

# DISINFEZIONE DI EFFLUENTI SECONDARI CON ACIDO PERACETICO: UNA VALUTAZIONE COMPLESSIVA DI EFFICACIA

Manuela Antonelli<sup>1,\*</sup>, Andrea Turolla<sup>1</sup>, Valeria Mezzanotte<sup>2</sup>, Costantino Nurizzo<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Politecnico di Milano, Dipartimento di Ingegneria Civile e Ambientale (DICA), Sezione Ambientale, Milano.

<sup>2</sup> Università degli Studi di Milano Bicocca, DISAT, Milano.

**Sommario** – La disinfezione con acido peracetico (PAA) rappresenta un'alternativa all'utilizzo di composti cloro-derivati che sta recentemente riscuotendo successo crescente. Questo articolo è la sintesi di un lavoro di ricerca svolto nel corso di diversi anni e finalizzato ad una valutazione complessiva delle prestazioni del PAA per la disinfezione di effluenti secondari, condotto a scala di laboratorio e pilota utilizzando l'effluente di un impianto di depurazione. Nella fattispecie, nell'ottica del rispetto di standard per lo scarico in corpo idrico superficiale e per il riuso agricolo, il processo di disinfezione è stato studiato rispetto a due organismi target (*Escherichia coli* e *coliformi fecali*) con diverse finalità: (1) determinare il decadimento del PAA e le cinetiche di decadimento in funzione delle condizioni operative; (2) valutare l'applicabilità del PAA come disinfettante; (3) studiare l'efficienza di disinfezione sul lungo periodo; (4) investigare l'ecotossicità dell'effluente disinfettato su alcuni organismi indicatori (*Vibrio fischeri*, *Daphnia magna*, *Selenastrum capricornutum*); (5) comparare l'acido peracetico con alcuni disinfettanti convenzionali (ipoclorito di sodio, radiazione UV). Nel corso della sperimentazione condotta, la disinfezione con PAA ha permesso il rispetto della normativa italiana sul riuso agricolo (10 UFC/100 mL per *E. coli*) e si è rivelato competitivo con gli altri disinfettanti. Inoltre, non si sono osservati fenomeni di ricrescita batterica in seguito alla disinfezione con PAA per i tempi necessari al riuso agricolo della risorsa idrica, ovverosia fino a 29 h dopo il trattamento, anche a concentrazioni trascurabili di disinfettante residuo. Infine, si è osservato che l'ecotossicità del PAA sull'ambiente acquatico è determinata dal disinfettante residuo in acqua, piuttosto che dall'alterazione chimica della matrice acquosa e dalla generazione di sottoprodotti.

**Parole chiave:** acido peracetico, acque di scarico, disinfezione, ecotossicità, riuso agricolo.

## A COMPREHENSIVE ASSESSMENT OF THE PERFORMANCE OF PERACETIC ACID DISINFECTION FOR WASTEWATER RECLAMATION

**Abstract** – Peracetic acid (PAA) is an alternative to chlorine-based disinfectants that is emerging recently. This paper is the review of a previous research work that has been carried out over several years and that was aimed at a comprehensive performance assessment on PAA as a disinfectant for secondary effluent. The process was studied at bench and pilot scale using the effluent of a wastewater treatment plant. In detail, in the view of complying with standards on discharge

in surface water and agricultural reuse, two target microorganisms, namely *Escherichia coli* and faecal coliform bacteria, were selected for: (1) determining PAA decay and decay kinetics as a function of operating conditions; (2) evaluating PAA suitability as a disinfectant; (3) assessing long-term disinfection efficiency; (4) investigating disinfected effluent biological toxicity on some aquatic indicator organisms (*Vibrio fischeri*, *Daphnia magna* and *Selenastrum capricornutum*); (5) comparing PAA with conventional disinfectants (sodium hypochlorite, UV irradiation). Experimental results pointed out that PAA disinfection was capable of complying with Italian regulation on reuse (10 CFU/100 mL for *E. coli*) and that it was competitive with benchmarks. Moreover, no regrowth phenomena were observed, as long as needed for agricultural reuse of the effluent (29 h after disinfection), even at negligible concentrations of residual disinfectant. Finally, the toxic effect of PAA on the aquatic environment was due to the residual disinfectant in the water, rather than to chemical modification of the effluent and to the generation of by-products.

**Keywords:** agricultural reuse, disinfection, ecotoxicity, peracetic acid, wastewater.

Ricevuto il 7-7-2015. Correzioni richieste il 13-10-2015. Accettazione il 26-10-2015.

## 1. INTRODUZIONE

L'utilizzo di disinfettanti cloro-derivati è stato fortemente limitato in Italia a partire dalla fine degli anni '90 per i rischi connessi alla formazione di sottoprodotti di disinfezione (Disinfection By-Products, DBPs) in seguito all'introduzione di normative molto stringenti. Ad esempio, rispetto al riuso delle acque reflue si è stabilita una concentrazione massima di trialometani totali (TTHMs) ammissibile pari a 0,03 mg/L, escludendo praticamente l'utilizzo dei cloro-derivati come disinfettanti principali e favorendo quindi l'implementazione di soluzioni alternative, tendenza osservata in numerosi altri paesi, tra cui gli USA, tra i primi a scoprire la formazione di sottoprodotti di clorazione (Bellar et al., 1974). Tra le alternative di disinfezione di maggior interesse vi è l'acido peracetico (PAA), perossiacido organico caratterizzato da un ampio spettro d'azione nei confronti di microorganismi senza evidenza di formazione di DBPs per dosaggi ridotti (< 5-10 mg/L) (Nurizzo et al., 2005; Cre-

\* Per contatti: Piazza L. da Vinci 32, 20133 – Milano.  
Tel. 02.23996407, e-mail: manuela.antonelli@polimi.it.

belli et al., 2005). Uno dei principali vantaggi associati alla disinfezione con PAA, che ne ha favorito la diffusione in Italia rispetto ad altre tecnologie competitive, come la disinfezione con radiazione UV, è la possibilità di sfruttare gli stessi bacini già utilizzati per la clorazione, senza necessità di onerosi interventi strutturali per la conversione della sezione di disinfezione esistente negli impianti di depurazione.

Nonostante l'azione battericida del PAA sia stata riportata in diverse pubblicazioni nell'ultimo decennio (*inter alia*: Kitis, 2004; Koivunen et Heinonen-Tanski, 2005), molti aspetti del processo non sono ancora pienamente noti. Tra questi vi sono le cinetiche di decadimento e di disinfezione, il possibile verificarsi di fenomeni di ricrescita batterica dovuti alla presenza di acido acetico negli effluenti disinfettati e gli effetti ecotossicologici diretti e indiretti sull'ecosistema acquatico. Questi aspetti sono di fondamentale importanza per valutare l'effettiva applicabilità del PAA come disinfettante anche quando sia richiesta un'elevata qualità dell'effluente trattato, come nel caso del riuso in agricoltura, per cui la normativa italiana impone il rispetto di limiti stringenti sulle caratteristiche microbiologiche degli effluenti (10 CFU/100 mL per *E. coli* al punto d'utilizzo).

Questo articolo riassume i risultati di un ampio lavoro di ricerca, svolto durante gli ultimi 10 anni circa e tuttora in corso, e finalizzato ad una valutazione complessiva delle prestazioni del PAA per la disinfezione di effluenti secondari, condotto a scala di laboratorio e pilota utilizzando l'effluente di un impianto di depurazione. Gli obiettivi specifici del lavoro di ricerca sono stati i seguenti:

- determinazione delle cinetiche di disinfezione e di decadimento del PAA in funzione dei parametri operativi (concentrazione attiva, tempo di contatto, condizioni di miscelazione);
- valutazione dell'adeguatezza del PAA come disinfettante in termini di efficienza di abbattimento dei microrganismi indicatori, sia per scarico in corpi idrici superficiali che per riuso agricolo;
- valutazione dell'efficienza di disinfezione a lungo termine, per la quantificazione di eventuali fenomeni di ricrescita batterica;
- studio dell'ecotossicità diretta ed indiretta dell'effluente disinfettato mediante la valutazione degli effetti su alcuni organismi rappresentativi di vari livelli della catena trofica dell'ecosistema acquatico (*Vibrio fischeri*, *Daphnia magna*, *Selenastrum capricornutum*);

- confronto prestazionale tra PAA e altri disinfettanti convenzionali (ipoclorito di sodio, radiazione UV) in termini di abbattimento dei microrganismi indicatori.

## 2. MATERIALI E METODI

Le prove sono state condotte a scala di laboratorio e pilota utilizzando l'effluente secondario di un impianto di depurazione nell'area metropolitana di Milano, il cui schema di trattamento è costituito da trattamenti preliminari, sedimentazione primaria, pre-denitrificazione/nitrificazione e sedimentazione finale. L'effluente è stato preliminarmente filtrato a scala pilota (filtrazione rapida su letto di sabbia con  $D_{10}$  di 1 mm e velocità di filtrazione di 10,6 m/h).

Con l'obiettivo di valutare, a scala di laboratorio, il decadimento del disinfettante sia nell'acqua di rete che nell'effluente secondario sono state utilizzate differenti dosi di PAA (D, da 2 a 15 mg/L) e tempi di contatto (HRT, Hydraulic Retention Time, da 6 a 54 minuti). Le stesse dosi e gli stessi tempi di contatto sono stati mantenuti per le prove di disinfezione sull'effluente secondario a scala di laboratorio, adottando *E. coli* e coliformi fecali come microrganismi indicatori. Le prove sono state realizzate in un reattore batch completamente miscelato (5 L) a temperatura ambiente (20-22°C) e sono state ripetute un minimo di 5 volte per ogni combinazione di D e HRT (Rossi et al., 2007). Per meglio comprendere i meccanismi di azione del PAA è stata analizzata la carica batterica eterotrofa totale mesofila (Total Heterotrophic Bacteria, THB) mediante citometria, utilizzando due marcatori (Sybr Green I, SG, e Ioduro di Propidio, PI): il dettaglio delle procedure sperimentali è riportato in Mezzanotte et al. (2007). Per le prove di ricrescita batterica, dopo la fase di disinfezione, i campioni sono stati mantenuti per 3 differenti tempi di ricrescita (5, 24, 29 h) in condizioni statiche e a temperatura ambiente (20-22°C), monitorando al termine di tali tempi la presenza di *E. coli* e coliformi fecali. Per il tempo di ricrescita pari a 5 h, sono state valutate condizioni di ricrescita "potenziale" (decomponendo il PAA residuo tramite aggiunta di tiosolfato di sodio 0,1 N) e "reale" (senza decomposizione del PAA residuo). Le prove sono state ripetute dalle 4 alle 8 volte per ogni combinazione di D, HRT e tempo di ricrescita. Informazioni più dettagliate sono riportate in Antonelli et al. (2006).

Le prove di disinfezione per la valutazione dell'ecotossicità tramite microbiotest sono state realizzate a scala di laboratorio in un reattore batch completamente miscelato (1 L) a temperatura ambiente (20-22°C), in cui la dose di PAA e il tempo di contatto sono stati fissati rispettivamente a 2 mg/L e 1 h. I saggi biologici sono stati effettuati prima e dopo la fase di disinfezione, sia decomponendo che non decomponendo il PAA residuo, utilizzando Microtox per le valutazioni relative a *Vibrio fischeri* e kit disponibili commercialmente (Ecotox LDS, Italy) per le valutazioni su *Daphnia magna* e *Selenastrum Capricornutum*. Le procedure sperimentali sono descritte in dettaglio in Antonelli et al. (2009).

Le prove a scala pilota sono state svolte in due vasche a setti disposte in serie (4,5 m<sup>3</sup>/h), ciascuna costituita da 5 canali a pelo libero di lunghezza pari a 4,5 m, larghezza 30 cm e battente idraulico 35 cm, adottando diverse dosi di PAA (da 2 a 25 mg/L) e tempi di contatto (da 6 a 54 min), ed utilizzando *E. coli* e coliformi fecali come microrganismi indicatori. Le prove sono state effettuate variando la modalità di immissione del PAA in vasca: sia dosandolo direttamente all'ingresso della prima vasca, senza alcuna miscelazione preliminare, sia in una sezione di miscelazione rapida a monte della prima vasca di contatto. Il comportamento idrodinamico delle due vasche di contatto in serie è stato valutato tramite prove di traccianti svolte con cloruro di sodio. In questo modo sono state determinate le condizioni operative in grado di approssimare al meglio un flusso a pistone ideale.

Le prove con ipoclorito di sodio (NaClO, dosi da 0,5 a 7,5 mg/L e tempi di contatto da 6 a 54 min) sono state condotte nello stesso impianto pilota, mentre per la disinfezione con radiazione UV (dosi da 2 a 90 mJ/cm<sup>2</sup>) è stato utilizzato un reattore pilota dotato di 6 lampade a bassa pressione a vapori di mercurio. Maggiori dettagli sono riportati in Mezzanotte et al. (2007) e Antonelli et al. (2008).

Il numero di *E. coli* e coliformi fecali è stato determinato tramite tecniche standard di conta batterica su piastra, basate su una procedura di filtrazione su membrana (APHA, 1998). Le caratteristiche chimico-fisiche dei reflui, ovverosia pH, torbidità, TSS, TOC, COD, assorbanza UV a 254 nm e concentrazione residua di disinfettante, sono state analizzate prima e dopo il trattamento secondo le metodiche ufficiali (APHA/AWWA/WEF, 2012).

### 3. RISULTATI E DISCUSSIONE

#### 3.1. Decadimento del PAA

Differentemente da quanto avviene per l'ipoclorito di sodio, si è osservata sperimentalmente una diminuzione della concentrazione di PAA nel tempo anche in acqua di rete, con riduzioni del 25-30% circa dopo 1 h di contatto. Il decadimento del PAA appare quindi indipendente dalla richiesta ossidativa tipica di effluenti secondari ed è probabilmente ascrivibile sia a fenomeni di idrolisi che alla presenza di composti promotori, come alcune specie metalliche, tra cui Fe<sup>2+</sup> e Mn<sup>2+</sup>, come già discusso in Yuan et al., (1997). I risultati sperimentali ottenuti sono ben descritti da una cinetica di 1° ordine per l'acqua di rete (n=63, R<sup>2</sup>=0,983, k=0,007 min<sup>-1</sup>, p-value(k)<1E-25), e del 1° ordine modificata con un termine di consumo ossidativo iniziale per l'effluente secondario, secondo la relazione proposta da Haas e Finch (2001):

$$C_t = (C_0 - D_{ox})e^{-kt} \quad (1)$$

in cui C<sub>0</sub> e C<sub>t</sub> rappresentano la concentrazione (espressa in mg/L) di disinfettante iniziale e residua al tempo t (espresso in minuti, corrispondente a HRT), D<sub>ox</sub> è il consumo ossidativo iniziale (espresso in mg/L) di disinfettante e k è la costante cinetica di decadimento (in min<sup>-1</sup>).

Dalla regressione dei dati sperimentali (n=262, R<sup>2</sup>=0,980) relativi all'effluente secondario si sono ottenute le seguenti stime: D<sub>ox</sub>=0,415 mg/L con p-value(D<sub>ox</sub>)<3,4E-12, k=0,007 min<sup>-1</sup> con p-value(k)<3,4E-12. Le elaborazioni hanno quindi evidenziato valori analoghi della costante cinetica k per l'acqua di rete e per l'effluente secondario, confermando che il decadimento del PAA nel tempo non è dovuto alla presenza di composti organici ossidabili, che determina invece solo la traslazione della curva della concentrazione del PAA nel tempo di una quantità direttamente proporzionale al consumo ossidativo D<sub>ox</sub>. Di conseguenza, nella progettazione di una fase di disinfezione con PAA è necessario tenere in considerazione sia il decadimento che il consumo ossidativo, così da individuare la dose ottimale di disinfettante.

#### 3.2. Meccanismo di azione del PAA

Per meglio comprendere i meccanismi di azione del PAA si è utilizzata come indicatore la carica

batterica eterotrofa totale mesofila (Total Heterotrophic Bacteria, THB), che permette un'analisi non solo mediante metodi tradizionali di conta in piastra, ma anche mediante citometria. In particolare, i due marcatori utilizzati sono in grado di creare specifici legami con il DNA batterico, ma con differenti capacità di penetrazione attraverso la membrana cellulare: SG può penetrare sia nelle cellule inalterate che in quelle morte, mentre PI è in grado di penetrare solamente attraverso cellule con membrana alterata, che possono essere semplicemente danneggiate o definitivamente morte (Barbesti et al., 2000). Di conseguenza, questa tecnica analitica consente di valutare il danno effettivo provocato dal PAA sulle cellule batteriche, tenendo anche conto che così operando si possono osservare tutte le cellule batteriche presenti nel campione e non solo quelle capaci di crescere in piastra che rappresentano meno del 5% del totale (Lepeuple et al., 2004). Questo tipo di analisi ha permesso di concludere che il PAA determina la lisi cellulare, così come già osservato per NaClO.

### 3.3. Efficacia del PAA e rispetto dei limiti normativi

Per quanto riguarda l'efficienza di rimozione di *E. coli* e coliformi fecali, sono stati ottenuti valori di abbattimento logaritmici variabili nell'intervallo 1-5, in funzione della carica iniziale, della concentrazione residua di PAA e del tempo di contatto. In Tabella 1 sono riportate le cariche attese di *E. coli* dopo disinfezione per diverse combinazioni di dose iniziale di PAA e tempo di contatto: la carica attesa di *E. coli* è stata stimata a partire dai valori di sopravvivenza logaritmica  $\log(N/N_0)$ , calcolati come media dei valori speri-

mentali osservati suddividendo i dati in base a due valori iniziali di carica batterica nell'effluente (alta carica:  $50 \cdot 10^3$  UFC/100 mL, bassa carica:  $10 \cdot 10^3$  UFC/100 mL), per ogni tempo di contatto e dose di PAA. Tali valori iniziali di carica di *E. coli* sono stati scelti per il raggruppamento dei dati sperimentali ai fini delle successive elaborazioni con la finalità di tenere conto anche della situazione tipica dell'area urbana milanese, in cui gli effluenti sono particolarmente diluiti. Ai fini del rispetto del limite per lo scarico in corpo idrico superficiale ( $5000$  UFC/100 mL per *E. coli*), è necessario un tempo di contatto maggiore di 18 minuti utilizzando una dose di PAA di 1 o 2 mg/L. Nel caso di utilizzo di dosi più elevate, sono sufficienti tempi di contatto inferiori, dell'ordine dei 6 minuti. Il rispetto del limite più stringente relativo al riuso agricolo ( $10$  UFC/100 mL per *E. coli*) richiede invece dosi di PAA maggiori di 5 mg/L e tempi di contatto più lunghi. È bene rilevare che i valori di dose e tempo di contatto indicati sono ampiamente cautelativi, poiché permettono di rispettare i limiti nel 100% dei casi, dal momento che i dati risultati superiori al limite sono stati eliminati, nonostante alcuni di essi potessero essere accettati considerando la variabilità che caratterizza tipicamente le analisi microbiologiche. Infine, va sottolineato come le dosi di PAA e i tempi di contatto sopra evidenziati siano confrontabili con quelli caratteristici della disinfezione con ipoclorito di sodio, come riportato da Mezzanotte et al. (2007), avendo osservato riduzioni di 4-log per *E. coli* con dosi comprese tra 5 e 10 mg/L e tempi di contatto tra 35 e 50 minuti. Infine, si nota che quando la concentrazione media iniziale di *E. coli* passa da  $50 \cdot 10^3$  a circa  $10 \cdot 10^3$  CFU/100 mL sono richieste condizioni meno rigide.

Tabella 1 – Carica stimata di *E. coli* (UFC/100 mL) dopo disinfezione per diverse combinazioni di dose iniziale di PAA e tempo di contatto, partendo da due differenti valori iniziali di *E. coli*

HRT (min)	Dose iniziale di PAA (mg/L)				
	1	2	5	10	15
0	50.000 (10.000)	50.000 (10.000)	50.000 (10.000)	50.000 (10.000)	50.000 (10.000)
6	16.000 (4.000)	16.500 (2.700)	300 (230)	130 (50)	90 (27)
12	8.000 (1.600)	5.150 (830)	85 (42)	90 (20)	34 (12)
18	2.000 (1.000)	1.600 (780)	60 (35)	36 (18)	14 (5)
36	700 (500)	500 (220)	31 (18)	12 (7)	4 (4)
42	210 (320)	320 (130)	14 (7)	6 (5)	3 (3)
54	155 (160)	180 (110)	6 (3)	3 (3)	2 (2)



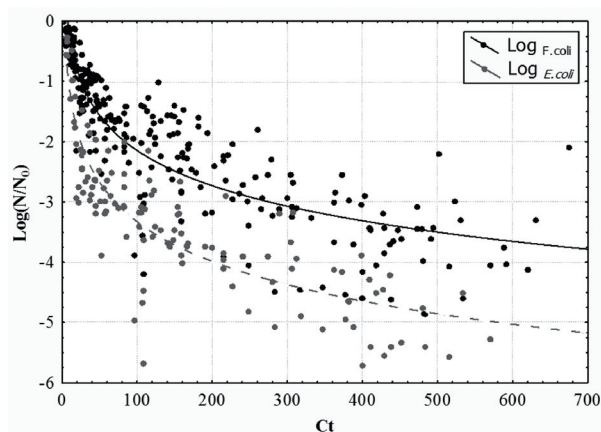


Figura 1 – Approccio Ct per disinfezione con PAA di *E. coli* e coliformi fecali

### 3.4. Modelli di disinfezione applicabili

In Figura 1 sono riportati gli abbattimenti di *E. coli* e coliformi fecali in funzione del prodotto tra la concentrazione residua di PAA e il tempo di contatto, definito approccio Ct, solitamente utilizzato per valutare l'efficacia del processo di disinfezione con ipoclorito di sodio: si può notare l'elevata dispersione dei dati che suggerisce come tale criterio non sia adatto a descrivere l'efficienza di disinfezione del PAA in funzione dei due parametri operativi. Questa dispersione di dati è probabilmente da associare all'utilizzo improprio della concentrazione di PAA residuo come parametro di processo, dal momento che tale concentrazione non rimane costante durante il tempo di contatto del processo di disinfezione, garantendo una disponibilità costante di principio attivo disinfettante, per effetto della decomposizione del PAA, al contrario di quanto accade per NaClO. Sono stati pertanto valutati differenti modelli cinetici (Tabella 2).

I modelli di Selleck e Chick-Watson non descrivono in modo soddisfacente l'inattivazione dei microorganismi ( $R^2 < 0,4$ ), confermando l'inadeguatezza dei classici modelli cinetici di disinfezione nell'interpretare i dati sperimentali quando il decadimento del disinfettante nel tempo è significativo. Infatti, nessuno dei modelli d'inattivazione riportati in Tabella 2 considera il consu-

mo ossidativo di disinfettante o il suo decadimento, ad eccezione del modello S, proposto specificatamente per la disinfezione con PAA da Profaizer (1998). Il modello di Hom sembra essere il più adeguato, per quanto la scelta della concentrazione da utilizzare per l'interpolazione dei dati risulta problematica, dal momento che la combinazione del modello di Hom con una cinetica di decadimento del primo ordine è possibile, ma può essere risolta soltanto numericamente. Una possibile soluzione a questa limitazione è stata trovata nell'introduzione, come variabile indipendente del modello di disinfezione, della concentrazione media di PAA nel tempo di contatto, calcolata come media tra la dose di PAA applicata (D) e la concentrazione residua al tempo t. Questa procedura ha il vantaggio di richiedere solamente la conoscenza della concentrazione di disinfettante residuo, senza necessità di conoscere i parametri della cinetica di decadimento. Maggiori dettagli sull'elaborazione dei dati sono riportati in Rossi et al. (2007).

La cinetica di inattivazione di *E. coli* e coliformi fecali può essere modellizzata adeguatamente sia con il modello di Hom (Figura 2) che con il modello S: per il primo si sono ottenuti valori di  $R^2$  di 0,88 e 0,9 per *E. coli* e coliformi fecali, rispettivamente, mentre per il secondo di 0,86 e 0,92. Si osserva in Figura 2 un comportamento peculiare per dosi e tempi di contatto bassi, soprattutto per *E. coli*, che evidenzia un ritardo iniziale nell'azione disinfettante del PAA. Infatti, con dosi più elevate, l'inattivazione cresce rapidamente nelle prime fasi del processo e successivamente segue un andamento asintotico; per dosi contenute, invece, l'andamento dell'inattivazione sembra dipendere maggiormente dal tempo di contatto. Questo comportamento può essere dovuto ad una resistenza iniziale alla diffusione del PAA attraverso la membrana cellulare, che rallenta gli effetti di inattivazione nelle prime fasi del processo a basse concentrazioni di disinfettante, mentre è trascurabile a dosi di PAA maggiori, come proposto da Rossi et al. (2007). Questo comportamento si traduce in un andamento detto "di ritardo iniziale" (shoulder), che non è considerato dal

Tabella 2 – Modelli di disinfezione

Selleck et al. (1978)	Chick-Watson (1908)	Hom (1972)	S-model (Profaizer, 1998)
$\frac{N}{N_0} = \left(\frac{C \cdot t}{b}\right)^{-d}$	$\log \frac{N}{N_0} = -L_s \cdot C^n \cdot t$	$\log \frac{N}{N_0} = -k \cdot C^n \cdot t^m$	$\log \frac{N}{N_0} = -\frac{k \cdot C^n}{1 + \left(\frac{h}{C \cdot t}\right)^m}$

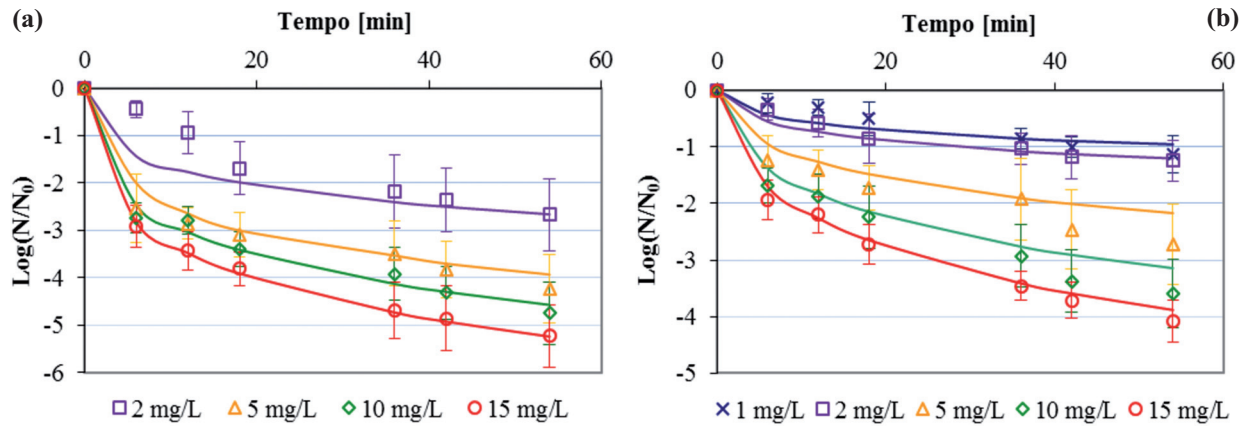


Figura 2 – Abbattimento nel tempo per *E. coli* (a) e coliformi fecali (b): medie dei dati sperimentali (punti) con relative deviazioni standard e modello di Hom (linee continue)

modello di Hom, come mostrano i dati in Figura 2 relativi ad *E. coli*, ma è effettivamente descritto dal modello S. Quindi, il modello S meglio descrive i complessi meccanismi di inattivazione, permettendo di descrivere allo stesso tempo il ritardo iniziale ed il rallentamento finale (tailing-off) del processo, ma è fondamentale la scelta corretta dei 4 parametri. Infatti, il modello S è meno stabile e robusto di quello di Hom, soprattutto quando per la calibrazione si utilizzano tutti i dati disponibili, indipendentemente dal loro effettivo andamento, come nel caso di basse (1 e 2 mg/L) e alte (maggiori di 5 mg/L) concentrazioni iniziali.

### 3.5. Effetto della miscelazione iniziale

Le prove a scala pilota hanno confermato i risultati ottenuti in laboratorio, in termini di dosi di PAA e tempi di contatto necessari al rispetto degli

standard di qualità definiti dalla normativa italiana. Come osservato nelle prove di laboratorio, il tempo di contatto ha una forte influenza sull'efficienza di disinfezione del PAA per basse dosi. Inoltre, non sono state osservate variazioni nell'entità dell'inattivazione dei microrganismi indicatori per dosi superiori a 5 mg/L e tempi di contatto superiori a 18 minuti in funzione della modalità di dosaggio del PAA, con e senza una fase di miscelazione rapida iniziale per favorire una distribuzione omogenea del disinfettante. Per dosi più basse e tempi di contatto più brevi la miscelazione iniziale ha invece favorito un miglioramento dell'efficienza, come mostrato in Figura 3, soprattutto in corrispondenza di un'alta carica iniziale di *E. coli* ( $>20 \cdot 10^3$  UFC/100 mL). Inoltre, l'influenza del tempo di contatto è risultata rilevante per le prove senza miscelazione iniziale, mentre nel caso di miscelazione iniziale si è mostrata significativa solo per basse dosi.

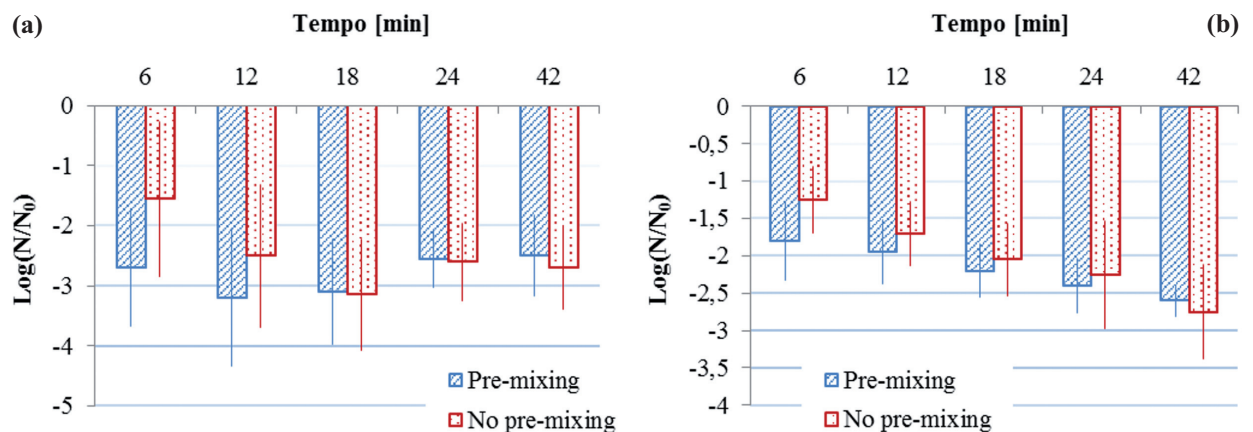


Figura 3 – Abbattimenti medi e deviazioni standard per *E. coli* e coliformi fecali a 5 mg/L di dose di PAA e differenti tempi di contatto, con e senza miscelazione iniziale del disinfettante dosato

### 3.6. Efficienza a lungo termine: ricrescite batteriche

$$DR = \frac{N_r - N_d}{N_0 - N_d} \quad (2)$$

Il ruolo del PAA residuo nel prevenire le ricrescite batteriche è stato studiato confrontando i valori di carica dei microrganismi indicatori 5 h dopo il termine del processo di disinfezione in campioni in cui il PAA residuo è stato decomposto con tiosolfato (quenched). Gli abbattimenti logaritmici osservati dopo 5 h in assenza di PAA residuo sono risultati confrontabili con quelli ottenuti immediatamente dopo disinfezione per tutte le dosi e i tempi di contatto sperimentati, confermando l'irreversibilità dei danni provocati alle cellule batteriche, evidenziati dalle analisi citometriche su THB e, di conseguenza, l'efficacia battericida del PAA, come riportato anche da Santoro et al. (2007). In presenza di PAA residuo, il processo di disinfezione è continuato, portando ad un'ulteriore incremento dell'abbattimento microbico di circa 1,0-2,5-log per i coliformi fecali e di circa 1,0-2,0-log per *E. coli*, in funzione della dose iniziale e del tempo di contatto. La ricrescita batterica è stata studiata anche per tempi di ricrescita più lunghi (24 e 29 h), con lo scopo di simulare il tempo necessario a trasferire l'effluente secondario disinfettato dall'impianto di depurazione al sistema di irrigazione dove viene utilizzato. Per quantificare l'eventuale ricrescita batterica dopo disinfezione è stato adottato l'indice di riattivazione (Degree of Reactivation, DR) di Kelner (1951):

dove  $N_0$  rappresenta il valore di carica iniziale di microrganismi,  $N_d$  il valore di carica di microrganismi sopravvissuti alla disinfezione e  $N_r$  il valore di carica di microrganismi dopo un determinato tempo di ricrescita. Questo indice rappresenta la frazione di cellule inizialmente inattivate ( $N_0 - N_d$ ) che sono state riattivate nel tempo successivo al processo di disinfezione ( $N_r - N_d$ ). Un valore di DR positivo indica che è avvenuta una ricrescita, mentre un valore prossimo a zero si ottiene sia se  $N_r = N_d$  (ovvero nessuna ricrescita dopo disinfezione) sia se  $N_0 \gg N_d$  (ovvero raggiungimento di un elevato livello di disinfezione, tale da non apprezzare ulteriori possibili aumenti di  $N_r$  rispetto a  $N_0$ ). I valori medi di DR per i coliformi fecali sono riportati in Figura 4. Risultati simili sono stati ottenuti per *E. coli*.

Non sono stati osservati fenomeni rilevanti di ricrescita per tutte le combinazioni D-HRT valutate, dal momento che l'indice DR è risultato in ogni caso negativo, confermando nuovamente che l'azione complessiva del PAA determina un effetto disinfettante a lungo termine, nonostante la potenziale reversibilità dei danni causati e il rilascio di acido acetico. I valori di DR osservati per tutti i tempi di ricrescita sembrano essere tra loro confrontabili, per ogni combinazione D-HRT, probabilmente a causa o dell'esaurimento della concentrazione di PAA residuo al termine delle prime 5 h

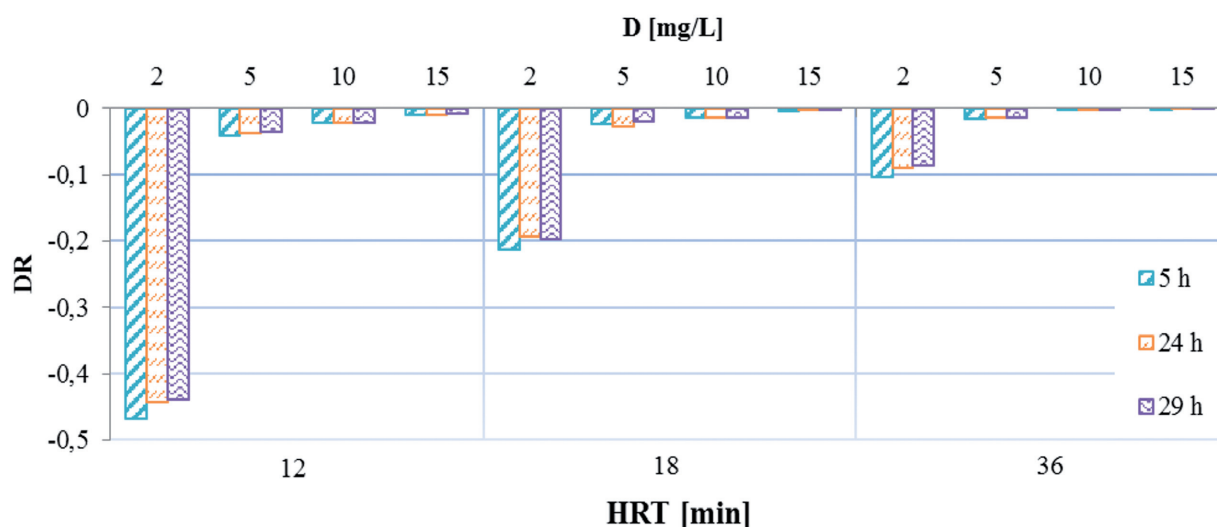


Figura 4 – Grado di riattivazione (DR) per coliformi fecali in funzione di differenti dosi iniziali di PAA (D), tempi di contatto (HRT) e tempi di ricrescita (in legenda)

di tempo per le dosi di PAA più basse, o per la completa disinfezione nelle prime 5 h per le dosi di PAA più elevate.

### 3.7. Ecotossicità del PAA

I risultati dei microbiotest per valutare la tossicità dell'effluente prima e dopo disinfezione con PAA sono riportati in Figura 5. L'effluente secondario prima della disinfezione non ha mostrato effetti tossici sui microorganismi, anche se per *Vibrio fischeri* l'effetto di inibizione è risultato negativo (emissione bioluminescente maggiore), indicando che i batteri erano più attivi nell'effluente rispetto al terreno di coltura. Si è ipotizzato che ciò sia dovuto alla presenza nell'effluente secondario utilizzato di diverse sostanze tossiche, come prodotti farmaceutici e metaboliti di droghe, tra cui soprattutto aldeidi a catena lunga, che sono in grado di aumentare l'emissione luminosa modificando la risposta dei microorganismi, così come discusso da Lyzen et al. (2005).

La decomposizione con tiosolfato del PAA residuo ha permesso di valutare la tossicità associata alla potenziale variazione della composizione chimica dell'effluente disinfettato, non sempre quantificabile mediante analisi chimico-fisiche, che oltretutto non forniscono informazioni su eventuali effetti sinergici dei composti presenti. I risultati sperimentali hanno mostrato un lieve aumento nell'inibizione di *Vibrio fischeri* dopo disinfezione e nessun effetto significativo su *Daphnia magna* e *Selenastrum capricornutum*. L'effetto di inibizione è comunque stato inferiore al valore fissato dalla normativa italiana per lo scarico in corpo idrico superficiale (50% per *Daphnia magna*).

In presenza di PAA residuo (circa 0,2 mg/L), l'effetto di inibizione è stato del 100% circa per *Vibrio*

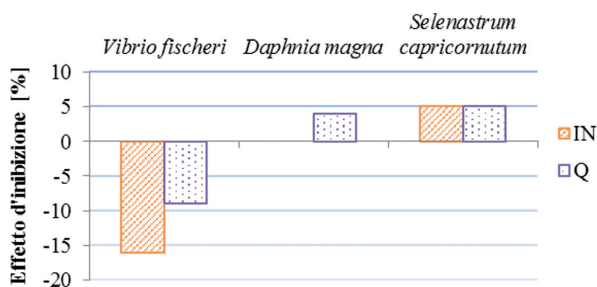


Figura 5 – Tossicità dell'effluente secondario prima (IN) e dopo disinfezione (PAA residuo decomposto con tiosolfato) con PAA (2 mg/L, 1 h)

*fischeri* e *Daphnia magna*, indicando che la dose di PAA normalmente utilizzata per la disinfezione determina residui che sono altamente tossici per gli organismi considerati. Non sono invece stati osservati effetti di tossicità su *Selenastrum capricornutum*, come anche confermato dalla rilevante presenza di alghe nella vasca di disinfezione dell'impianto di depurazione in cui l'effluente secondario è stato campionato e in cui è utilizzato PAA.

### 3.8. Confronto con disinfettanti convenzionali

Nelle prove di confronto a scala pilota, l'ipoclorito di sodio si è confermato il più efficace tra i disinfettanti chimici, prescindendo però dal considerare i rischi ambientali e sanitari associati al suo utilizzo. Per il rispetto dei limiti per il riuso è stata sufficiente una dose di NaClO di 5 mg/L, in grado tuttavia di comportare un superamento del limite di concentrazione di triometani totali, come osservato in precedenza da Nurizzo et al., (2005). La radiazione UV è risultata la soluzione migliore in termini assoluti: in tempi di contatto di pochi secondi, dosi molto basse (10-20 mJ/cm<sup>2</sup>) hanno garantito un completo abbattimento, nonostante sia stata osservata una consistente ricrescita batterica dopo 6 h per campioni trattati con dosi inferiori a 40 mJ/cm<sup>2</sup>, nel caso questi venissero esposti alla luce solare. D'altra parte, si sottolinea che l'utilizzo della radiazione UV è subordinato al disporre di un effluente privo di solidi sospesi e caratterizzato da buone proprietà ottiche (trasmissionze a 254 nm elevate) (Antonelli et al., 2008). Le massime rimozioni ottenute con i tre disinfettanti sui microorganismi indicatori sono confrontate in Figura 6.

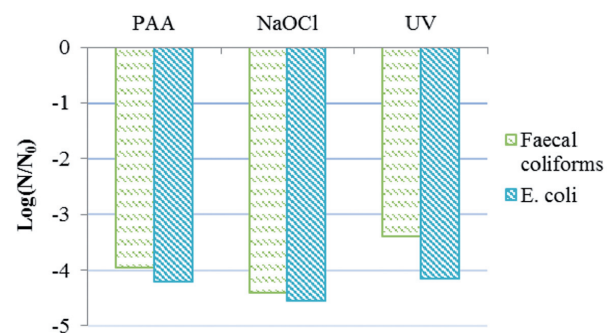


Figura 6 – Confronto tra i massimi abbattimenti per *E. coli* e coliformi fecali ottenuti con PAA (15 mg/L, 36 min), NaClO (7,5 mg/L, 18 min) e UV (80 mJ/cm<sup>2</sup>)



#### 4. CONCLUSIONI

La disinfezione con acido peracetico si è dimostrata un processo valido, in grado di garantire il rispetto della normativa italiana per lo scarico in corpo idrico superficiale e per il riuso di effluenti depurati, competitiva con altri disinfettanti convenzionali, quali ipoclorito di sodio e radiazione UV.

L'assenza di fenomeni di ricrescita batterica, così come richiesto per riuso agricolo, e gli scarsi effetti tossici sull'ambiente acquatico, dovuti all'alterazione delle caratteristiche chimiche dell'effluente, rendono l'acido peracetico sicuro dal punto di vista sanitario.

#### 5. RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation (2012). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22<sup>th</sup> ed.
- Antonelli M., Rossi S., Mezzanotte V., Nurizzo C. (2006). Secondary effluent disinfection: PAA long term efficiency. *Environmental Science and Technology* 40: 4771-4775.
- Antonelli M., Mezzanotte V., Nurizzo C. (2008). Wastewater disinfection by UV irradiation: short and long-term efficiency. *Environmental Engineering Science* 25 (3): 363-373.
- Antonelli M., Mezzanotte V., Panouilleres M. (2009). Assessment of peracetic acid disinfected effluents by microbiotests. *Environmental Science and Technology* 43: 6579-6584.
- Barbisti S., Citterio S., Labra M., Baroni M.D., Neri M.G., Sgorbati S. (2000). Two and three-color fluorescence flow cytometric analysis of immuno-identified viable bacteria. *Cytometry* 40: 214-218.
- Bellar T.A., Lichtenberg J.J., Kroner R.C. (1974). The occurrence of organohalides in chlorinated drinking waters. *Journal of American Water Works Association* 66: 703-706.
- Chick H. (1908). An investigation of the laws of disinfection. *Journal of Hygiene* 8(1): 92.
- Crebelli R., Conti L., Monarca S., Feretti D., Zerbini I., Zani C., Veschetti E., Cutilli D., Ottaviani M. (2005). Genotoxicity of the disinfection by-products resulting from peracetic acid- or hypochlorite-disinfected sewage wastewater. *Water Research* 39: 1105-1113.
- Haas C., Joffe, J. (1994). Disinfection under dynamic conditions: modification of Hom's model for decay. *Environmental Science and Technology* 28: 1367-1369.
- Hom L.W. (1972). Kinetics of chlorine disinfection of an ecosystem. *ASCE Journal of the Sanitary Engineering Division* 98 (1): 183-194.
- Kelner A. (1951). Action spectra for photo-reactivation of ultraviolet-irradiated *Escherichia coli* and *Streptomyces griseus*. *Journal of General Physiology* 34: 835-852.
- Kitis (2004). Disinfection of wastewater by peracetic acid: a review. *Environment International* 30: 47-55.
- Koivunen J., Heinonen-Tanski H. (2005). Peracetic acid (PAA) disinfection of primary, secondary and tertiary treated municipal wastewater. *Water Research* 39: 4445-4453.
- Lepeuple A.S., Giloupe S., Pierlot E., De Roubin M.R. (2004). Rapid and automated detection of fluorescent total bacteria in water samples. *International Journal of Food Microbiology* 92:327-332.
- Lyzen R., Wegrzyn G. (2005). Sensitivity of dark mutants of various strains of luminescent bacteria to reactive oxygen species. *Archives of Microbiology* 183: 203-208.
- Mezzanotte V., Antonelli M., Citterio S., Nurizzo C. (2007). Wastewater disinfection alternatives: chlorine, ozone, peracetic acid and UV light. *Water Environment Research* 79: 2373-2379.
- Nurizzo C., Antonelli M., Profaizer M., Romele L. (2005). By-products in surface and reclaimed water disinfected with various agents. *Desalination* 176: 241-253.
- Profaizer M. (1998). Modeling aspects and alternative technologies for the disinfection of drinking water: the peracetic acid. Ph.D. Thesis (in Italian), Politecnico di Milano, Italy.
- Rossi S., Antonelli M., Mezzanotte V., Nurizzo C. (2007). Peracetic acid disinfection: a feasible alternative to wastewater chlorination. *Water Environment Research* 79 (4): 341-350.
- Santoro D., Gehr R., Bartrand T.A., Liberti L., Notaricola M., Dell'Erba A., Falsanisi D., Haas C.N. (2007). Wastewater disinfection by peracetic acid: assessment of models for tracking residual measurements and inactivation. *Water Environment Research* 79 (7): 775-787.
- Selleck R.E., Saunier B.M., Collins H.F. (1978). Kinetics of bacterial deactivation with chlorine. *ASCE Journal of Environmental Engineering Division* 104 (6): 1197-1212.
- Yuan Z., Ni Y., Van Heiningen A.R.P. (1997). Kinetics of the peracetic acid decomposition part II: pH effect and alkaline hydrolysis. *Canadian Journal of Chemical Engineering* 75, 42-47.



# INGEGNERIA DELL'AMBIENTE

per il 2015 è sostenuta da:



Veolia Water Technologies Italia S.p.A.



**UNICALCE**

*Innoviamo la tradizione*



**comieco**

Consorzio Nazionale Recupero e Riciclo  
degli Imballaggi a base Cellulosica

