 62% rispetto alla carica iniziale (≈1 log).

Le performance migliori sono state ottenute con un tempo di contatto di 30 minuti ed il massimo di superficie trattata con biossido di titanio → abbattimenti delle cariche batteriche di oltre due logaritmi rispetto alla carica in entrata.

Parametri chimico - fisici

I valori registrati dei parametri chimico-fisici del refluo in entrata sono risultati sempre al di sotto dei limiti di legge.
Il trattamento non ha evidenziato alcun effetto su questi parametri.

Il rapporto COD/BOD_5 diminuisce dopo la depurazione chemical – free, suggerendo una maggiore biodisponibilità di materiale organico biodegradabile.

Parametro
Fosforo Ortofosfato
Azoto Ammoniacale
Azoto Nitrico
Azoto Nitroso
Fosforo Totale
pH
BOD_5
COD

Conclusioni

- **Mancata messa in discarica** di boli endoruminali riutilizzati come supporti all'interno del sistema di disinfezione delle acque reflue con UV-TiO_2 .
- **Capacità biocida** rispetto ai microrganismi target.
- **Risparmio immissione chemicals** in acqua reflua. In un impianto di potenzialità pari a 7000 abitanti equivalenti (Medio impianto),equivale ad una mancata immissione di ipoclorito di sodio pari a circa 290 kg/giorno.
- **Riduzione di clorammine e alometani** immesse nel corpo idrico recettore come effetto collaterale della disinfezione chimica basata su sistemi a base di cloroderivati, stimata a circa 130 kg/anno.

Conclusioni

- Costi di trattamento €/mc e termini di **risparmio** che, considerando la potenzialità dell'impianto in oggetto, il trattamento alternativo potrebbe permettere di conseguire un risparmio economico pari a circa 10.500 €/anno (ipotizzato costo ipoclorito di sodio pari a 220 euro/tonn).
- **Riduzione di BOD** (Biological Oxygen Demand) nel corpo idrico recettore nei sistemi di disinfezione con acido peracetico. L'acido peracetico infatti si riduce ad acido acetico, il quale fornisce substrato carbonioso rapidamente biodegradabile che consuma l'ossigeno disciolto naturalmente nel corpo idrico recettore, andando a penalizzare gli equilibri bio-chimici dell' habitat.

Conclusioni

Il sistema ha dunque una grande potenzialità di sviluppo.

L'utilizzo dei boli ceramici ha avuto lo scopo di puntare l'attenzione sulla possibilità e la necessità di realizzare una **second life** per questi dispositivi elettronici che una volta recuperati dalle carcasse animali macellate diventano rifiuti.

L'internalizzazione dei dispositivi ceramici endoruminali all'interno del pilota potrebbe essere utile in piccoli sistemi di disinfezione ad uso zootecnico, di riutilizzo delle acque piovane per irrigazione o in piccoli nuclei urbani non dotati dei sistemi di depurazione tradizionali.

IZSAM G.CAPORALE
TERAMO

GRAZIE PER L'ATTENZIONE!