



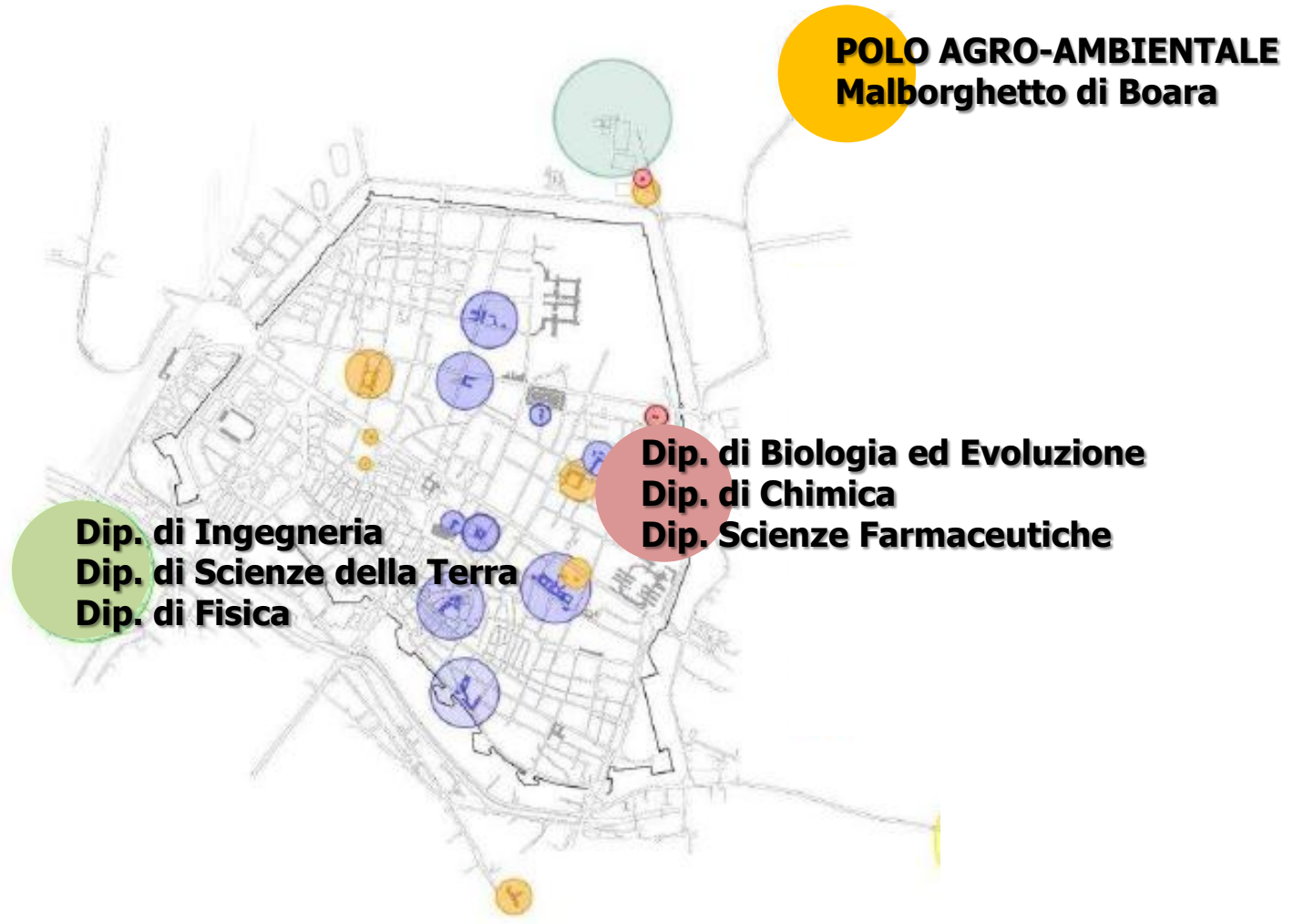
Presentazione del LT Terra&AcquaTech



Elena Tamburini



Sede





Le nostre *core competences*



CICLO INTEGRATO DELL'ACQUA

Emungimento, aspetti idrogeologici, gestione delle reti, studio dei materiali, trattamenti innovativi di potabilizzazione, depurazione, biomonitoraggio, analisi delle acque

CARATTERIZZAZIONE, RECUPERO E VALORIZZAZIONE DELLE RISORSE AMBIENTALI

Aria, suolo, acqua, ecosistemi





tecnopolo
università di ferrara

Teknehub Terra&Acqua Tech Mech Lab LTTA



Caratterizzazione dei materiali metallici e studio dei fenomeni di degrado

G.L. Garagnani, F. Zucchi, A. Frignani,
C. Monticelli, A. Balbo, V. Grassi, F. Zanotto, M. Merlin.

RETE ALTA TECNOLOGIA
EMILIA - ROMAGNA
HIGH TECHNOLOGY NETWORK



PIATTAFORMA
ENERGIA
AMBIENTE




UNIONE EUROPEA
Fondo europeo di sviluppo regionale



COSTRUIAMO INSIEME IL FUTURO

CENTRO DI STUDI SULLA CORROSIONE E METALLURGIA "A. DACCÒ" – DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA



ISTITUTO CHIMICO
CENTRO STUDI CORROSIONE
"ALDO DACCÒ"

Istituito nel **1956** su iniziativa dell'allora Direttore dell'Istituto Chimico, Prof. Leo Cavallaro, e grazie al fattivo aiuto del Dottor Aldo Daccò, studioso di problemi metallurgici e Presidente dell'Associazione Italiana di Metallurgia (AIM). Dal 2010 diventato Centro di Studi sulla Corrosione e Metallurgia.

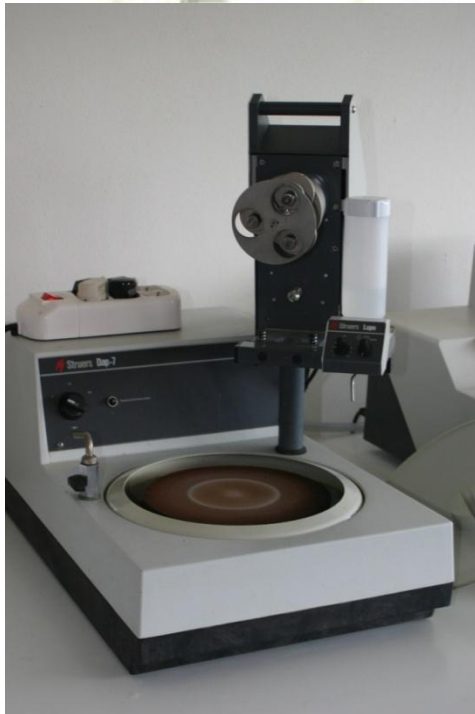
- Intensa attività di **ricerca scientifica** con centinaia di **pubblicazioni** su riviste nazionali ed internazionali.
- Competenze nel campo della **metallurgia** e dei fenomeni di **corrosione** e metodi di **protezione** dei materiali metallici.
- Noto a livello internazionale per lo studio degli **inibitori di corrosione**.

STRUMENTAZIONE ED APPARECCHIATURE SCIENTIFICHE

- Preparazione metallografica e analisi microstrutturale dei materiali metallici;
- Caratterizzazione meccanica e tribologica dei materiali metallici e ceramici, anche in ambienti aggressivi;
- Studio del comportamento a corrosione di materiali metallici e ceramici.

LABORATORIO DI METALLURGIA E CORROSIONE

Preparazione metallografica



Levigatrice - lappatrice



Microtroncatrice



Troncatrice

LABORATORIO DI METALLURGIA E CORROSIONE

Analisi microstrutturali in microscopia ottica



Microscopio stereografico.



Microscopio metallografico con corredo ottico completo di luce polarizzata, contrasto di fase interferenziale, telecamera ed analisi di immagine.

LABORATORIO DI METALLURGIA E CORROSIONE

Analisi microstrutturali in microscopia elettronica

Strumentazione disponibile presso il Centro di Microscopia Elettronica dell'Università di Ferrara



Microscopio elettronico a scansione (SEM) con microanalisi (EDX).

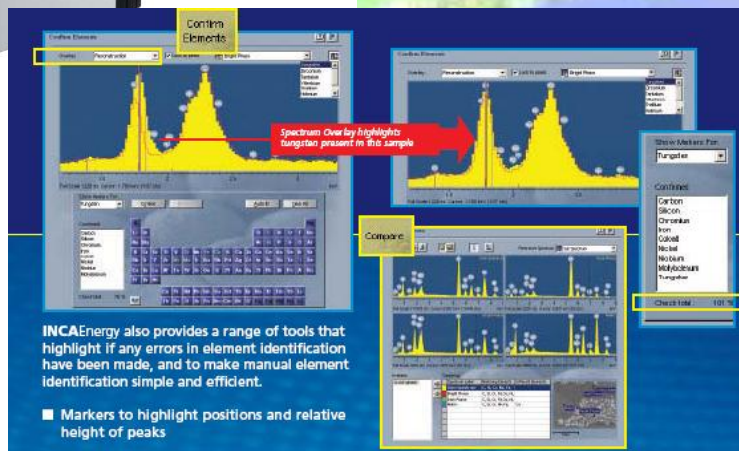


Microscopio elettronico a trasmissione (TEM).

LABORATORIO DI METALLURGIA E CORROSIONE

..... apparecchiature in corso di acquisizione con fondi del Tecnopolo

Microscopio elettronico a scansione (SEM) con microanalisi (EDX).



Microfluorescenza a RX per misurazione a singolo punto (portatile).



LABORATORIO DI METALLURGIA E CORROSIONE

Caratterizzazione meccanica dei materiali

**Durometro
(Brinell,
Rockwell).**



**Microdurometro
(Vickers).**



**Pendolo Charpy
strumentato (50 J)
per prove di
resilienza su leghe
metalliche e
materiali
polimerici.**

LABORATORIO DI METALLURGIA / COSTRUZIONI DI MACCHINE

Caratterizzazione meccanica dei materiali



**Macchina servo-idraulica per
prova materiali +/- 20kN
(trazione, compressione, fatica).**




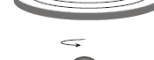



**Macchina servo-idraulica
per prova materiali +/-
250kN (trazione,
compressione, fatica).**

LABORATORIO DI METALLURGIA

Caratterizzazione tribologica



1. Ball on flat Sliding point contact		1 or 2 balls can be used in dry or lubricated contact
2. Cylinder on flat Sliding line contact		1 or 2 pins can be used in dry or lubricated contact.
3. Pin on flat Sliding area contact		1 or 2 pins can be used in dry or lubricated contact.
4. Four ball wear Wear preventive properties of lubricants		ASTM D-2266 & ASTM D-4172
5. Thrust washer Rotating washer against fixed washer with axial Load.		

PARAMETERS	UNIT	MIN	MAX	LEAST COUNT	REMARKS
Normal Load	N	5	1000	1.0	C,R
Frictional Torque	Nm	0	10	0.01	C,R
Rotational Speed	RPM	20	1400	1.0	C,R (Min 1 RPM for ASTM D 3702 option)
Wear	micro meter	0	2000	1.0	C,R
Test Duration	Hrs	0	9999	0.1	
Test Temperature	Degrees C Celsius	ambien t	100	1.0	PID Controlled

LABORATORIO DI CORROSIONE



Macchina di trazione utilizzabile per indagini di **corrosione sotto tensione (SCC)**.



Microscopia a forza atomica (AFM).



Spettrofotometro FT IR.

LABORATORIO DI CORROSIONE

**Studio del comportamento a corrosione e dei
metodi di protezione**



**Analizzatori in frequenza
(Impedenza Elettrochimica)**



Potenziostato - Galvanostato

LABORATORIO DI CORROSIONE

**Prove di corrosione accelerata
in atmosfera controllata**



**Camera climatica per test
in atmosfera controllata**



Camera per test in nebbia salina

METALLURGIA: PRINCIPALI LINEE DI RICERCA

1. Caratterizzazione meccanica e microstrutturale di acciai inossidabili, inox duplex (saldati e non), di acciai microlegati al Nb-V ad alto limite di snervamento (HSLA), ecc.
2. Studio dei trattamenti termici e dei processi di fonderia di leghe di alluminio;
3. Studio e caratterizzazione di leghe Ni-Ti a memoria di forma e di compositi funzionali;
4. Studio del comportamento tribologico di rivestimenti e trattamenti superficiali;

INNOVAZIONE NEGLI ACCIAI INOSSIDABILI

Miglioramento delle prestazioni: DUPLEX austeno-ferritici

Suddivisi in due gruppi in relazione alla resistenza a corrosione:

$$PRE = \%Cr + 3.3(\%Mo + 0.5\%W) + 16\%N$$

Resistenza alla corrosione

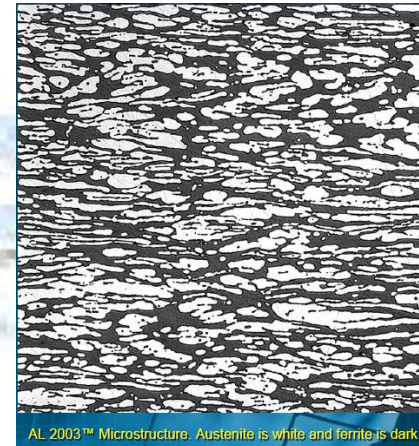
904L

1. SUPERDUPLEX se $PRE > 40$

2a. DUPLEX standard ($35 < PRE < 39$)

2b. DUPLEX senza molibdeno ($PRE \approx 25$)

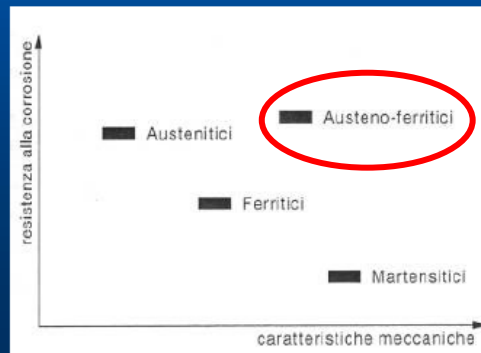
10



Rispetto agli austenitici:

□ **Elevate caratteristiche meccaniche**

□ **Miglior comportamento a corrosione sotto sforzo e per pitting**



CORROSIONE: PRINCIPALI LINEE DI RICERCA

1. Studio del comportamento a corrosione di leghe metalliche in ambienti naturali e industriali.
2. Protezione dalla corrosione mediante rivestimenti e inibitori ecocompatibili.
3. Inibizione della corrosione nel calcestruzzo armato.
4. Corrosione e tribocorrosione di materiali ceramici biocompatibili.
5. Corrosione e tribocorrosione di rivestimenti termici a spruzzo.

COMPETENZE DEL CENTRO "A. DACCÒ":

- **DIAGNOSTICA DEI PROBLEMI**: determinazione delle cause di rottura o malfunzionamento di manufatti e componenti metallici, con particolare riferimento a fenomeni di corrosione, usura, problemi su saldature, trattamenti termici e difetti metallurgici.
- **PREVENZIONE DEL DANNO**: analisi di conformità dei materiali metallici ai requisiti richiesti e scelta dei materiali più idonei alle applicazioni in ambienti naturali o industriali.
- **PROTEZIONE DALLA CORROSIONE**: corretta scelta di inibitori utilizzabili in sistemi chiusi e/o a ricircolo e studio di rivestimenti protettivi.

INNOVAZIONE NEGLI ACCIAI INOSSIDABILI

Duplex basso-legati (LDSS) → minore COSTO e buone PRESTAZIONI

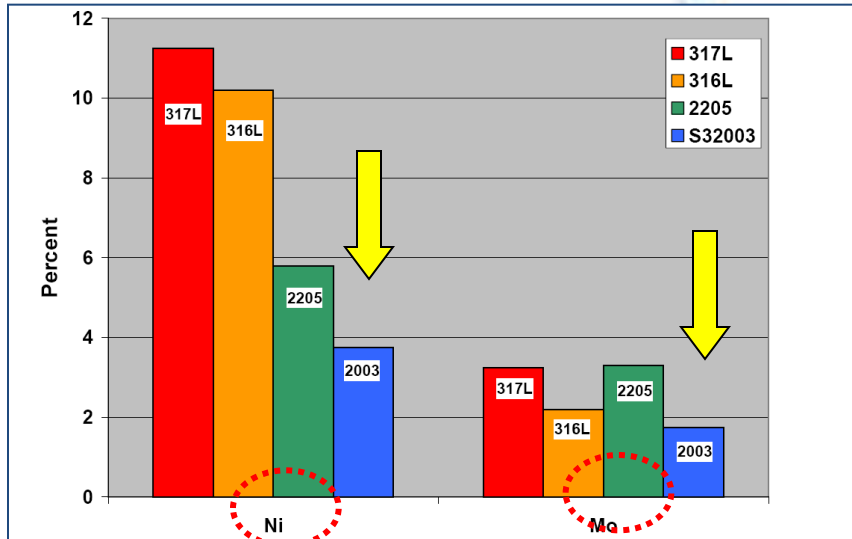


Figure 1. Comparison of the Ni and Mo contents of UNS S32003 LDSS and several traditional stainless steel grades.

Grade	UNS Number	Cr	Ni	Mo	N
304 L	S30403	18.2	8.1	0.1	0.06
316 L	S31603	16.2	10.2	2.2	0.06
317 L	S31703	18.2	11.2	3.2	0.06
S32003	S32003	21.5	3.7	1.8	0.17
2205	S32205	22.5	5.8	3.3	0.16

Table 1. Nominal compositions of UNS S32003 LDSS and several traditional stainless steel grades for which S32003 may be considered as a substitute

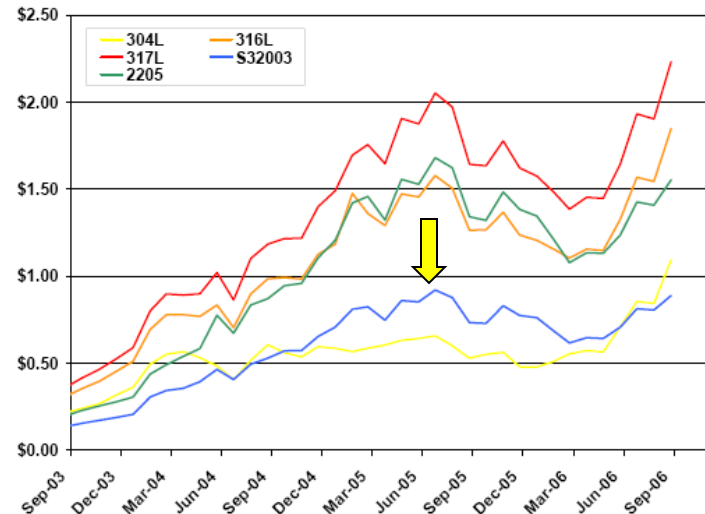
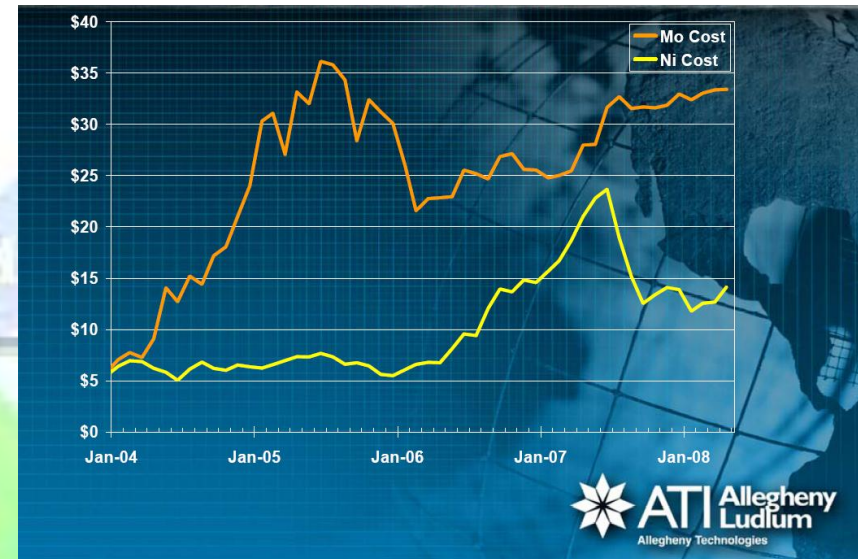


Figure 2. Raw material surcharge costs for UNS S32003 LDSS and several traditional stainless steel grades from September 2003 to September 2006¹.

Lean Duplex AL 2003™ Alloy (UNS S32003)

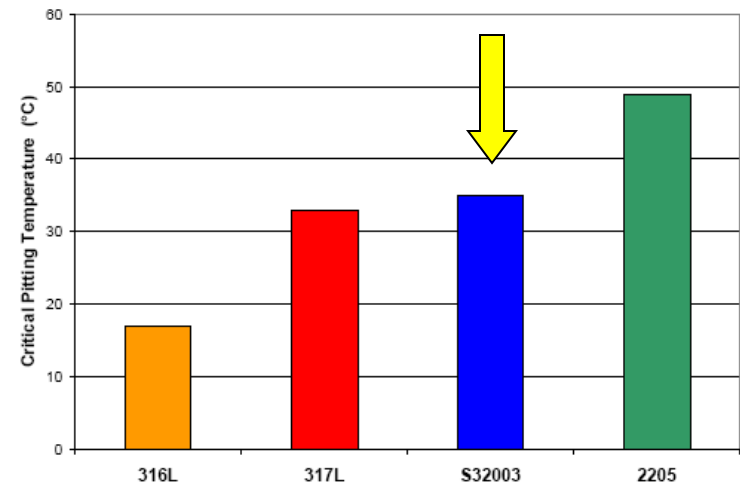
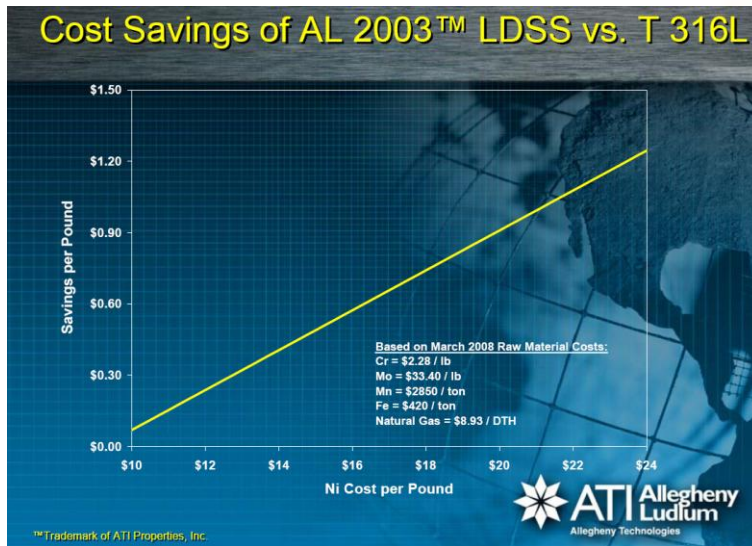


Figure 6. Critical pitting temperatures of annealed material as determined according to ASTM G 150.

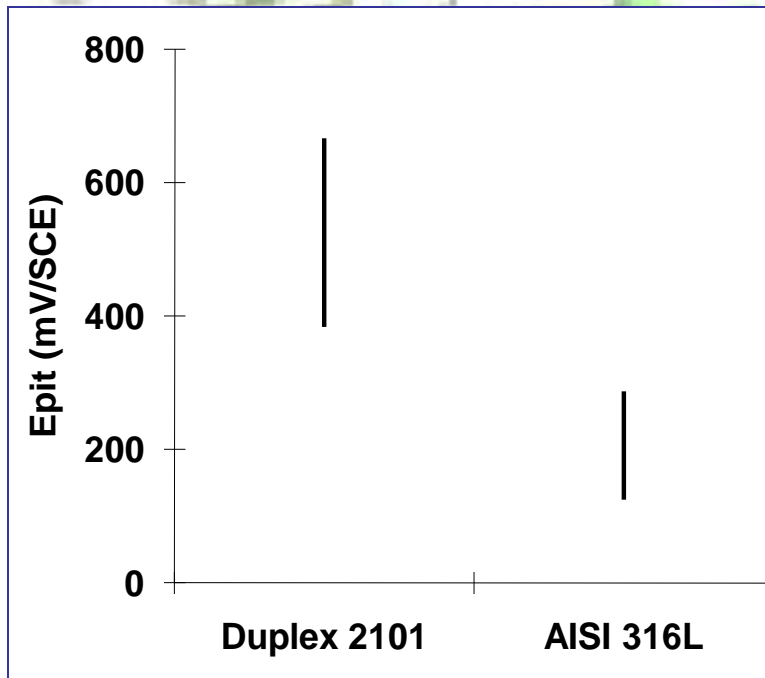
Economicità

- Tenori controllati di **CROMO**, **NICHEL**, **MOLIBDENO** e arricchito con **AZOTO**, (struttura bifasica bilanciata, simile all' acciaio 2205 duplex alto-legato, con riduzione del costo).
- Riempie un gap tra le proprietà fornite da **AISI 316** e **2205** in termini di resistenza a corrosione, mentre possiede proprietà meccaniche più elevate rispetto ai Duplex tradizionali alto-legati
- **Economica alternativa** rispetto all'**acciaio AISI 316** in quanto presenta migliori proprietà meccaniche e di resistenza alla corrosione.

Prestazioni

Risultati preliminari ottenuti per Lean Duplex 2101

- Tenori di Nichel < 2%
- Presenza di Manganese che assicura un bilanciamento fra la fase austenitica e quella ferritica.
- **Economica alternativa agli acciai inossidabili austenitici della serie 300 in quanto presenta migliori proprietà meccaniche.**



Prove comparative di resistenza al Pitting in NaCl 0,1M (25°C).



Materiale	Perdita di peso (mg)		
	Provino		Media
AISI 316	<i>a</i>	348	348
	<i>b</i>	347	
LDX 2101	<i>a</i>	236	258
	<i>b</i>	279	

Prove comparative di resistenza alla corrosione interstiziale per 24 ore in FeCl₃ al 6% (25°C).

*L'APPLICAZIONE DI MATERIALI METALLICI
INNOVATIVI E LO STUDIO DI SISTEMI PER LA
PROTEZIONE DALLA CORROSIONE DEI
MATERIALI METALLICI POSSONO CONTRIBUIRE:*

- **al miglioramento dell'efficienza della rete idrica e degli impianti di potabilizzazione;**
- **all'ottimizzazione del funzionamento di impianti per la produzione di energia termoelettrica;**
- **allo sviluppo di tecnologie per la riduzione delle emissioni di gas a effetto serra.**



tecnopolo
università di ferrara

Teknohub

Terra&Acqua Tech

Alphatech

LTIA



Scelta e protezione dei materiali metallici nell'ambito della gestione delle reti idriche e delle Energie Rinnovabili e non convenzionali

F. Zanotto, M. Merlin, G.L. Garagnani, F. Zucchi, A. Frignani,
C. Monticelli, A. Balbo, V. Grassi

RETE ALTA TECNOLOGIA
EMILIA - ROMAGNA
HIGH TECHNOLOGY NETWORK



PIATTAFORMA
ENERGIA
AMBIENTE




UNIONE EUROPEA
Fondo europeo di sviluppo regionale



COSTRUIAMO INSIEME IL FUTURO

CENTRO DI STUDI SULLA CORROSIONE E METALLURGIA "A. DACCÒ" – DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA



ISTITUTO CHIMICO
CENTRO STUDI CORROSIONE
"ALDO DACCÒ"

Istituito nel **1956** su iniziativa dell'allora Direttore dell'Istituto Chimico, Prof. Leo Cavallaro, e grazie al fattivo aiuto del Dottor Aldo Daccò, studioso di problemi metallurgici e Presidente dell'Associazione Italiana di Metallurgia (AIM). Dal 2010 diventato Centro di Studi sulla Corrosione e Metallurgia.

- ❑ Intensa attività di ricerca scientifica con centinaia di pubblicazioni su riviste nazionali ed internazionali.
- ❑ Competenze nel campo della metallurgia e dei fenomeni di corrosione e metodi di protezione dei materiali metallici.
- ❑ Noto a livello internazionale per lo studio degli inibitori di corrosione.

STRUMENTAZIONE ED APPARECCHIATURE SCIENTIFICHE

- Preparazione metallografica e analisi microstrutturale dei materiali metallici;
- Caratterizzazione meccanica e tribologica dei materiali metallici e ceramici, anche in ambienti aggressivi;
- Studio del comportamento a corrosione di materiali metallici e ceramici.

COMPETENZE DEL CENTRO “A. DACCÒ”:

- **DIAGNOSTICA DEI PROBLEMI**: determinazione delle cause di rottura o malfunzionamento di manufatti e componenti metallici, con particolare riferimento a fenomeni di corrosione, usura, problemi su saldature, trattamenti termici e difetti metallurgici.
- **PREVENZIONE DEL DANNO**: analisi di conformità dei materiali metallici ai requisiti richiesti e scelta dei materiali più idonei alle applicazioni in ambienti naturali o industriali.
- **PROTEZIONE DALLA CORROSIONE**: corretta scelta di inibitori utilizzabili in sistemi chiusi e/o a ricircolo e studio di rivestimenti protettivi.

ARGOMENTI DI RICERCA DI POTENZIALE INTERESSE PER IL GRUPPO IREN:

Impiego di materiali metallici innovativi nelle Reti idriche

Nuovi acciai inossidabili DUPLEX a basso contenuto di Nichel :

nei punti critici delle reti idriche (alte velocità di flusso e/o alte pressioni) in sostituzione dei tradizionali acciai inossidabili austenitici (AISI 304, 316).

INNOVAZIONE NEGLI ACCIAI INOSSIDABILI

Duplex basso-legati (LDSS) → minore COSTO e buone PRESTAZIONI

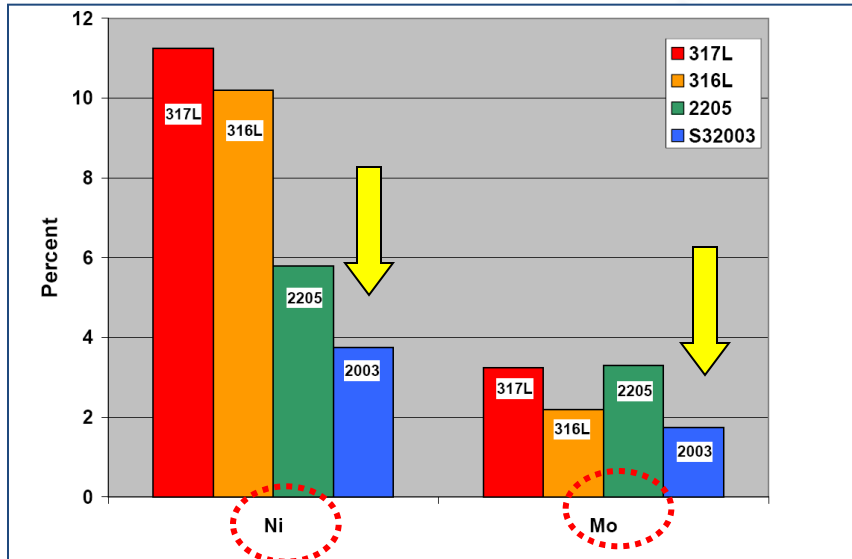


Figure 1. Comparison of the Ni and Mo contents of UNS S32003 LDSS and several traditional stainless steel grades.

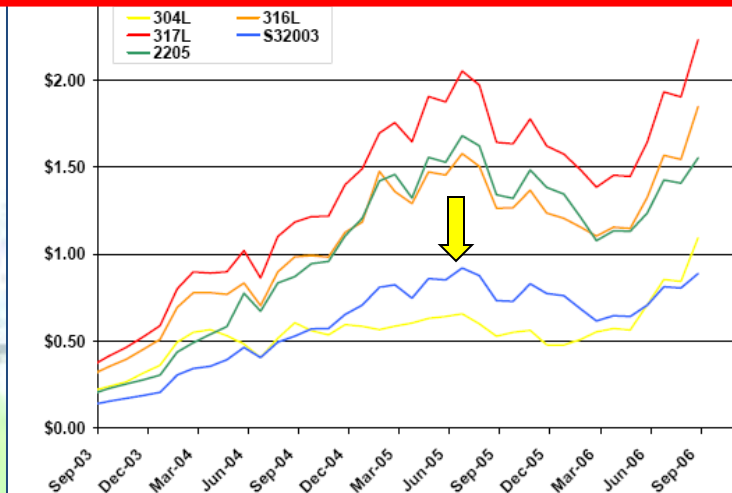


Figure 2. Raw material surcharge costs for UNS S32003 LDSS and several traditional stainless steel grades from September 2003 to September 2006¹.

Grade	UNS Number	Cr	Ni	Mo	N
304 L	S30403	18.2	8.1	0.1	0.06
316 L	S31603	16.2	10.2	2.2	0.06
317 L	S31703	18.2	11.2	3.2	0.06
S32003	S32003	21.5	3.7	1.8	0.17
2205	S32205	22.5	5.8	3.3	0.16

Table 1. Nominal compositions of UNS S32003 LDSS and several traditional stainless steel grades for which S32003 may be considered as a substitute

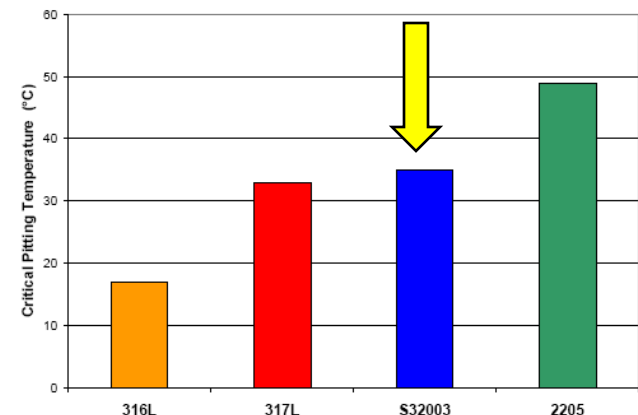
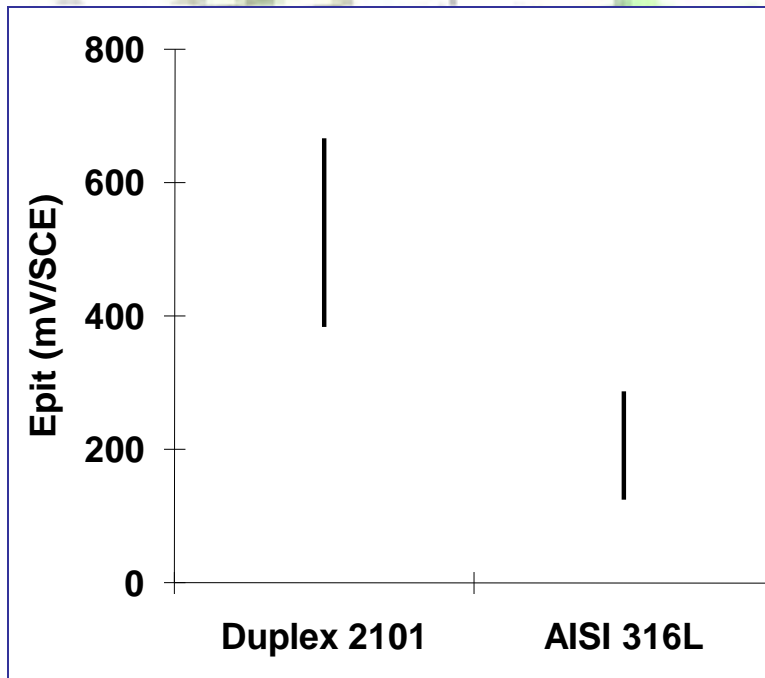


Figure 6. Critical pitting temperatures of annealed material as determined according to ASTM G 150.

Risultati preliminari ottenuti per Lean Duplex 2101

- Tenori di Nichel < 2%
- Presenza di Manganese che assicura un bilanciamento fra la fase austenitica e quella ferritica.
- **Economica alternativa agli acciai inossidabili austenitici della serie 300 in quanto presenta migliori proprietà meccaniche.**



Prove comparative di resistenza al Pitting in NaCl 0,1M (25°C).



Materiale	Perdita di peso (mg)		
	Provino		Media
AISI 316	<i>a</i>	348	348
	<i>b</i>	347	
LDX 2101	<i>a</i>	236	258
	<i>b</i>	279	

Prove comparative di resistenza alla corrosione interstiziale per 24 ore in FeCl₃ al 6% (25°C).

Materiali metallici innovativi nelle Reti idriche

- **Valutazione della resistenza alla corrosione puntiforme e alla corrosione sotto tensione dei materiali in ambienti clorurati contenenti ossidanti.**
- **Confronto sulla resistenza a corrosione rispetto ai diversi additivi utilizzati nella disinfezione dell'acqua (cloro, ipoclorito, biossido di cloro, ozono) e nei confronti dei loro sottoprodotti.**

Impianti di cogenerazione elettrica/termica e termovalorizzatori

Utilizzo di **inibitori di corrosione**:

- per la protezione dei circuiti dell'acqua di raffreddamento, negli impianti di cogenerazione termoelettrica;
- nei circuiti di alimentazione e scarico dell'acqua di lavaggio dei fumi (se previsto), nei termovalorizzatori.

Utilizzo della CO₂ per la produzione di biogas

- Riduzione emissioni CO₂.
- Modo efficiente di utilizzare la biomassa per produrre energia elettrica.

Prevenzione e protezione dalla corrosione negli impianti di cattura e trasporto della CO₂ per la produzione di biogas.



ADVANCED POLYMER MATERIALS SRL

Via Saragat, 9 –
41122 Ferrara
www.apmlab.com

Metodi per il controllo di qualità di tubi di PE per il trasporto di acqua potabile

M. Scoconi

*ISOF_CNR, sez Dip.to di Chimica, Via Borsari, 46 - Fe
Advanced Polymer Materials Srl*

Via saragat, 9 - 44122 Ferrara

e-mail: info@apmlab.com www.apmlab.com

APM S.r.l. è uno Spin off accademico fondato nel marzo del 2007 dalla collaborazione tra :

- il dipartimento di **Chimica dell'Università di Ferrara,**
- l'**istituto del Consiglio Nazionale delle Ricerche sulla Sintesi Organica e Fotoreattività (ISOF-CNR)**

Il personale dello spin off, costituito da chimici industriali e ingegneri dei materiali, ha competenze pluriennali sulla caratterizzazione chimica, termo-meccanica, reologica, sullo sviluppo di compositi con matrici termo-indurenti, sulle miscele polimeriche con polimeri termoplastici e su rivestimenti polimerici foto-polimerizzabili.

Le attività di APM Srl sono rivolte a imprese produttrici e trasformatrici di materiali polimerici termoplastici, termo-indurenti e foto-polimerizzabili.



UNIVERSITÀ
DI FERRARA





ADVANCED POLYMER MATERIALS SRL

Advanced Polymer Materials S.r.l. (APM Srl)

Sede Legale: : Via Saragat, 9 – 44122 Ferrara

info@apmlab.com www.apmlab.com



APM Srl



ISOF-CNR, Fe
Dip.to di Chimica



INCUBATORE DI IMPRESE INNOVATIVE PRESSO
Polo Scientifico-Tecnologico – Università di Ferrara

Codice ateco 2007 :

(P) **72.1** RICERCA E SVILUPPO SPERIMENTALE NEL CAMPO DELLE SCIENZE NATURALI E DELL'INGEGNERIA

(S) **71.20.1** Collaudi ed analisi tecniche di prodotti



Via Saragat, 9
41122 Ferrara

TRASFERIMENTO
TECNOLOGICO



RICERCA
E SVILUPPO



APM ha partecipato e collaborato con successo con imprese produttrici e trasformatrici di materiali polimerici alle seguenti tematiche di ricerca e di trasferimento-tecnologico (TT) :

Sintesi e modifica chimica di polimeri e monomeri industriali per lo sviluppo di materiali polimerici per usi speciali.

Analisi del comportamento reologico per l'ottimizzazione dei processi di estrusione di polimeri termoplastici.

Sviluppo di nuove miscele fotopolimerizzabili per la produzione di vernici, inchiostri e adesivi.

Sviluppo di nuove miscele di materiali termoindurenti (resine fenoliche, ureiche, epossidiche, poliesteri, vinilesteri e poliuretaniche) per la produzione di compositi e nanocompositi a matrice polimerica.

Sviluppo di miscele di elastomeri termoplastici reticolati durante la fase di lavorazione (TPV)

Sviluppo e ottimizzazione di nuove miscele polimeriche per stampaggio rotazionale



TT





Via Saragat, 9
41122 Ferrara

SERVIZI
PER LE IMPRESE

FORMAZIONE



servizi



METODI E MISURE PER LA CARATTERIZZAZIONE DI MATERIALI POLIMERICI

I laboratori di APM sono in grado applicare le principali normative di riferimento ISO, ASTM e UNI utilizzate per i materiali polimerici industriali. APM fornisce su richiesta

SERVIZI PER LE IMPRESE

- * **Analisi spettroscopica con FTIR e FTNIR**
- * **Analisi termica: DSC e TGA**
- * **Analisi cromatografica: GPC e HPLC**
- **Prove fisico-meccaniche a: trazione, compressione, flessione, impatto, HDT/VICAT**
- * **Prove reologiche sia con reometro rotazionale che capillare**
- * **Analisi morfologiche: microscopia ottica e elettronica**
- * **Simulazione 3D di processi di lavorazione**



Sistema Gestione Qualità (SGQ)

Definizione dei parametri di accettazione delle materie prime adatte per il processo preso in esame. Il SGQ si applica (sono necessari almeno tre fornitori) :

- **A** : **materie prime utilizzate**
- **B** : **prodotto finito (tubi)**

Tubi e raccordi in PE per il trasporto d'acqua devono essere certificati secondo la norma UNI EN 12201:2004, nella quale sono riportate :

- le modalità di campionamento dei materiali
- i tipi e le modalità delle prove/analisi
- valutazione del processo

La norma EN 12201 prevede la misura di :

- **indice di fluidità (MFR) (ISO 1133 , 190 °C, 5 kg)**
- **tempo di induzione all'ossidazione (EN 728 a 200°C per 20 min)**
- **densità (ISO 1133/A a 23°C)**
- resistenza a trazione e alla pressione interna (ISO 6259)
- controlli dimensionali (PN, SDR)

Comportamento meccanico a lungo termine a pressione di esercizio

- Resistenza alla propagazione lenta della frattura (SCG o stress craking) UNI EN ISO 13479
- Resistenza alla pressione interna (12, 4 MPA a 20°C per 100 h) UNI EN 921

Via Saragat, 9
41122 Ferrara



SGL



Norma UNI EN 12201 - POLIETILENE (PE)

PN : pressione nominale

d_n : diametro esterno nominale del tubo

e_m : spessore min. nominale di parete tubo

SDR : rapporto dimensionale normalizzato

$$SDR = \frac{d_n}{e_m}$$

S nr di serie $S = \frac{SDR-1}{2}$

σ_{LCL} rappresenta la resistenza minima a lungo termine a 20°C per 50 anni sotto pressione d'acqua.

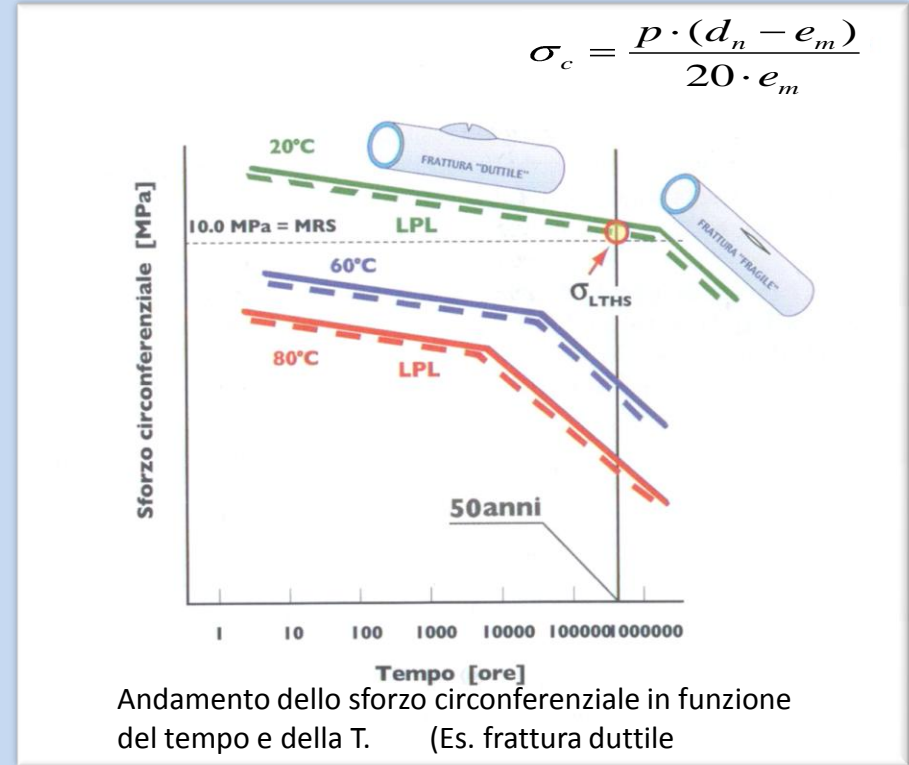
MRS resistenza minima richiesta (ISO 9080)

PN pressione nominale massima ammissibile

$$PN = 20 \cdot \frac{MRS \cdot e_m}{C \cdot (d_n - e_m)} \text{ in bar}$$

$C = 1,25$ coeff. di progetto

$$\sigma_s = \frac{MRS}{C} \text{ MPa (sforzo di progetto)}$$



Tab. 1 Designazione materiale e sforzo di progetto massimo

classificazione	MRS [MPa]	a) σ_s [MPa]
PE 100	10.0	8.0
PE 80	8.0	6.3

a) Lo sforzo di progetto σ_s è derivato dall'MRS applicando il coefficiente complessivo di progetto $C = 1.25$



campionamento

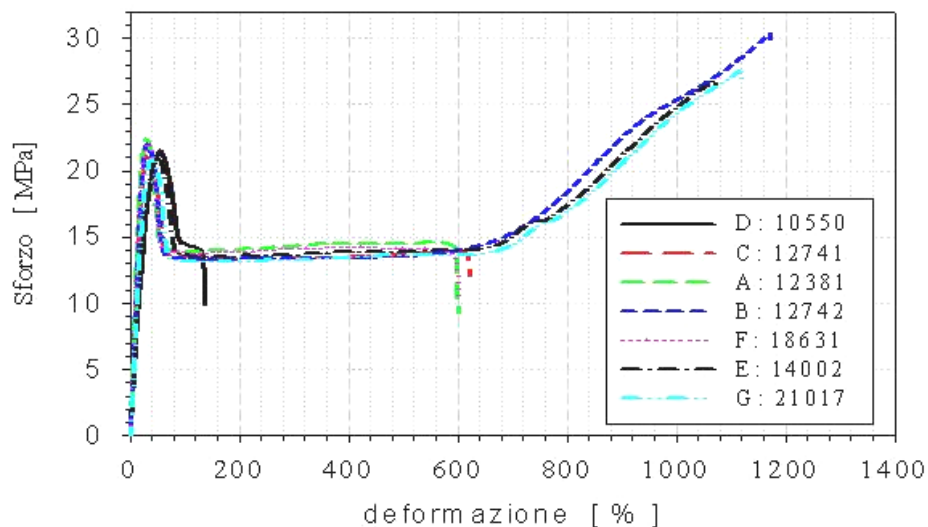


Preparazione provini per prove meccaniche

Tab. 2 proprietà polietileni per produzione tubi

proprietà	PE_80	PE_100
Densità , kg/dm ³	0,943	0,949
Melt flow rate (MFR a 190 , 5Kg) in g/10'	0,2-1,2	0,2-1,2
Sforzo snerv.to, MPa	20	22
Sforzo a rott., MPa	27	30
deform. Rott., %	8.0	6.3
Modulo elastico (E), Mpa	900	1000
Durezza (Shore D)	60	65
Temp. Rammollimento (Vicat), C	120	124
Resistenza Impatto 23 , KJ/m ²	>21	>23
Resistenza Min. Richiesta (MRS), MPa	6,3	8,0

Prove meccaniche a trazione con metodo ISO 6259

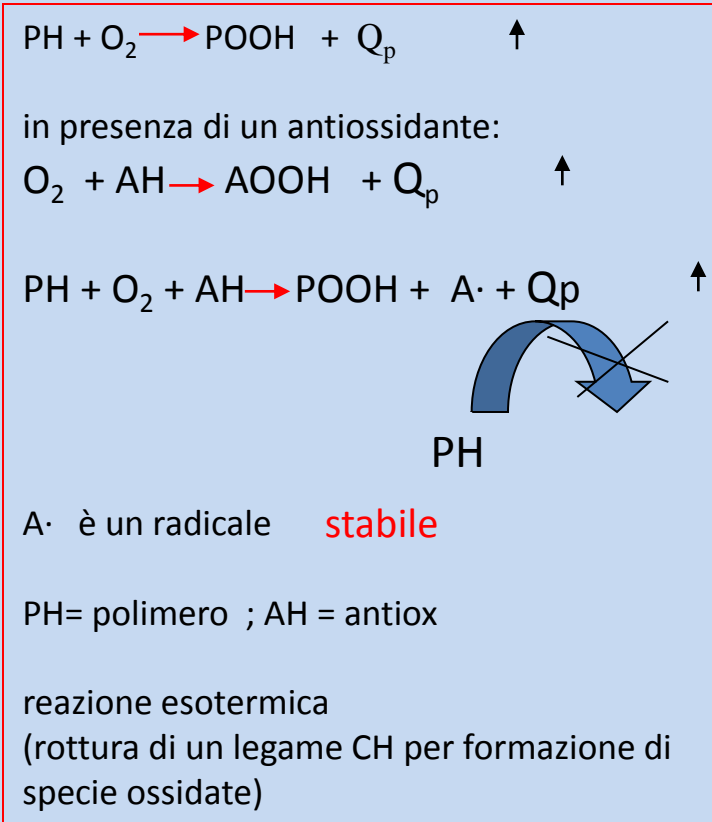
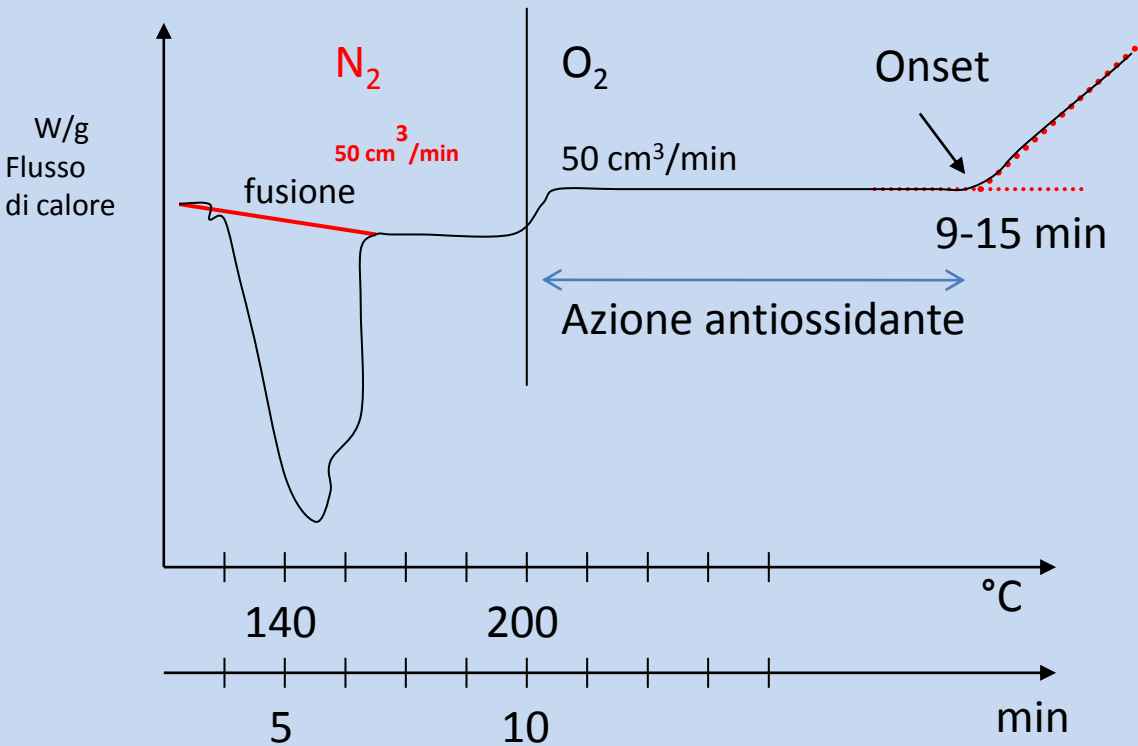


Misure di OIT (EN 728) con calorimetro differenziale a scansione (DSC)



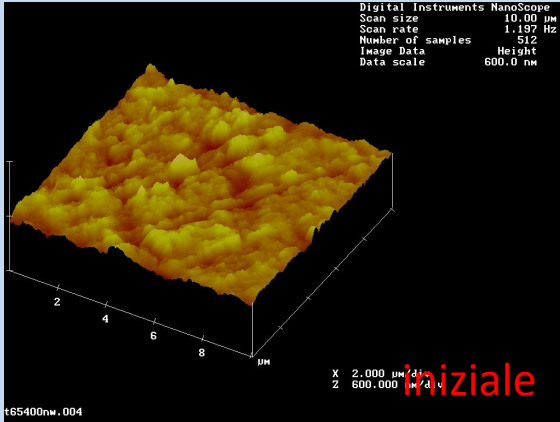
Via Saragat, 9
41122 Ferrara

Termogramma DSC

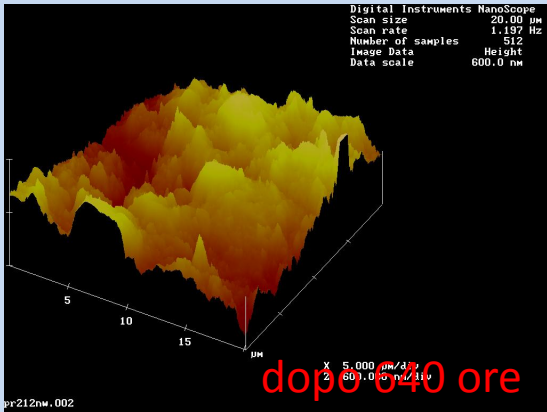


- Determinazione del contenuto efficace dell'antiossidante
- materie prime (granuli)
- prodotti finiti (primi e dopo utilizzo)
- **effetti del disinfettante (consumo dell' antiossidante contenuto nei tubi !)**

Microscopia a forza atomica (AFM) :
analisi delle superfici di PE termo-ossidato



iniziale

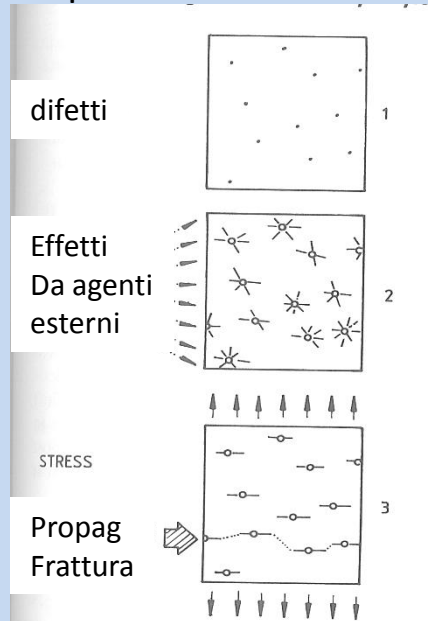


dopo 540 ore

Analisi morfologica della superficie di frattura

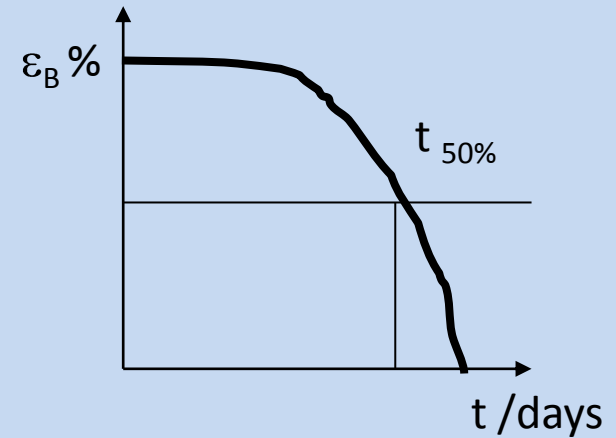
- AFM
- SEM
- Stereomicroscopio in luce polarizzata

Morfologia delle
superfici di PE



(Es. Frattura fragile)

Comportamento meccanico in funzione del
tempo di invecchiamento (termo-ossidazione)



determinazione del tempo necessario
al materiale per perdere il 50% delle
proprietà meccaniche (prove a trazione)



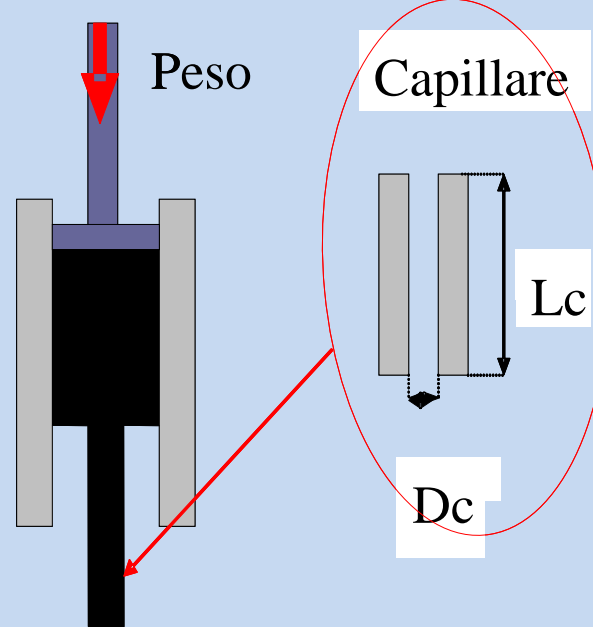
MFR (Melt Flow Rate)

ISO 1133

CONDIZIONI DI PROVA

Peso = 2,16 kg
Corsa del pistone = 6,35 mm
Temperatura = 190 °C
Fluidità a sforzo cost.

MFR= (0,27 – 0,29) g/10'



$D_c = 2,095 \text{ mm}$

$L_c = 8 \text{ mm}$

$\frac{L_c}{D_c} = 3,81$

$R = 1,047 \text{ mm}$ (raggio del capillare)

$\rho_{190^\circ\text{C}} = 0,7612 \text{ g/cm}^3$ = densità dell'HDPE a 190 C

Q_m è il flusso di massa e Q la portata volumetrica :

$$Q_m = \frac{dg}{t} \quad [\text{dg} / \text{min}]$$

$$Q = \frac{Q_m}{\rho} \quad [\text{mm}^3 / \text{s}]$$

velocità di deformazione apparente del polimero fuso durante l'estrusione a 190 C

$$\dot{\gamma}_a = \frac{4 \cdot Q}{\pi \cdot R^3} = [\text{s}^{-1}]$$

Tab 3.

Indice di fluidità (MFR)

Campioni Tubi PE100	^{d)} MFR 190 C; 5Kg [dg/min]	^{e)} $\dot{\gamma}_{\text{MFR}}$ [s ⁻¹]
D=10550	0.285	0.692
A=12381	0.272	0.661
C=12741	0.282	0.686
B=12742	0.301	0.731
E=14002	0.283	0.688
F=18631	0.287	0.698
G=21017	0.284	0.690



Conclusioni

Creazione di un SGQ su tubi di polietilene

- **su materie prime (granuli di PE100) con accordi su fornitori (UNI EN ISO 12201)**
 - MFR (ISO 1133)
 - OIT (EN 728)
 - contenuto % di nero fumo e relativa distribuzione nella matrice polimerica
 - densità (ISO 1183A)
 - analisi morfologica (SEM, MO, AFM)
- **controllo di prodotti finiti (prima della posa in opera)**
 - determinazione dell'MRS (ISO 9080) e determinazione del PN (classificazione)
 - prove di tenuta in pressione ISO 921 (20°C e 60°C)
 - prove meccaniche a trazione (ISO 6259)
 - prove di resistenza alla frattura per propagazione rapida (RCP) (ISO 13477)
- **ricerca e sviluppo di nuove miscele polimeriche per usi speciali** (resistenza in condizioni particolari, tubi multistrato ecc)



R2B – 6° Salone della Ricerca Industriale
Bologna 8-9 giugno 2011

LABORATORIO di CHIMICA DEGLI ALIMENTI
TECNOPOLO “TERRA & ACQUA TECH”
FERRARA

VINCENZO BRANDOLINI e PAOLA TEDESCHI

ASPETTI PROGETTUALI

VALORIZZAZIONE DI SISTEMI A RIDOTTO IMPATTO AMBIENTALE PER IL POSSIBILE IMPIEGO FERTIRRIGUO DI REFLUI DI DEPURAZIONE

- **Processi di depurazione acque reflue e relativo impatto ambientale**
- **Acque per utilizzi fertirrigui**
- **Riduzione dei trattamenti di depurazione per utilizzi finalizzati verso determinate colture**

VALORIZZAZIONE DI SISTEMI A RIDOTTO IMPATTO AMBIENTALE PER IL POSSIBILE IMPIEGO FERTIRRIGUO DI REFLUI DI DEPURAZIONE

- **Possibilità di utilizzo diretto del refluo depurato e stoccato in bacini appositi su colture specifiche (mais, soia)**
- **Utilizzo del refluo depurato miscelato con acque irrigue tradizionali per trattamenti sottochioma con sistemi goccia a goccia (colture arboree)**
- **Controllo igienico-sanitario delle produzioni ottenute con tali sistemi innovativi**

VANTAGGI PROSPETTABILI

- **Riduzione significativa nei trattamenti di depurazione dei reflui**
- **Risparmio energetico**
- **Riduzione dell'utilizzo di concimi di sintesi**
- **Valorizzazione degli aspetti nutrizionali delle produzioni ottenute con sistemi innovativi**

VANTAGGI PROSPETTABILI

- **Riduzione dell'impatto ambientale legato all'urbanizzazione ed alle attività delle produzioni agricole**
- **Rispetto e valorizzazione del ciclo integrato dell'acqua**

ASPETTI PROGETTUALI

Ricerca di estratti naturali ad attività fungicida da utilizzarsi nella lotta antiparassitaria, in agricoltura

- Per evitare ulteriori problemi di contaminazione ambientale e di salute causati dai tradizionali antiparassitari di sintesi, è stata intrapresa una ricerca per individuare estratti naturali attivi presenti in piante autoctone.
- E' stato notato che il rafano (*Armoracia rusticana*) rilascia un forte odore pungente che causa lacrimazione quando viene tagliato, tritato, o grattugiato. L'odore viene da composti isotiocianati attivati enzimaticamente da sinigrina e tioglucosidi che sono naturalmente presenti in *A. rusticana*.

ASPETTI PROGETTUALI

Ricerca di estratti naturali ad attività fungicida da utilizzarsi nella lotta antiparassitaria, in agricoltura

- Tra le sostanze naturali fungicide anche l'estratto di aglio (*Allium sativum*) è stato trovato essere attivo in varie prove *in vitro*. L'attività dell'aglio si crede sia causata dall'allicina generata dall'enzima allinasi.
- Sulla scorta di tali indicazioni è stata intrapresa una ricerca per determinare l'attività antifungina di estratti di *Allium sativum* verso alcuni funghi patogeni come ad esempio la *Botrytis cinerea*.
- La ricerca è in corso ed i primi risultati ottenuti hanno dimostrato che alcuni degli estratti, preparati secondo diverse modalità, hanno interessanti e significative attività biologiche.

**VALORIZZAZIONE QUALI-QUANTITATIVA DI SISTEMI A RIDOTTO IMPATTO AMBIENTALE
PER IL POSSIBILE IMPIEGO FERTIRRIGUO DI REFLUI DI DEPURAZIONE**

**RICERCA DI ESTRATTI NATURALI AD ATTIVITÀ FUNGICIDA DA UTILIZZARSI
NELLA LOTTA ANTIPARASSITARIA, IN AGRICOLTURA**

**LABORATORIO di CHIMICA degli ALIMENTI
TECNOPOLO "TERRA & ACQUA TECH" - FERRARA**





Giornata dei Ricercatori

di Terra&AcquaTech



11 Marzo 2011 – Polo Tecnologico di Via Saragat - FERRARA

La caratterizzazione della fonte:

un approccio fitochimico e di bioattività nel recupero e valorizzazione di risorse agro-alimentari e ambientali

Dott. Damiano ROSSI

Ricercatore tecnopolo

Zanzi Vivai: molecole insetticide (tiofeni) da piante ornamentali

Exenia Group: estratti supercritici da elicriso per uso cosmetico

Veneto Agricoltura: caratterizzazione del sapore amaro del Radicchio "Rosso di Chioggia"

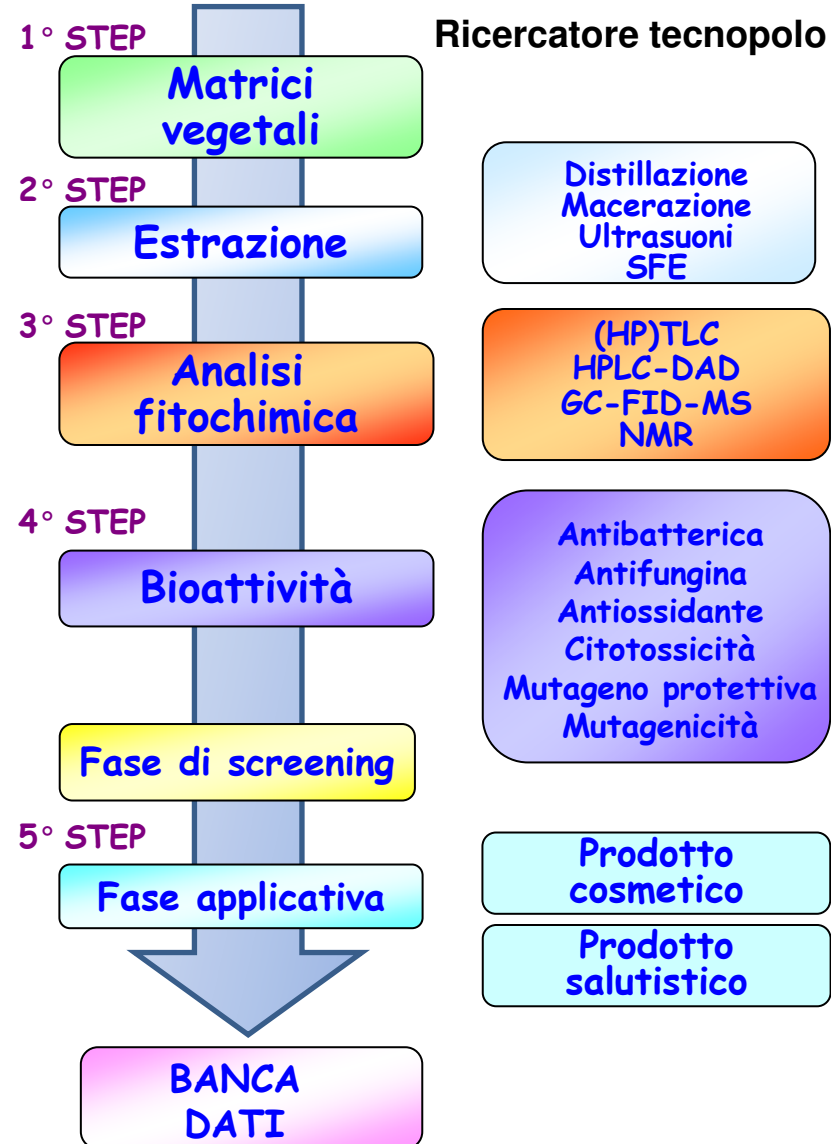
Cannamela - Bonomelli: controllo di qualità di droghe e derivati

Agripharma: caratterizzazione chimica di estratti di piante officinali ed espressione di bioattività in termini di efficacia e sicurezza

MAP Italia: controllo sulla sicurezza di preparati erboristici ayurvedici

ParcAgri: valutazione predittiva delle resistenze biotiche ed abiotiche del patrimonio semenziero

AGER: molecole biocompatibili di origine naturali e strategie innovative nel controllo di organismi patogeni e fitopatogeni in *Pyrus communis*





Giornata dei Ricercatori

di Terra&AcquaTech

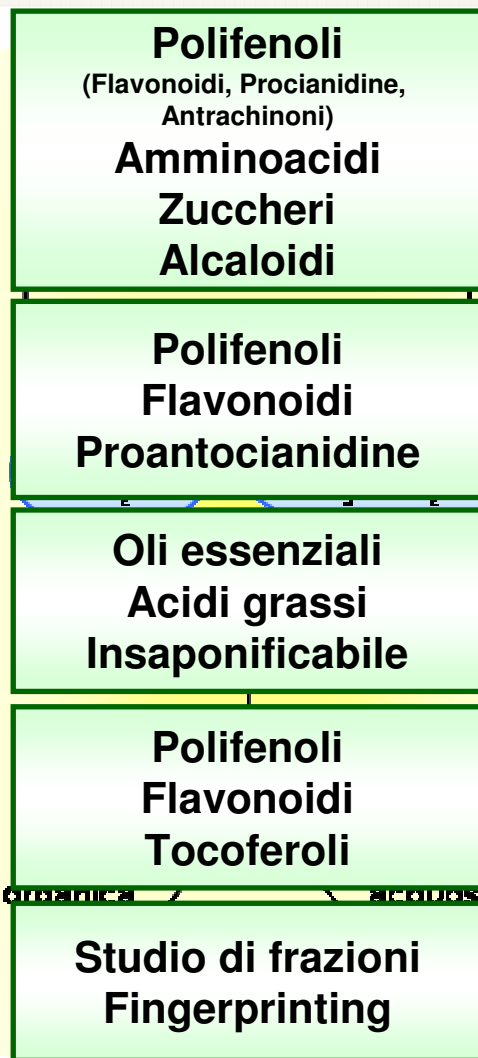


11 Marzo 2011 – Polo Tecnologico di Via Saragat - FERRARA

Dott.ssa Silvia MAIETTI

Assegnista tecnopolo

Analisi delle fonti



Estratto

Caratterizzazione
CHIMICA

Controllo di
QUALITA'

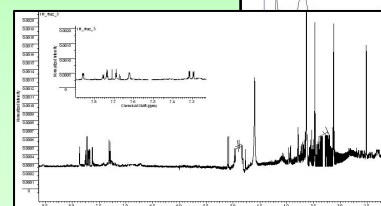
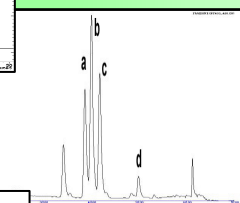
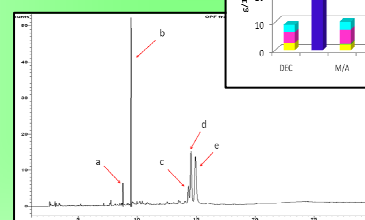
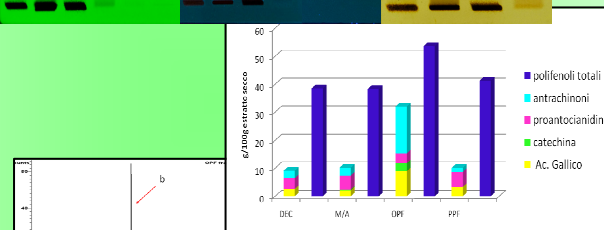
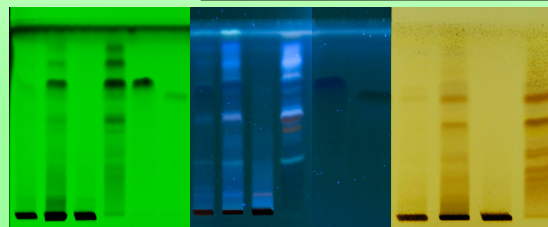
(HP)TLC

SPETTRO-
FOTOMETRIA

GC-FID-MS

HPLC-DAD

NMR



Analisi
multivariate



Giornata dei Ricercatori

di Terra&AcquaTech

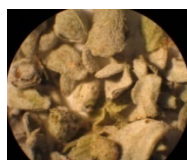


11 Marzo 2011 – Polo Tecnologico di Via Saragat - FERRARA

Dott. Alessandro GRANDINI
Assegnista tecnopolo

Controllo QUALITA'

Origanum vulgare



CONTROLLO QUALITA'

IDENTIFICAZIONE DELLA DROGA
•Analisi macroscopica
•Analisi microscopica

GRADO DI PUREZZA
Quantificazione elementi estranei

Valutazione dell'attività BIOLOGICA

Antiossidante

β-CAROTENE
DPPH
HPTLC - DPPH

Antibatterica

Staphylococcus aureus
Enterococcus faecalis
Micrococcus luteus
Pseudom. aeruginosa
Klebsiella oxytoca
Escherichia coli

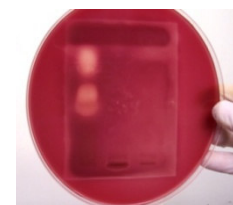
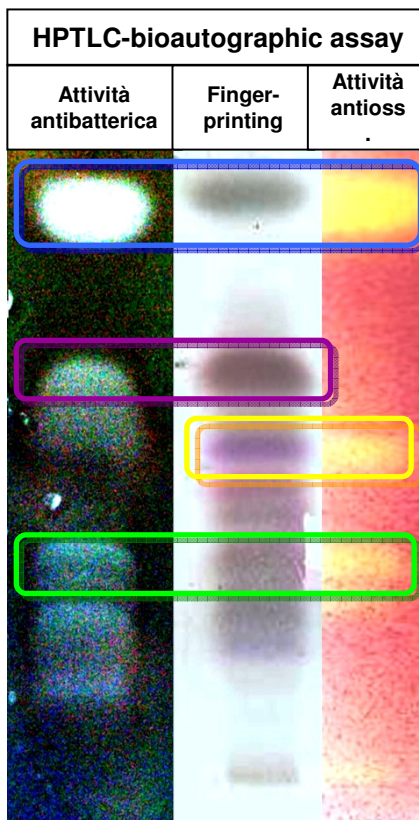
Mutagena
Antimutagena

AMES
D7 test

Efficacia

Sicurezza

HPTLC bioautographic assay



Tecnica semplice e veloce
Frazionamento del fitocomplesso
Relazione: composto chimico – bioattività

Attività antibatterica	Finger-printing	Attività antioss	O.E. %
$R_f = 1.0$			10.21 % δ-cadinene 47.35 % α-calacorene 7.88 % β-calacorene 11.36 % cadalene
$R_f = 0.7$			97.38 % sesquicineolo
$R_f = 0.5$			20.42 % cariofillene ossido 47.26 % 1-10-di-epicubenolo
$R_f = 0.4$			10.52% borneolo 7.97% 4-terpineolo 27.47% epicedrolo 7.88% Selina-6-en-4-olo 6.21% eremoligenolo 7.17% <i>cis</i> -calamenen-10-olo 6.90% <i>trans</i> -calamenen-10-olo

Tipologie di terreni diversi

Sabbioso
Medio impasto

PASSIFLORA

Frutti



Vitamina C
Zuccheri

Agro-alimentare
Erboristico
Nutraceutico

Parti aeree



Flavonoidi
Alcaloidi
Oli essenziali
Zuccheri

Nutraceutica
Erboristico
Agro-alimentare
Cosmetico

Proprietà cosmetiche

Emolliente
Lenitiva
Antiage



Proprietà medicinali

Sedativa e calmante
Ipnotica
Spasmolitica
Antinfiammatoria



Scheda botanica

Famiglia: Passifloraceae

Genere: Passiflora

Specie: *Passiflora incarnata*

Origine: Sudamerica

Descrizione: Pianta erbacea perenne con fusti quadrangolari, rampicanti, striati e cavi, lunghi fino a 6-7 metri, foglie alterne, ovali, lobate; all'ascella si originano esili cirri. I fiori sono solitari e molto caratteristici, colorati e complessi, con peduncolo lungo fino a 8 cm. Il frutto è una bacca carnosa, ovale di colore dal giallo-verde al rosso-brunastro, contenente numerosi semi appiattiti (frutto della passione o maracuja).

Droga: parti aeree

Proprietà: Sedativa, antispasmodica, antinevrotica, ansiolitica. Utilizzata come calmante nei casi di ansia, insonnia, mal di testa, nevralgie e convulsioni.

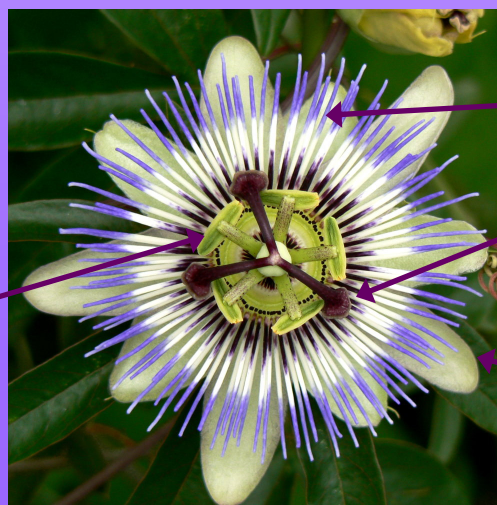
Specie ad uso terapeutico: *P. incarnata*, *P. lutea*, *P. coerulea*

Specie ad uso alimentare: *P. edulis*, *P. quadrangularis*, *P. macrocarpa*



Flos Passionis
fiore della passione

stami e antere = 5 piaghe



calice = corona di spine

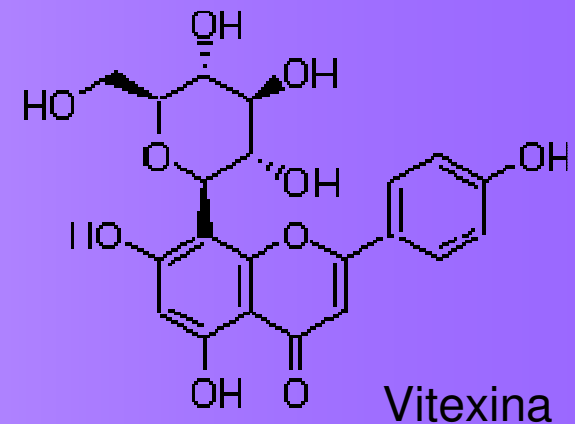
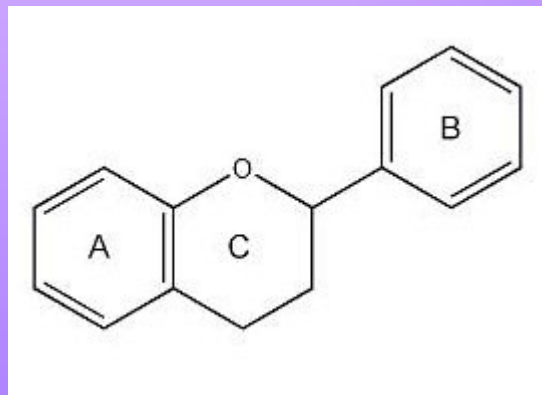
stili = 3 chiodi usati per la crocefissione

**5 sepali + 5 petali = apostoli
(Giuda e Pietro sono esclusi per il loro tradimento)**

Valorizzazione della fonte vegetale

Principi attivi → composti responsabili dell'attività biologica della droga

Passiflora → **FLAVONOIDI** (vitexina, isovitexina, orientina, isoorientina)





Analisi di Estratti di *Passiflora incarnata* L.

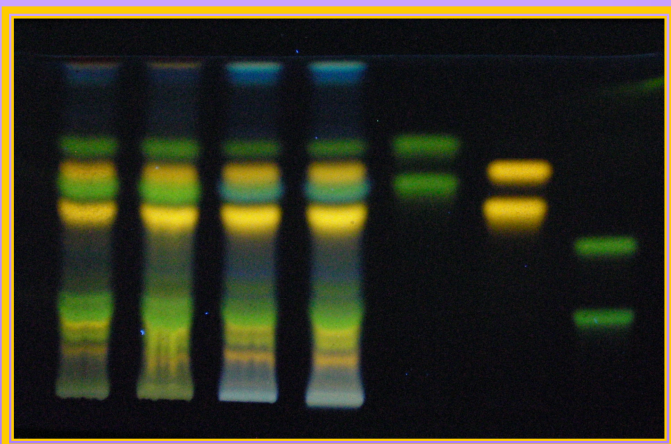
Preparazione delle Tinture Madri:

Macerazione in miscela etanolo:acqua 60:40 – Rapporto D/E 1:10 per 21 giorni

Valutazioni da Farmacopee e Approfondimenti Fitochimici

TLC

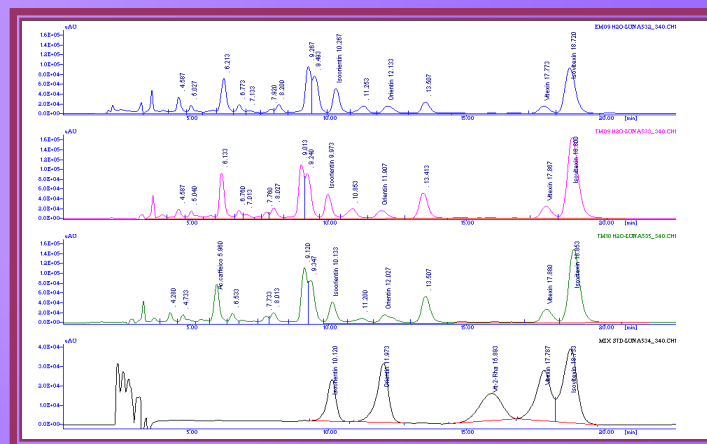
(Thin Layer Chromatography)



Saggi cromatografici

HPLC

(High Performance Liquid Chromatography)



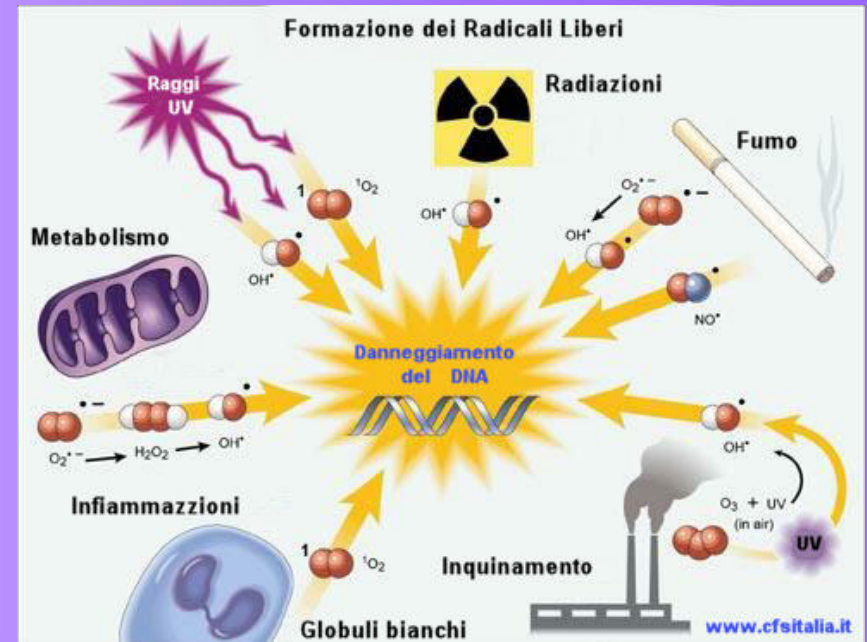
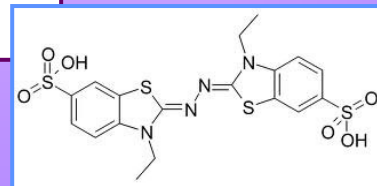
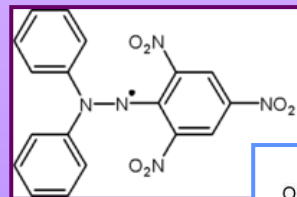
Attività biologica delle Tinture Madri di *Passiflora incarnata* L.

Attività antiossidante

capacità di una sostanza o di un fitocomplesso di inibire i processi di ossidazione causati dai radicali liberi

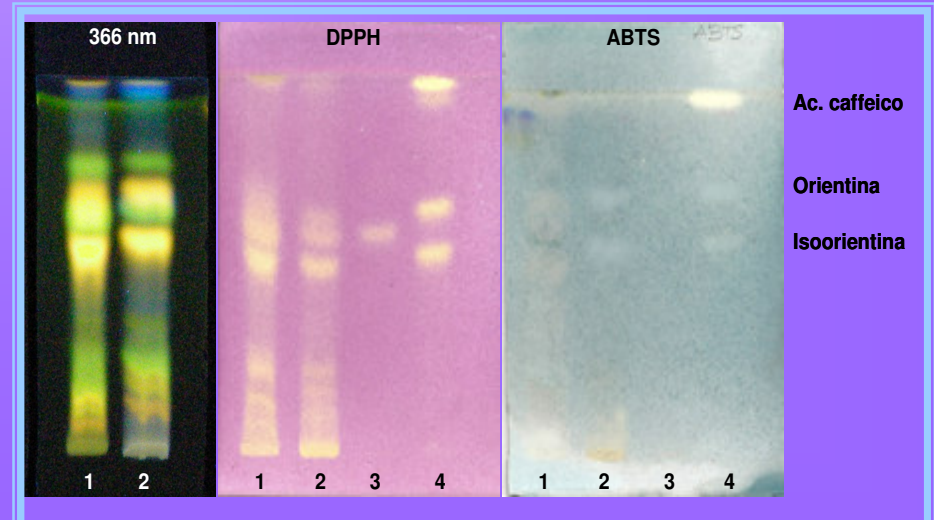
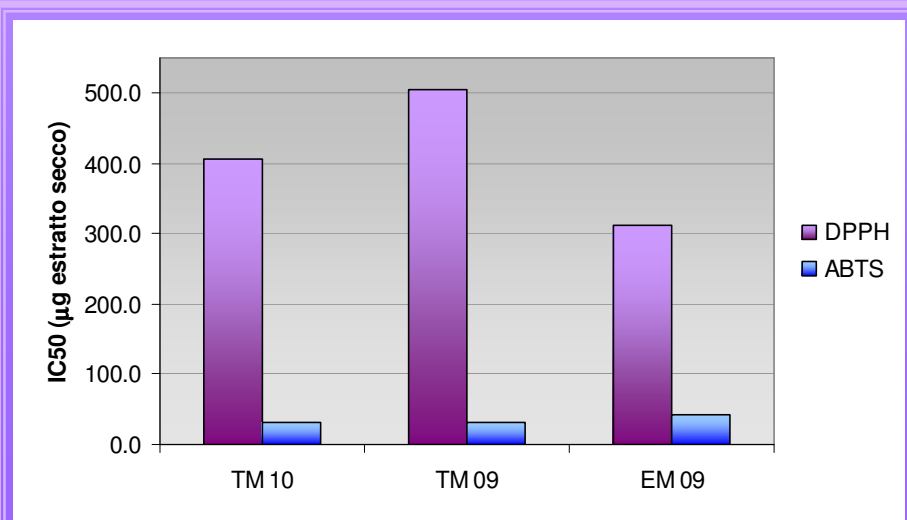
DPPH

ABTS



Saggi spettrofotometrici

Saggi su TLC

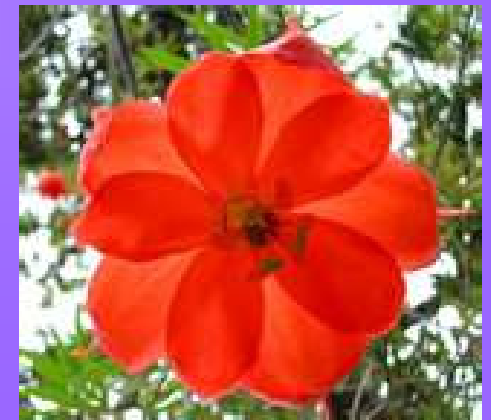


Conclusioni e prospettive

- Le analisi effettuate hanno permesso di caratterizzare i fitocomplessi rendendo possibile un confronto diretto tra i campioni.
- Lo studio sarà esteso ad una serie di lotti ottenuti variando opportunamente le condizioni ed i tempi di semina, di coltivazione e di raccolta (tempo balsamico), in modo da ricercare le condizioni ottimali per massimizzare la qualità del prodotto intesa come resa in principi attivi.
- La ricerca tesa alla valorizzazione di metaboliti secondari di interesse nell'ambito salutistico prevede anche uno screening di attività biologiche che possano indicare un possibile utilizzo commerciale dei prodotti.
- Tale progetto sperimentale rappresenta anche un modello di filiera produttiva tipica del nostro territorio.



Grazie
per
l'attenzione!



Bioindicazione delle acque: Cristina Munari (Ricercatore a Tempo Determinato), mnc@unife.it
ref. Prof. Michele Mistri, msm@unife.it

Temi di ricerca:

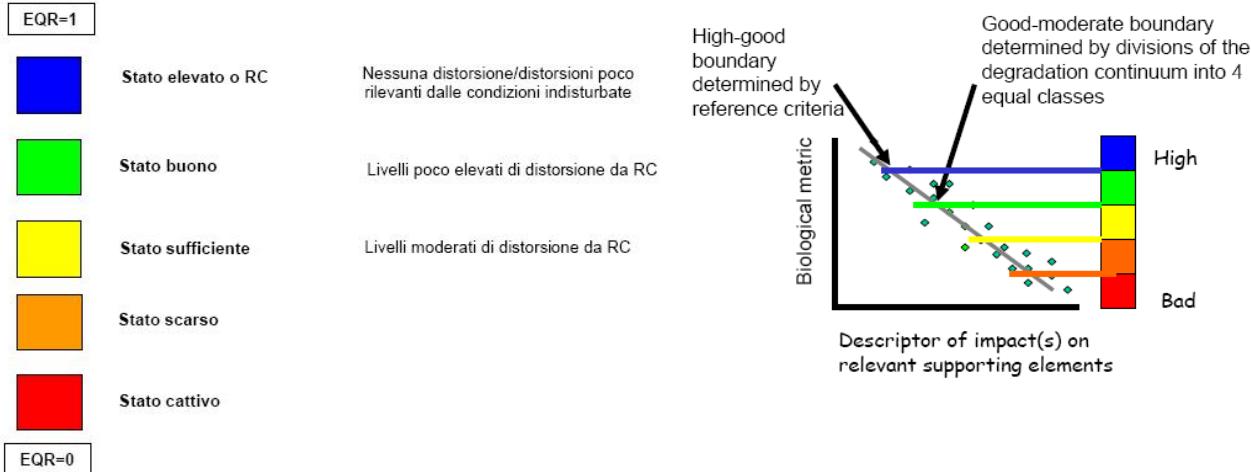
- Valutazione dello Stato di Qualità Ecologica di ambienti acquatici mediante elementi di qualità biologica (comunità macrobentoniche) ai sensi della 2000/60/EC
- Studio degli impatti ambientali ed effetti delle pressioni antropiche sull'ambiente acquatico
- Monitoraggio ambientale per la attuazione di piani di gestione delle acque, pianificazione di interventi di protezione e recupero della qualità e funzionalità ecosistemica (Direttiva 2000/60/EC), e per la valutazione delle attività di ripristino



- Validazione ed implementazione dell'indice BITS inserito nel DLg 260/10 'Regolamento recante i criteri tecnici per la classificazione dello Stato dei corpi idrici superficiali ...'



- Intercalibrazione di indicatori nell'ambito del MED-GIG coordinato da ISPRA
- Valutazione delle metodologie esistenti e sviluppo di nuovi indicatori ai sensi della WFD



- Valutazione delle risorse biologiche e sviluppo di modelli per la loro gestione e sfruttamento ai fini di uno sviluppo sostenibile





tecnopolo
università di ferrara

Teknehub

Terra&Acqua Tech

Mech Lab

LTTA



Metodi Elettrochimici per la Generazione di Ossidanti Forti: Possibilità di Applicazione nei Processi di Potabilizzazione e nei Trattamenti di Depurazione delle Acque Reflue

Achille De Battisti

Sergio Ferro

*Martina Donatoni**

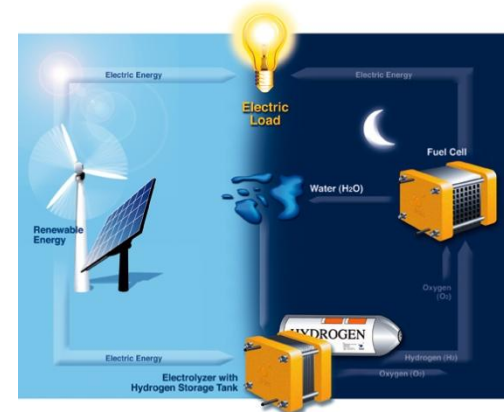
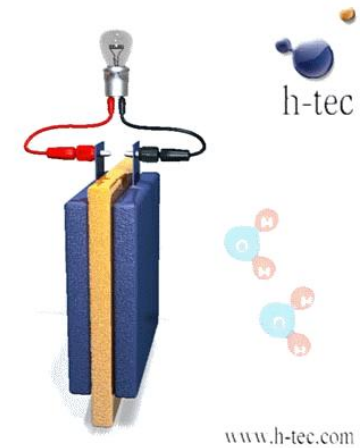
*Alexander Morozov***

*Davide Rosestolato**

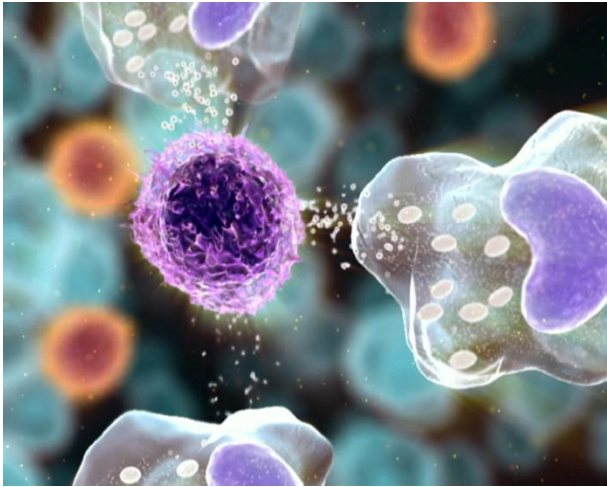
**Laboratorio di Elettrochimica
Dipartimento di Biologia ed Evoluzione
Università di Ferrara**

Potenzialità dell'elettrochimica

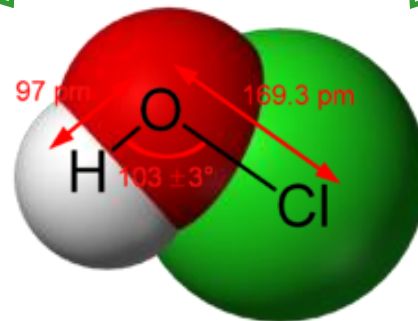
- **Conversione di energia chimica in energia elettrica (*generatori*)**
- **Conversione di energia elettrica in energia chimica (*elettrolizzatori*)**



Background scientifico: Imitiamo Madre Natura!



**Effetto: energica
azione biocida,
patogeni distrutti
(tempi brevi)**



Luoghi comuni sfavorevoli all'uso delle tecniche elettrochimiche per trattamenti di potabilizzazione e depurazione di acque

- ✓ **Difficoltà di applicazione per via della scarsa conduttività delle acque da trattare**
- ✓ **Elevato consumo di energia**
- ✓ **I materiali elettrodi sono costosi**
- ✓ **Le sostanze chimiche sono più facilmente acquisibili**
- ✓ **i reattori sono complessi e di difficile utilizzo**



In realtà:

- ✓ **L'elettrolisi può essere condotta anche in presenza di concentrazioni saline molto basse (e.g.: processi di sterilizzazione)**
- ✓ **Il consumo energetico è strettamente legato alla quantità di acqua da trattare**
- ✓ **I tempi di pay-back per l'impianto sono ragionevolmente bassi**
- ✓ **I reattori sono commercialmente disponibili e facilmente controllabili**

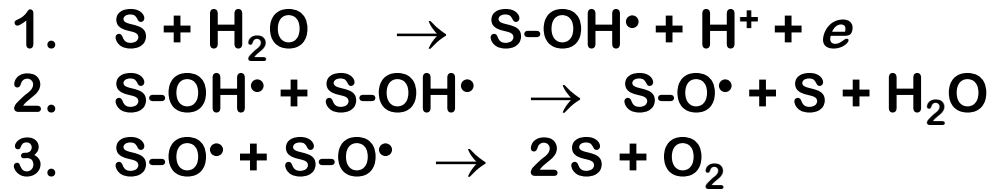
Il supporto dell'Elettrochimica Fondamentale:

Le reazioni di sviluppo di O_2 and Cl_2 rappresentano un elemento centrale nei processi di incenerimento elettrochimico delle sostanze organiche disciolte e nei processi di sterilizzazione

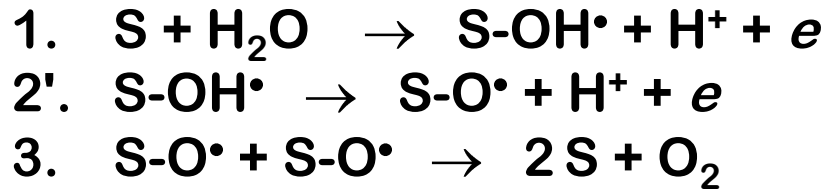
- ✓ **Importanti legami con i fondamenti del''elettrocatalisi**
- ✓ **una solida base per lo sviluppo degli studi dalla prova di banco all'impianto commerciale**

Alcuni utili richiami di elettrochimica:

La reazione di sviluppo d'ossigeno

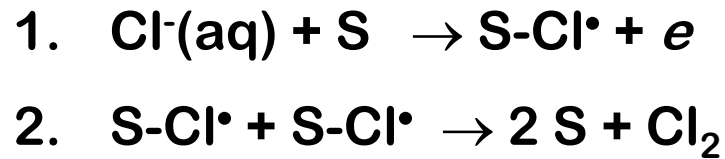


*Formazione
chimica
dell'ossido*

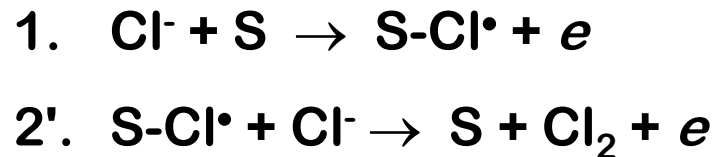


*Formazione
elettrochimica
dell'ossido*

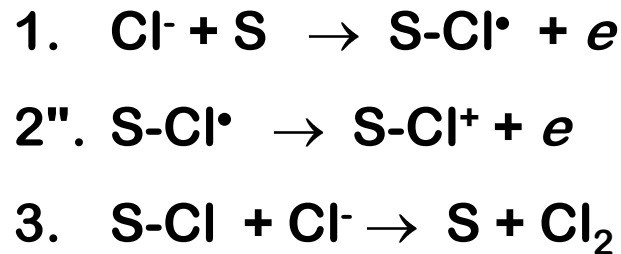
La reazione di sviluppo di cloro (I):



Volmer - Tafel



Volmer - Heyrovsky



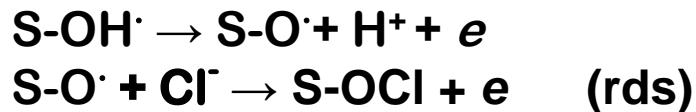
Krishtalik

In tutti i casi, $\text{S-Cl}^\bullet \equiv$ rappresenta il radicale adsorbito

La reazione di sviluppo di cloro (II):

Esiste un collegamento tra chl.e.r. and o.e.r.?

Il meccanismo di Erenburg....diverso stadio iniziale e diversa reattività superficiale:



Ossidanti forti in forma adsorbita si possono formare sotto appropriate condizioni sperimentali (polarizzazione, composizione della soluzione).

Essi si comportano più come agenti di trasferimento d'ossigeno, che come agenti di trasferimento di cloro

L'incenerimento elettrochimico può essere condotto per via "indiretta"

- R.G.Erenburg, *Elektrokhimiya*, 20(1984)1602,
- V. Consonni and S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.*, 228(1987)393

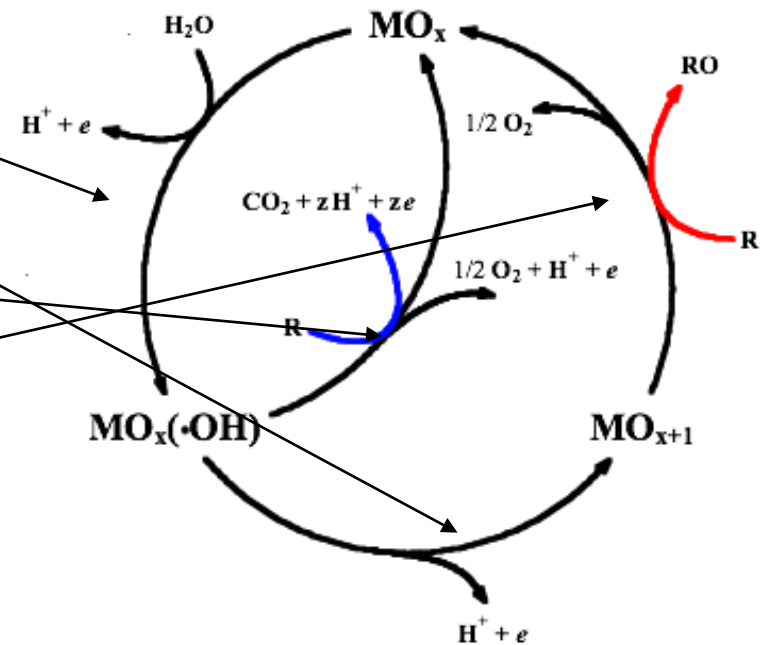
Ossidazione Electrochimica Diretta

Radicali ossidrilici altamente instabili sono generati ad elettrodi di bassa attività catalitica (PbO_2 , SnO_2 , elettrodi di diamante conduttore...)

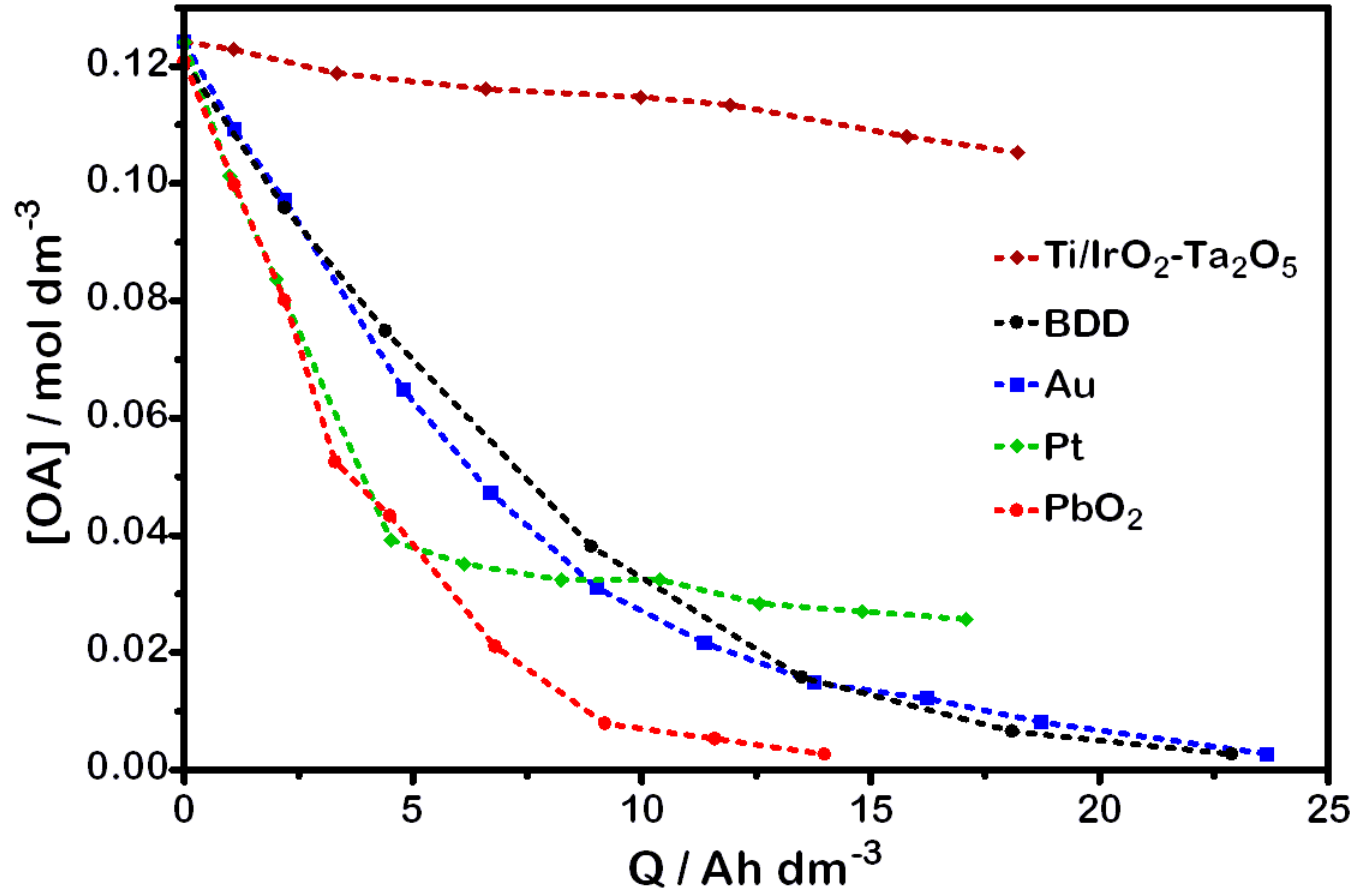
Stabilizzazione dei radicali $\text{OH}\cdot$ da parte del reticolo dell'ossido metallico (il materiale elettrodico)

Cattivi catalizzatori: alta resa dell'incenerimento elettrochimico

Buoni catalizzatori: bassa resa dell'incenerimento elettrochimico



Ossidazione Electrochimica – Il Materiale Elettrodico



Acido Ossalico - Ossidazione Diretta

Conc. del substrato: 0.12M ; elettrolita di supporto: 1N H₂SO₄

Ossidazione Electrochimica Indiretta

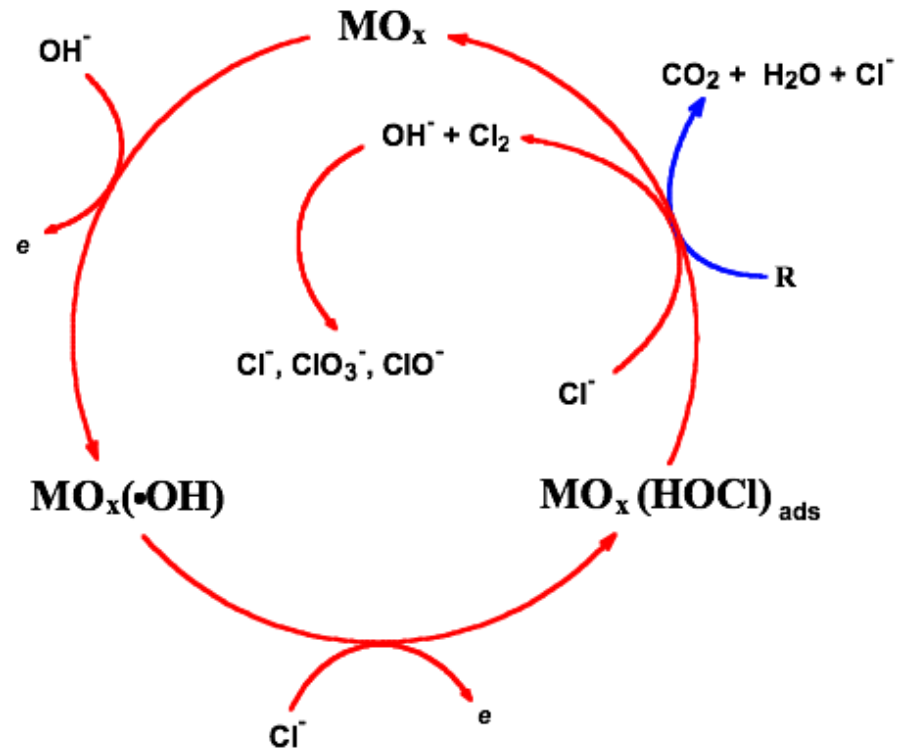
- Buoni catalizzatori per la RSO (RuO_2 , IrO_2) basse rese per l'IE, bassa service life
- Cattivi catalizzatori (PbO_2 , SnO_2 , BDD) buone rese per l'IE
- Mediatori inorganici possono divenire un'alternativa interessante

Ione Cloruro: la sua ossidazione avviene a potenziali più bassi dello sviluppo d'ossigeno

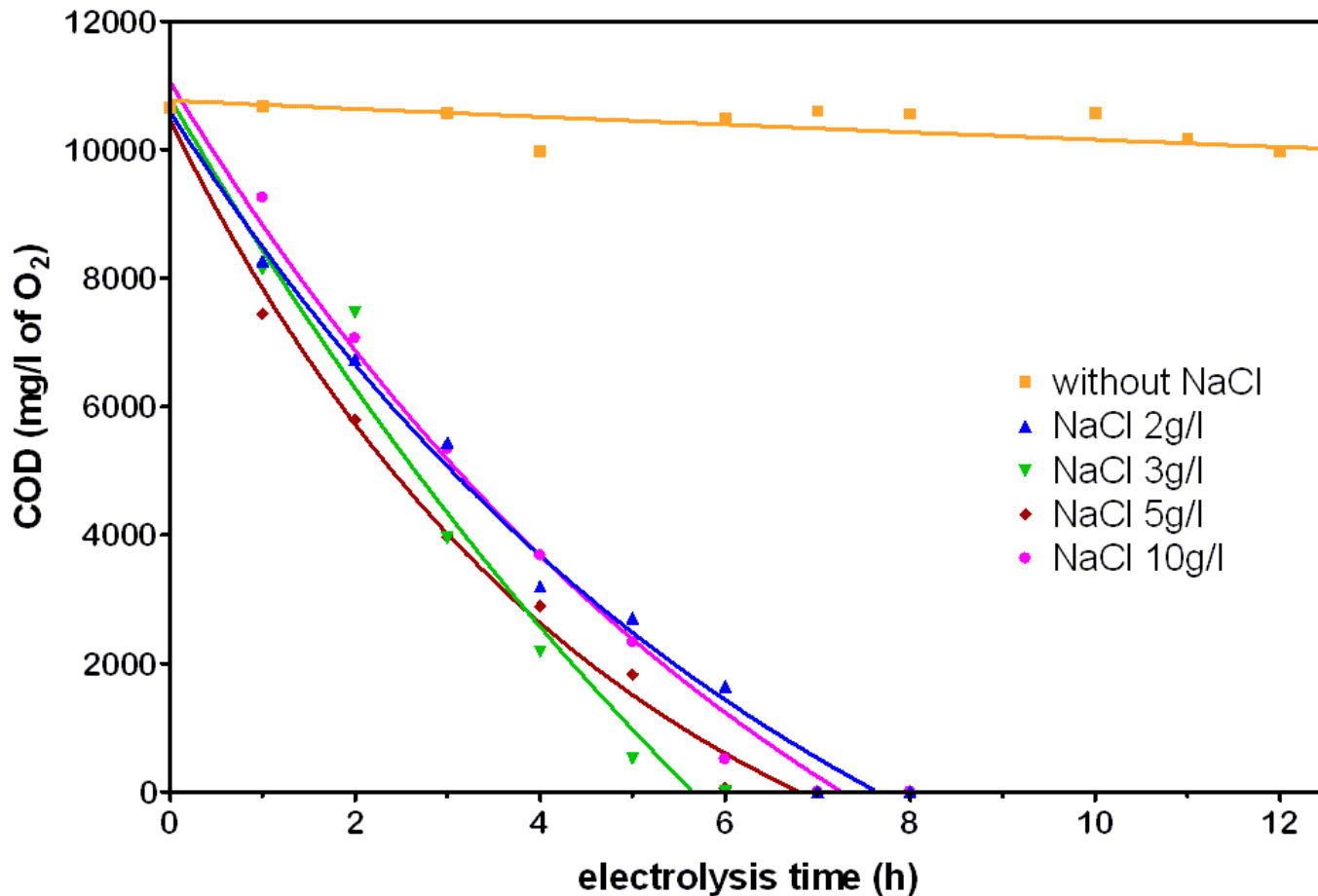
La concomitante formazione di radicali Cl^\bullet ed OH^\bullet può condurre alla formazione di ossi-cloro radicali

Un possibile vantaggio della mediazione degli ioni cloruro:

Maggior scelta di materiali elettrodi

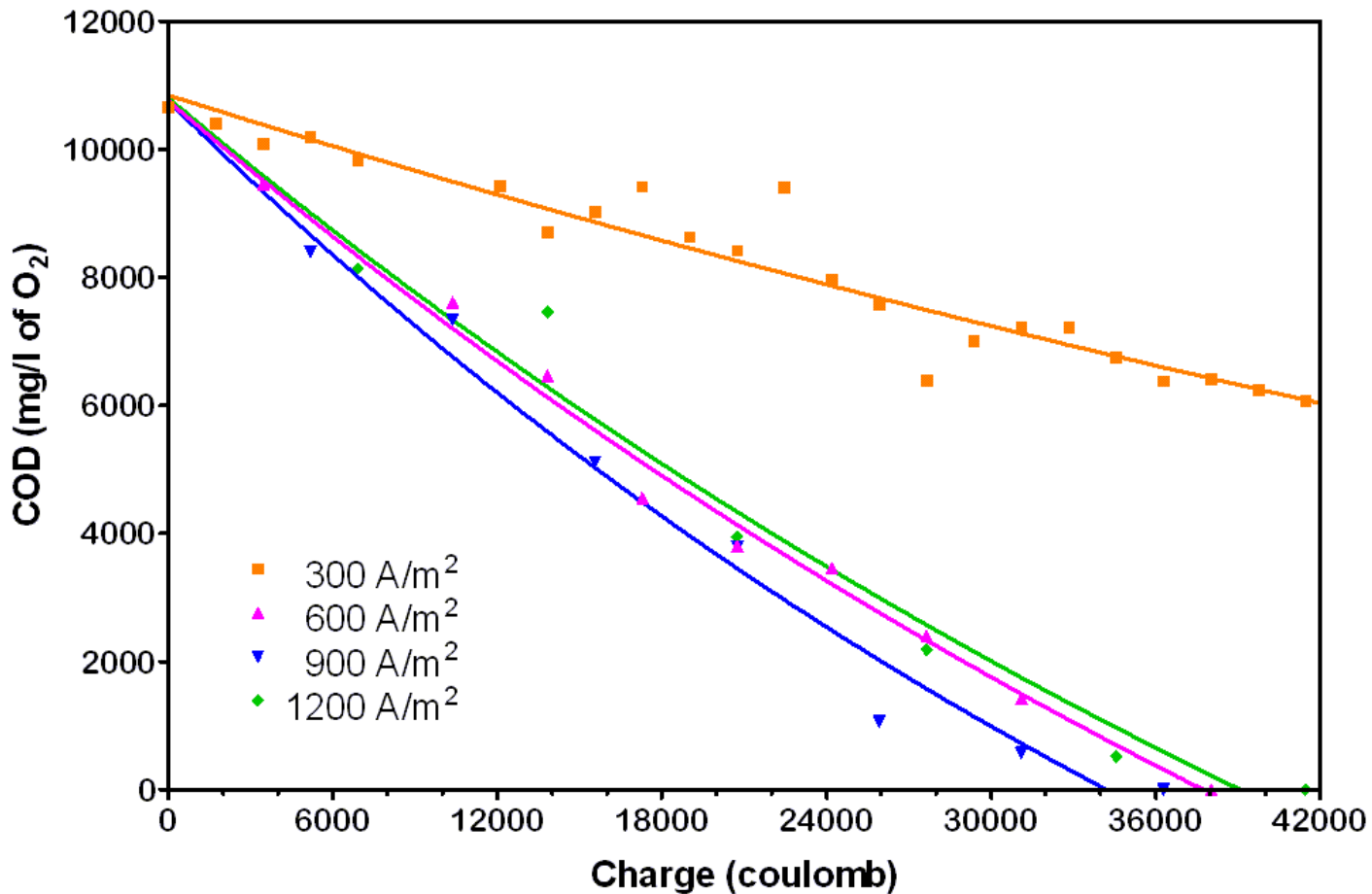


Ossidazione Indiretta – Ruolo dei diversi parametri



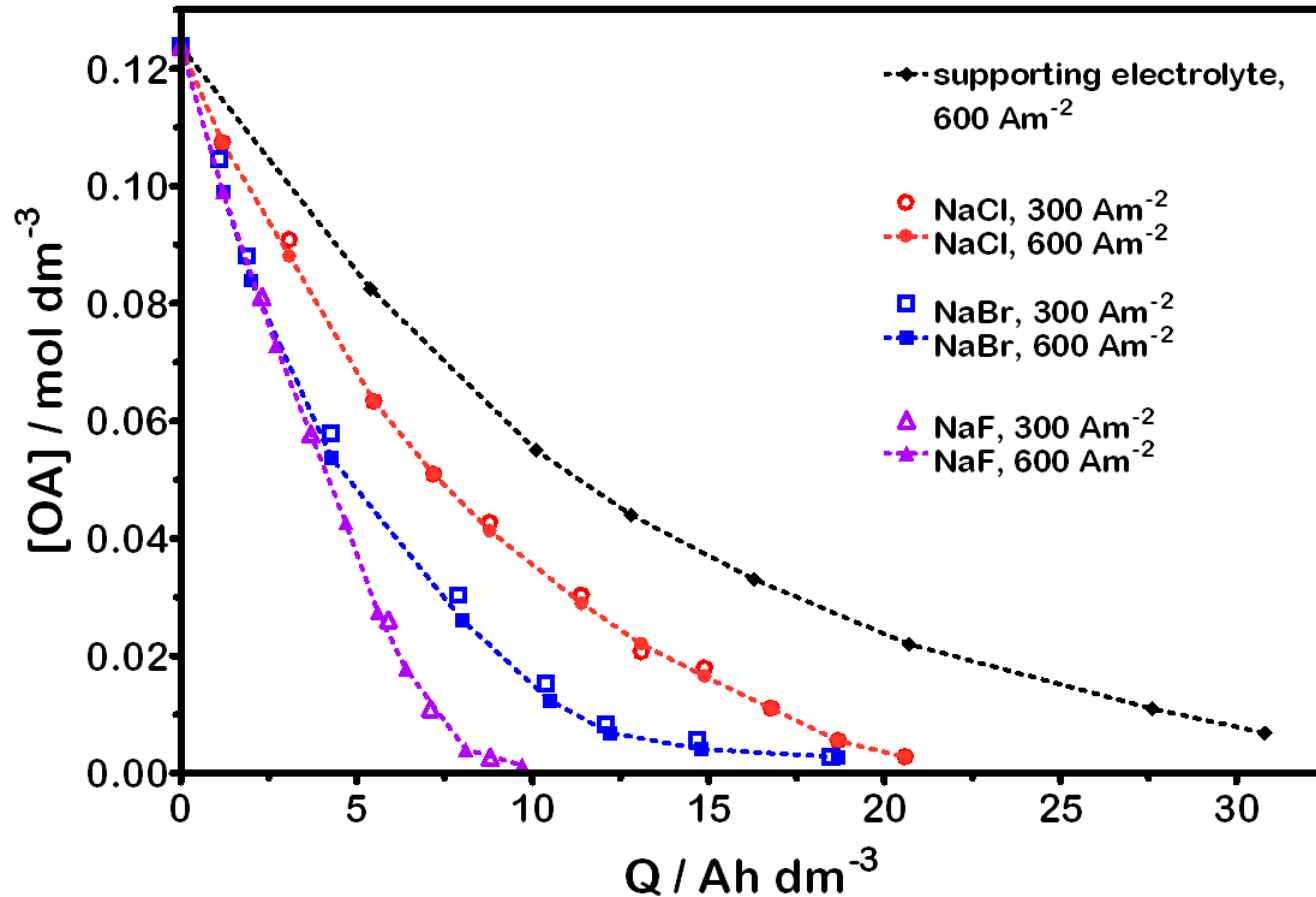
Glucosio 10 g/l in 1M Na₂SO₄ + 0.1M NaOH; Ti/Pt at 1200 A/m² and 25 ° C

Ossidazione Indiretta – Ruolo dei diversi parametri



Glucosio 10 g/l in 1M Na₂SO₄ + 0.1M NaOH + NaCl 3 g/l; Ti/Pt at 25 ° C

Ossidazione Electrochimica Indiretta

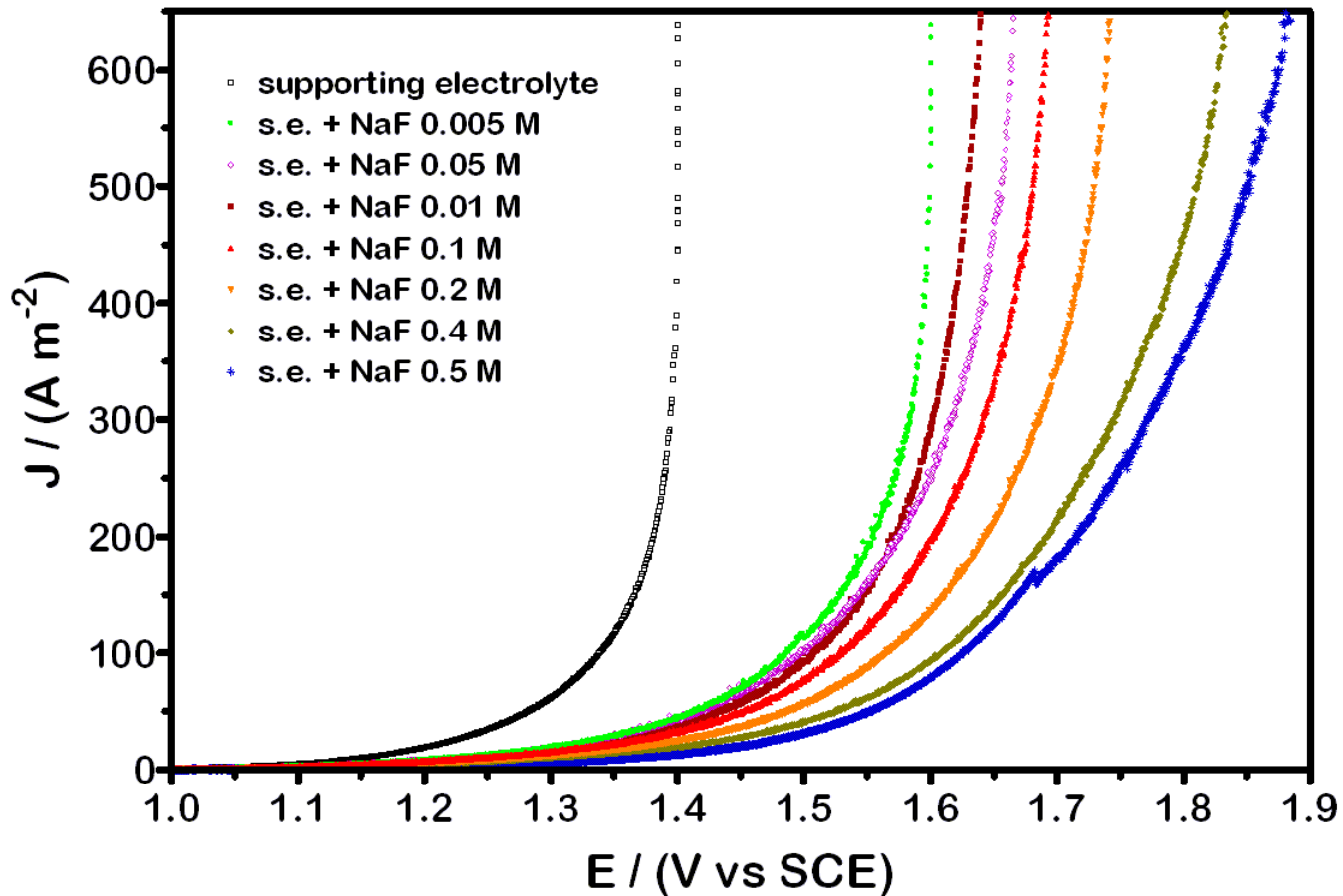


Acido Ossalico – ossidazione diretta e mediata ad elettrodo di Pt

conc: 0.12M ; NaX conc.: 5 g/l

El. Di supporto: 0.25M NaOH + 0.5M Na₂SO₄

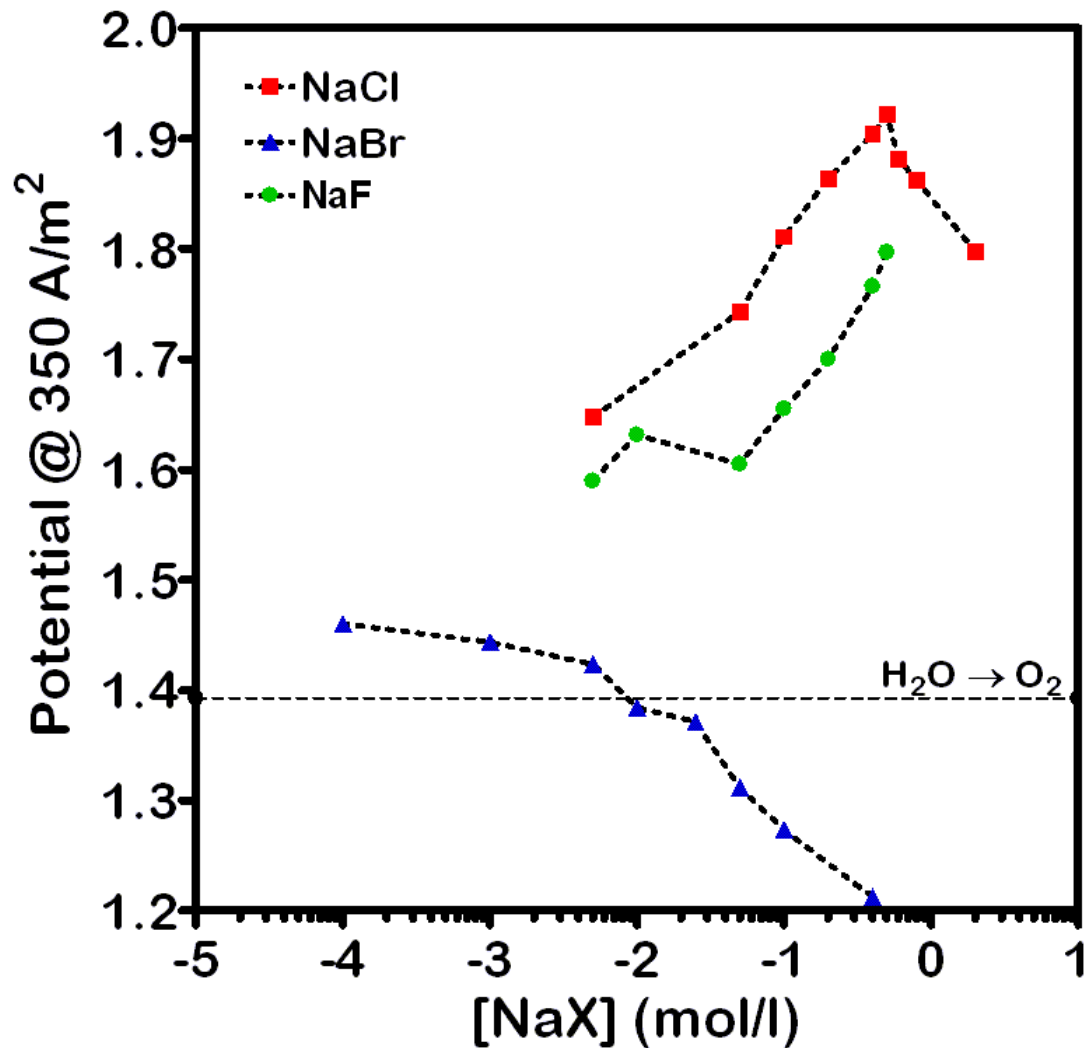
Ossidazione elettrochimica indiretta (?)



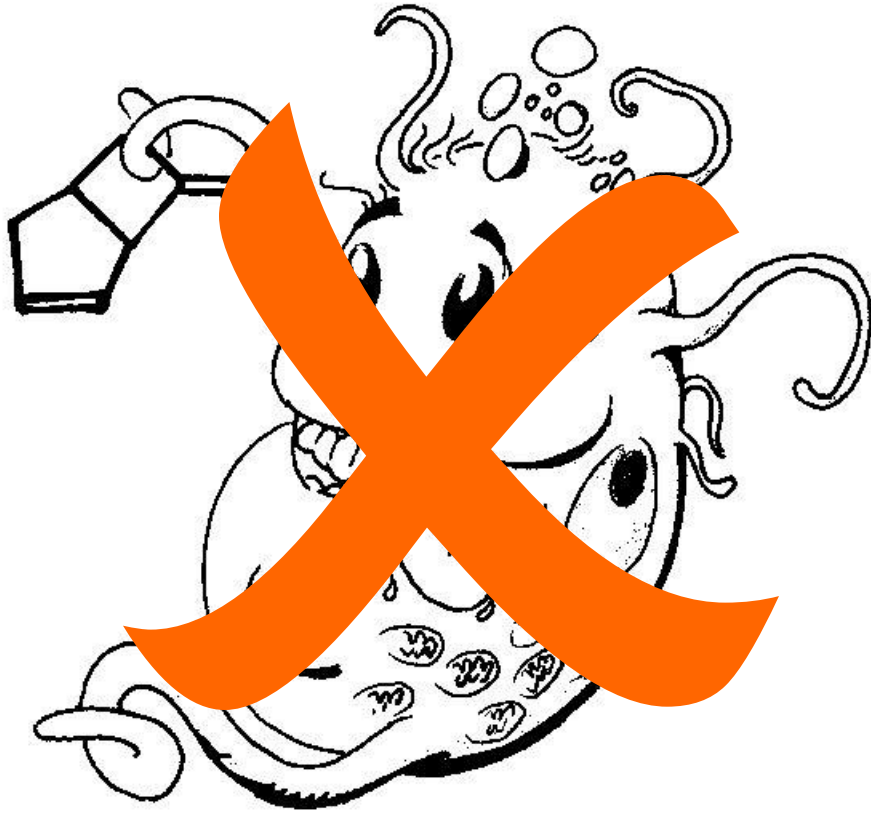
Effetto della concentrazione di NaF sulle caratteristiche corrente/potenziale ad elettrodi di Pt

El. Di supporto: 0.25M NaOH + 0.5M Na₂SO₄

3.3 Electrochemical Oxidation – The electrode material



Oltre l'incenerimento elettrochimico: un possibile mezzo di sterilizzazione



Obiettivi

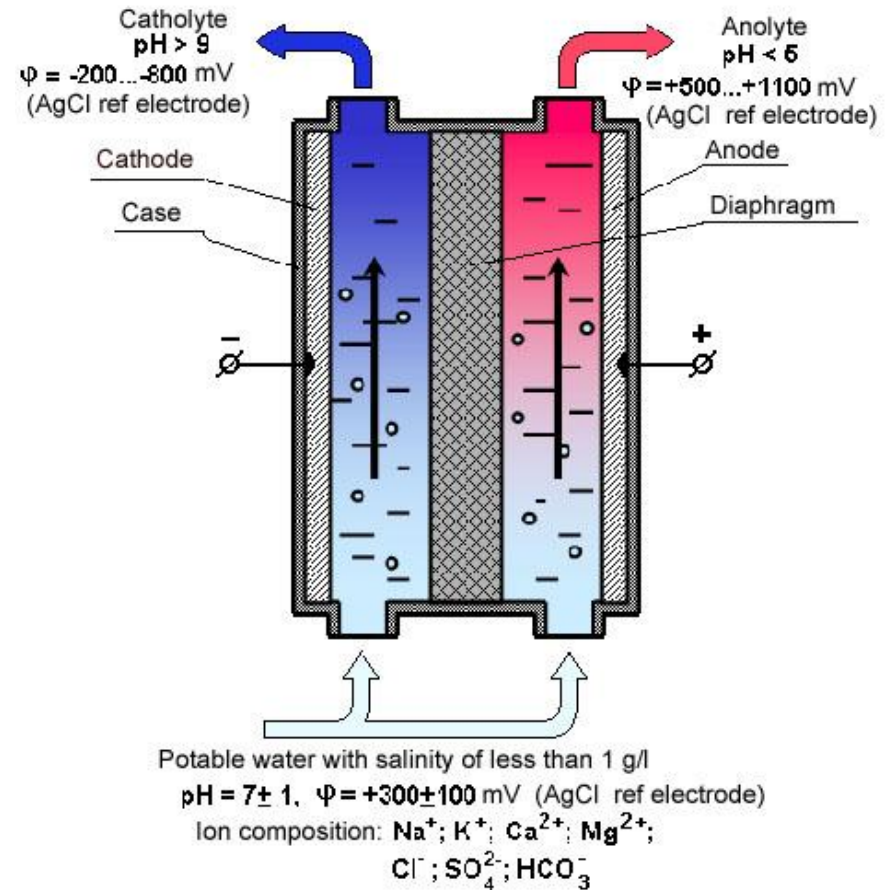
Sterilizzazione di
acque/soluzioni in campo
medico

Trattamenti di sterilizzazione
in processi di potabilizzazione

Generation of fresh water anolyte and catholyte

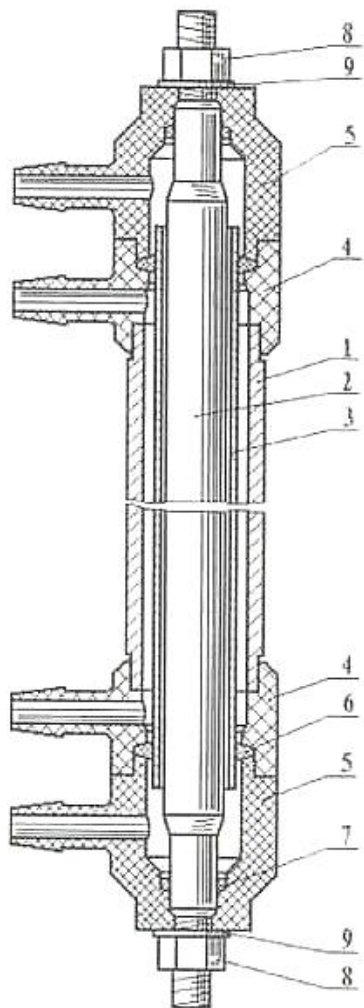
Some chemical reactions that may take place in the electrochemical treatment of potable water

Anode reactions	Cathode reactions
$2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e} \rightarrow 4\text{H}^+ + \text{O}_2$	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$
$2\text{H}_2\text{O} - 2\text{e} \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}_2$	$\hat{\text{I}}_2 + \hat{\text{a}} \rightarrow \hat{\text{I}}_2^-$
$\text{O}_2 + \hat{\text{I}}_2\hat{\text{I}} - 2\text{e} \rightarrow \text{O}_3 + 2\hat{\text{I}}^+$	$\hat{\text{I}}_2 + \hat{\text{I}}_2\hat{\text{I}} + 2\hat{\text{a}} \rightarrow \hat{\text{I}}_2\hat{\text{I}}_2^- + \hat{\text{I}}_2^-$
$\text{OH}^- - \text{e} \rightarrow \text{HO}^\bullet$	$\hat{\text{I}}_2\hat{\text{I}}_2^- + \hat{\text{I}}_2\hat{\text{I}} + \hat{\text{a}} \rightarrow \text{HO}^\bullet + 2\hat{\text{I}}_2\hat{\text{I}}^-$
$3\text{H}_2\text{O} - 6\text{e} \rightarrow \text{O}_3 + 6\text{H}^+$	$\hat{\text{I}}_2 + 2\hat{\text{I}}^+ + 2\hat{\text{a}} \rightarrow \hat{\text{I}}_2\hat{\text{I}}_2$
$\text{O}_2 + 2\text{OH}^- - 3\text{e} \rightarrow \text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{e}_{\text{cathode}} + \hat{\text{I}}_2\hat{\text{I}} \rightarrow \hat{\text{a}}_{\text{aq}}$
$\hat{\text{I}}_2\hat{\text{I}} - \hat{\text{a}} \rightarrow \text{HO}^\bullet + \hat{\text{I}}^+$	$\hat{\text{I}}^+ + \hat{\text{a}}_{\text{aq}} \rightarrow \text{H}^\bullet$
$\hat{\text{I}}_2\hat{\text{I}}_2 - \hat{\text{a}} \rightarrow \hat{\text{I}}_2\hat{\text{I}}_2^\bullet + \hat{\text{I}}^+$	$\hat{\text{I}}_2\hat{\text{I}} + \hat{\text{a}}_{\text{aq}} \rightarrow \text{H}^\bullet + \hat{\text{I}}_2\hat{\text{I}}^-$
$3\text{OH}^- - 2\text{e} \rightarrow \hat{\text{I}}_2\hat{\text{I}}_2^- + \hat{\text{I}}_2\hat{\text{I}}$	$\text{CO}_3^{2-} + 6\hat{\text{I}}^+ + 4\hat{\text{a}} \rightarrow \text{HCHO} + \hat{\text{I}}_2\hat{\text{I}}$
$\text{H}_2\text{O} - 2\text{e} \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{O}^\bullet$	$\text{CO}_3^{2-} + 8\hat{\text{I}}^+ + 6\hat{\text{a}} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + 2\hat{\text{I}}_2\hat{\text{I}}$
$\text{H}_2\text{O} - \text{e} \rightarrow \text{H}^\bullet + \text{OH}^\bullet$	$2\text{CO}_3^{2-} + 4\hat{\text{I}}^+ + 2\hat{\text{a}} \rightarrow \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 2\hat{\text{I}}_2\hat{\text{I}}$
$3\text{OH}^- - 2\text{e} \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	$2\text{CO}_2 + 2\hat{\text{I}}^+ + 2\hat{\text{a}} \rightarrow \hat{\text{I}}_2\text{C}_2\hat{\text{I}}_4$
$2\text{Cl}^- - 2\text{e} \rightarrow \text{Cl}_2$	$\text{CO}_2 + 2\hat{\text{I}}^+ + 2\hat{\text{a}} \rightarrow \hat{\text{I}}_2\text{Cl}_2\text{OH}$
$\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} - 2\text{e} \rightarrow \text{HClO} + \text{H}^+$	$\text{CO}_3^{2-} + 2\hat{\text{I}}_2\hat{\text{I}} + 2\hat{\text{a}} \rightarrow \text{HCO}_2^- + 3\hat{\text{I}}_2\hat{\text{I}}^-$
$\text{Cl}^- + 2\hat{\text{I}}_2\hat{\text{I}} - 4\text{e} \rightarrow \text{HClO}_2 + 3\hat{\text{I}}^+$	$2\text{SO}_4^{2-} + 5\text{H}_2\text{O} + 8\text{e} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 10\text{OH}^-$
$\text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O} - 5\text{e} \rightarrow \text{ClO}_2 + 5\text{H}^+$	$2\text{SO}_4^{2-} + 4\hat{\text{I}}^+ + 2\hat{\text{a}} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\hat{\text{I}}_2\hat{\text{I}}$
$\text{Cl}^- + 4\text{OH}^- - 4\text{e} \rightarrow \text{ClO}_3^- + 2\hat{\text{I}}_2\hat{\text{I}}$	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightarrow \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$
$\text{Cl}^- + 4\text{OH}^- - 5\text{e} \rightarrow \text{ClO}_2 + 2\hat{\text{I}}_2\hat{\text{I}}$	$\text{SO}_4^{2-} + 4\hat{\text{I}}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3 + \hat{\text{I}}_2\hat{\text{I}}$
$\text{Cl}^- + 2\text{OH}^- - 2\text{e} \rightarrow \text{ClO}^- + \hat{\text{I}}_2\hat{\text{I}}$	$\text{NO}_3^- + 5\text{H}_2\text{O} + 6\text{e} \rightarrow \text{NH}_2\text{OH} + 7\hat{\text{I}}_2\hat{\text{I}}^-$
$\text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O} - 5\text{e} \rightarrow \text{ClO}_2 + 4\hat{\text{I}}^+$	$2\text{NO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4^{2-} + 4\hat{\text{I}}_2\hat{\text{I}}^-$
$2\text{SO}_4^{2-} - 2\text{e} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	$\text{N}_2 + 5\text{H}^+ + 4\text{e} \rightarrow \text{N}_2\text{H}_5^+$
$2\text{H}_2\text{CO}_3^{2-} - 2\text{e} \rightarrow \text{C}_2\text{O}_6^{2-} + 4\text{H}^+$	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Fe}$



Un approccio reale, una tecnologia migliorabile

← 23 cm →



9 cm

Caratteristiche

Acqua trattata: 1 litro/minuto

potenziale redox : $-0.05 V_{SCE}$
(acqua potabile: $0.3 \div 0.4 V_{SCE}$)

service life : 2.000.000 litri

(e.g. 20 l /giorno \Rightarrow 274 anni !!!)

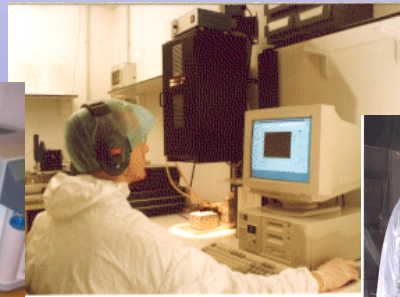
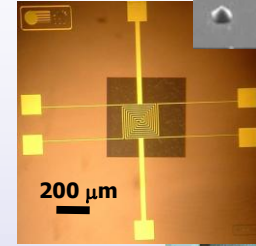
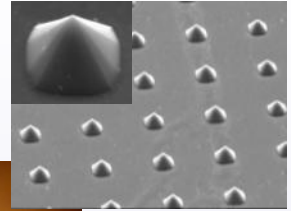
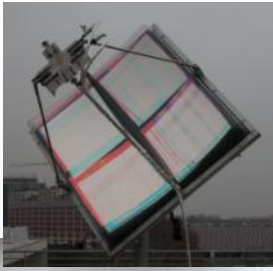
Laboratorio Semiconduttori e Sensori

Attività di ricerca nel fotovoltaico

Prof. Vincenzo Guidi
Maria Cristina Carotta
Cesare Malagù
Donato Vincenzi

Alessio Giberti
Andrea Mazzolari
Stefano Baricordi
Sandro Gherardi

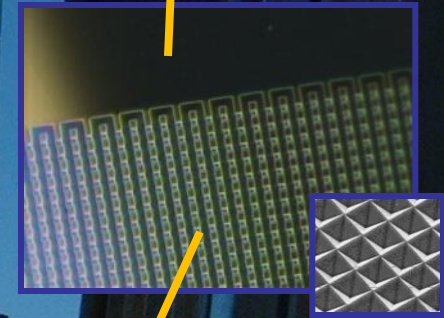
Enrico Bagli
Matteo Camattari
Federico Gualdi
Ilaria Neri
Luana Pozzetti
Matteo Pasquini



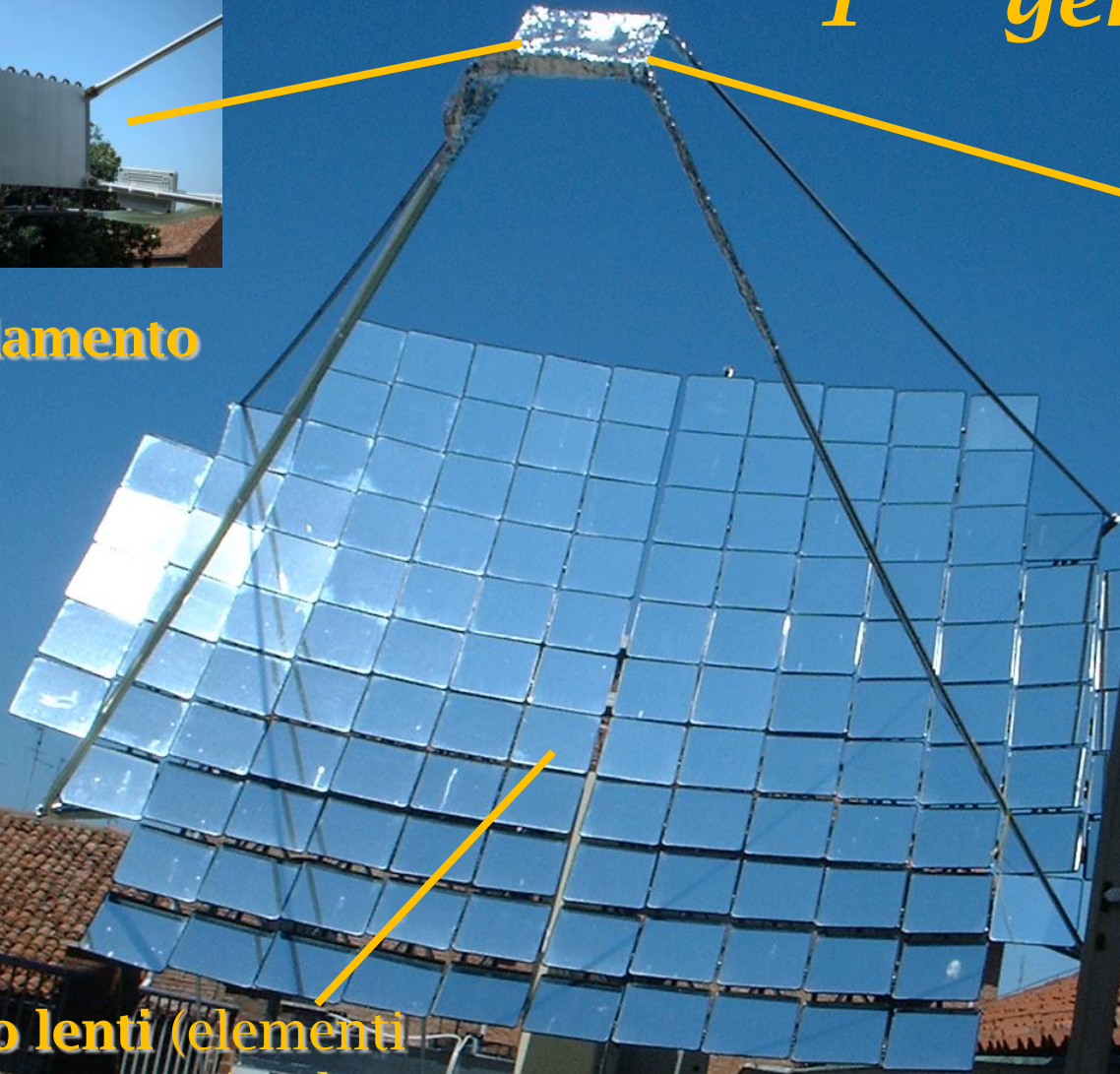
1° generazione



Raffreddamento



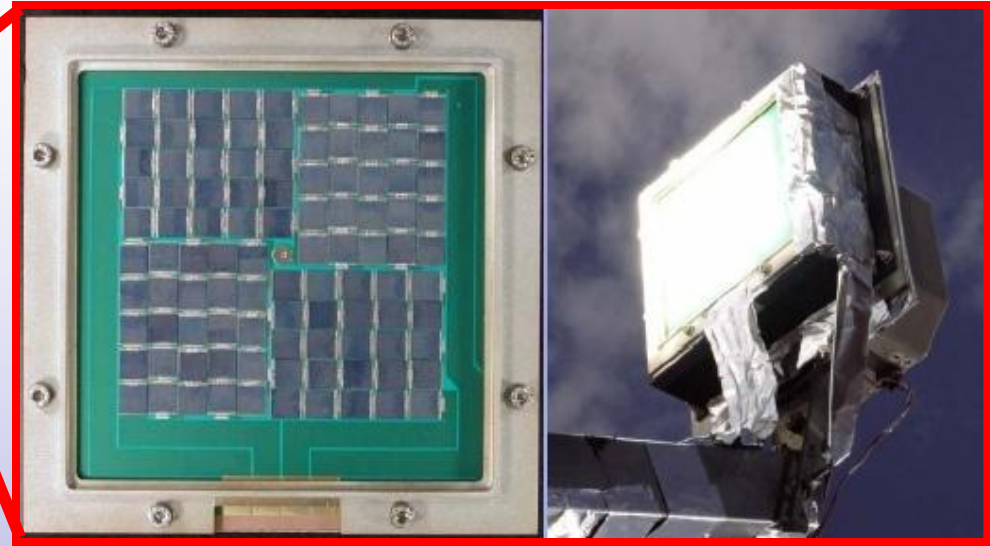
Celle: Disegno particolare, efficienze > 20%.



Specchi o lenti (elementi di concentrazione): alta superficie, resistenza ambientale

Inseguimento

2° generazione



10 cm

*Esempi di concentratore solare con superfici riflettenti.
(area di raccolta 2.5 m², fattore di concentrazione 100x)*



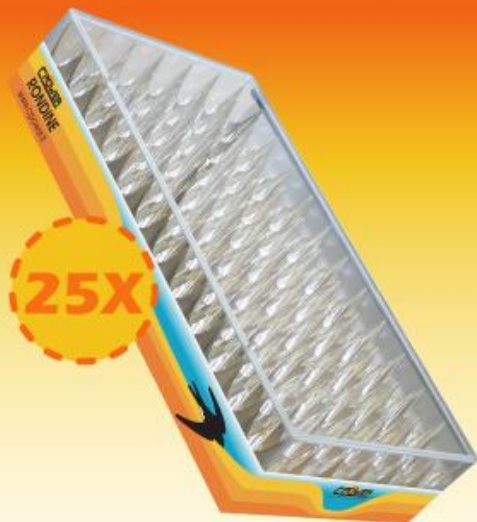
ROUNDINE

CONCENTRATOR PV MODULE
patent pending

Technical data

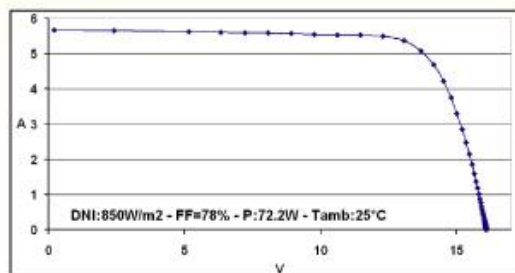
Dimensions [mm]	850 × 430 × 189
Cell efficiency	16.7%
Module efficiency	11.8%
Voc [V]	16.1
Isc [A]	2.9
FF	78%
Concentration factor	25
Maximum Power [W]	36.6

Standard test conditions: Air mass 1.5, DNI = 850W/m²
Cell temperature = 25°C



36,6 W
USING 0.0161 m²
OF SILICON WAFERS!

Outdoor performances and acceptance angle



I - V curve of two modules connected in parallel **

** : curves obtained using solar tracker

±4°
ACCEPTANCE
ANGLE



Modulo Fotovoltaico a concentrazione *Rondine*

Installazione di test presso l'Università di Ferrara



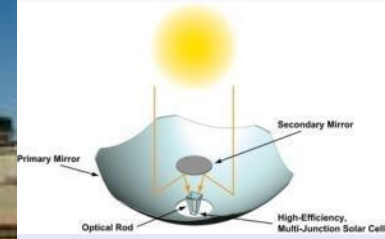
Altri sistemi fotovoltaici a concentrazione



Amonix, Tempe, AZ



Solfocus, Mountain View, CA



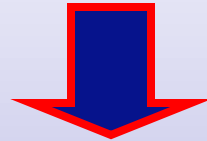
UC Merced, Merced CA



Concentrix Solar GmbH

La **quantità di silicio** viene **ridotta** in ragione del **fattore di concentrazione**.

L'efficienza di conversione del sistema è limitata dal fatto che ogni **materiale semiconduttore** ha **“gap energetico”** che non gli permette di convertire **tutto lo spettro solare**.

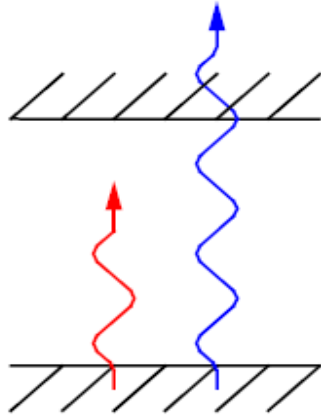
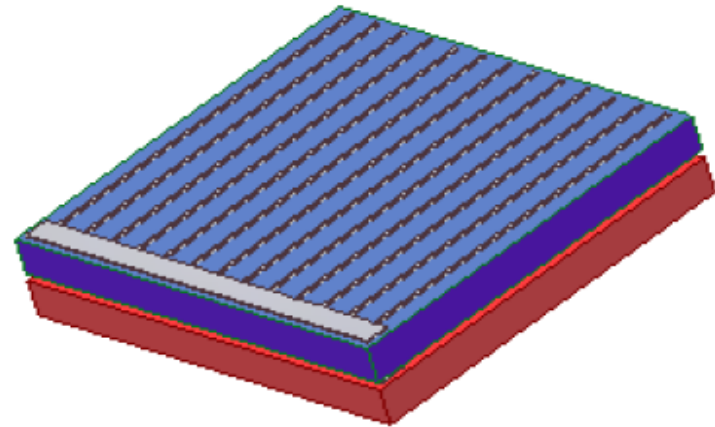
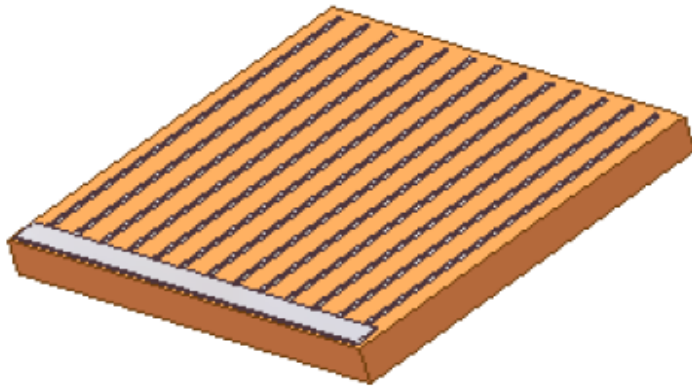


Una possibile soluzione per aumentare l'efficienza è rappresentata dalle

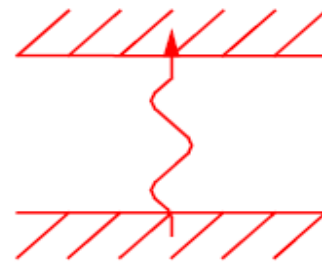
Celle solari multigiunzione basate su semiconduttori composti III-V



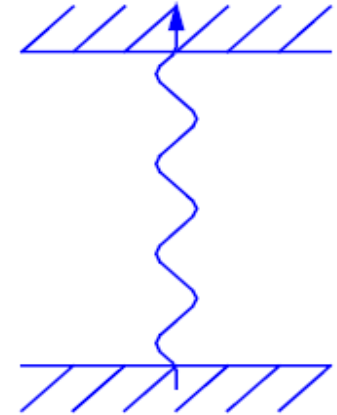
Celle fotovoltaiche multigiunzione



Silicon
 $E_g=1.1$ eV

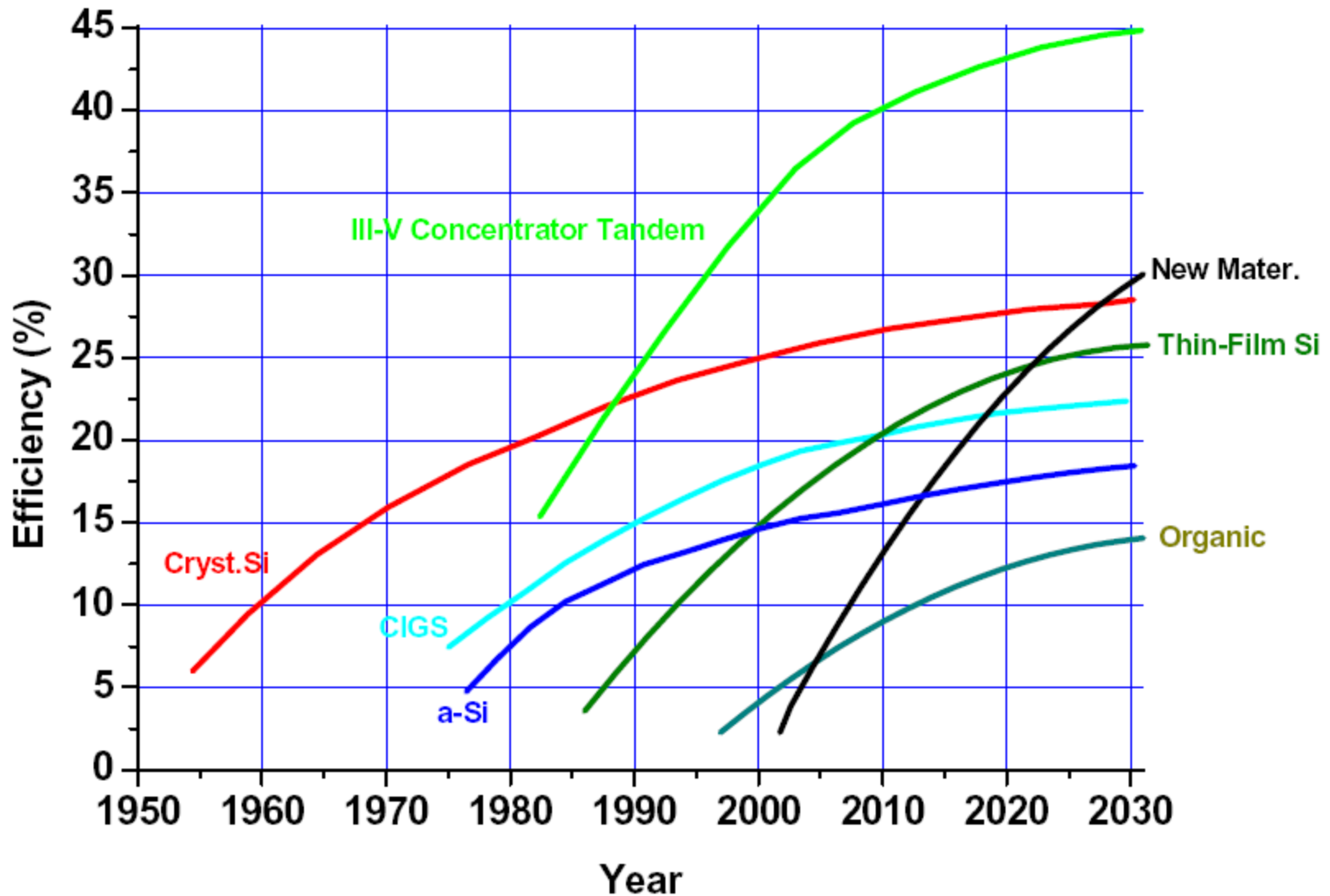


GaSb
 $E_g=0.7$ eV



GaAs
 $E_g=1.4$ eV

Efficienze di conversione a confronto



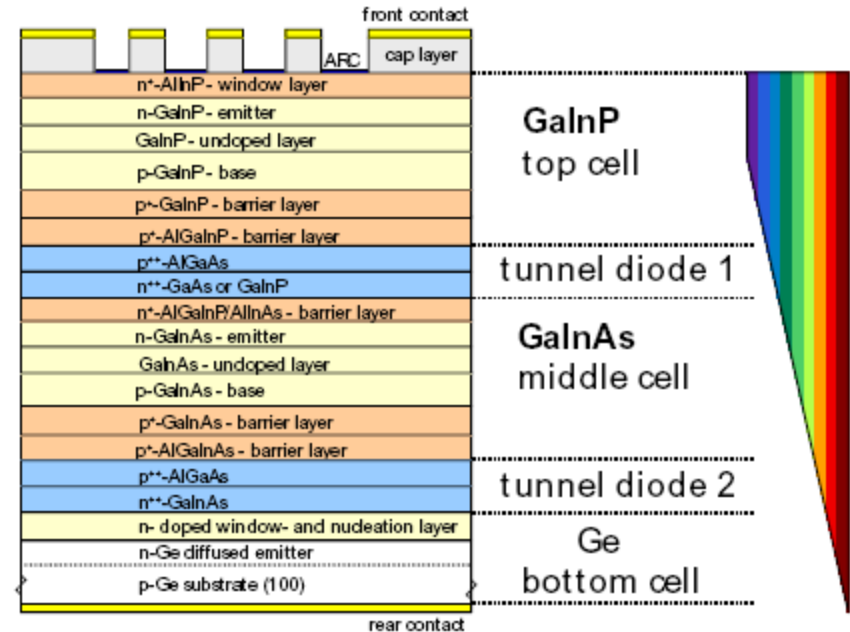
Limiti delle celle solari multigiunzione

Grande complessità realizzativa.

Se uno strato non funziona
l'intero dispositivo smette di
produrre energia.

Elevato costo e grande scarsità di
materiale di substrati
monocristallini Ge e GaAs
(altissima concentrazione).

Lo spessore di ciascun film attivo
è calcolato sulla base di
particolare spettro solare



La grande quantità di energia concentrata sul ricevitore
richiede l'utilizzo di efficienti sistemi di raffreddamento

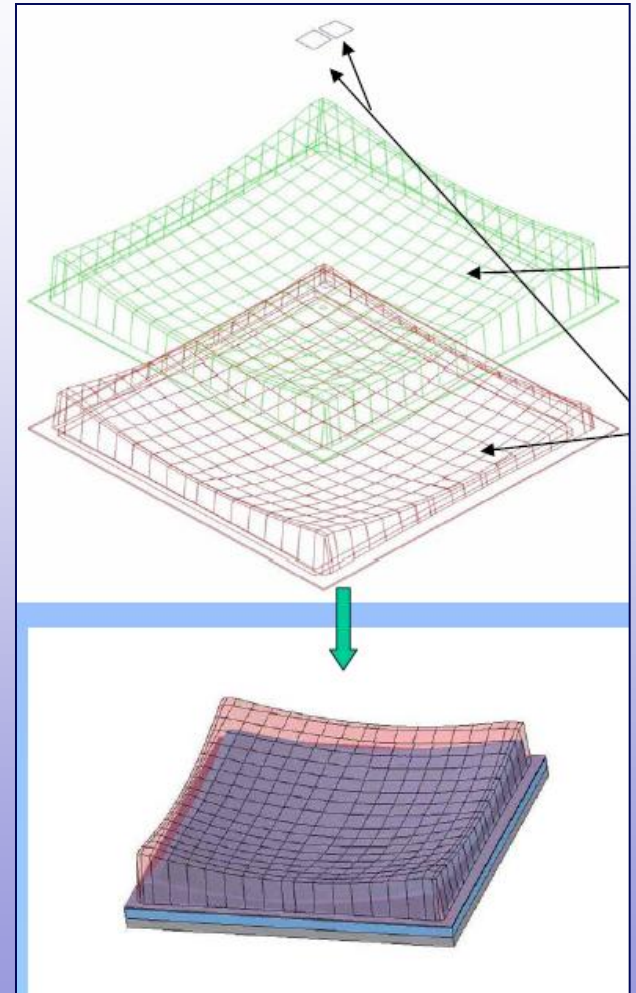
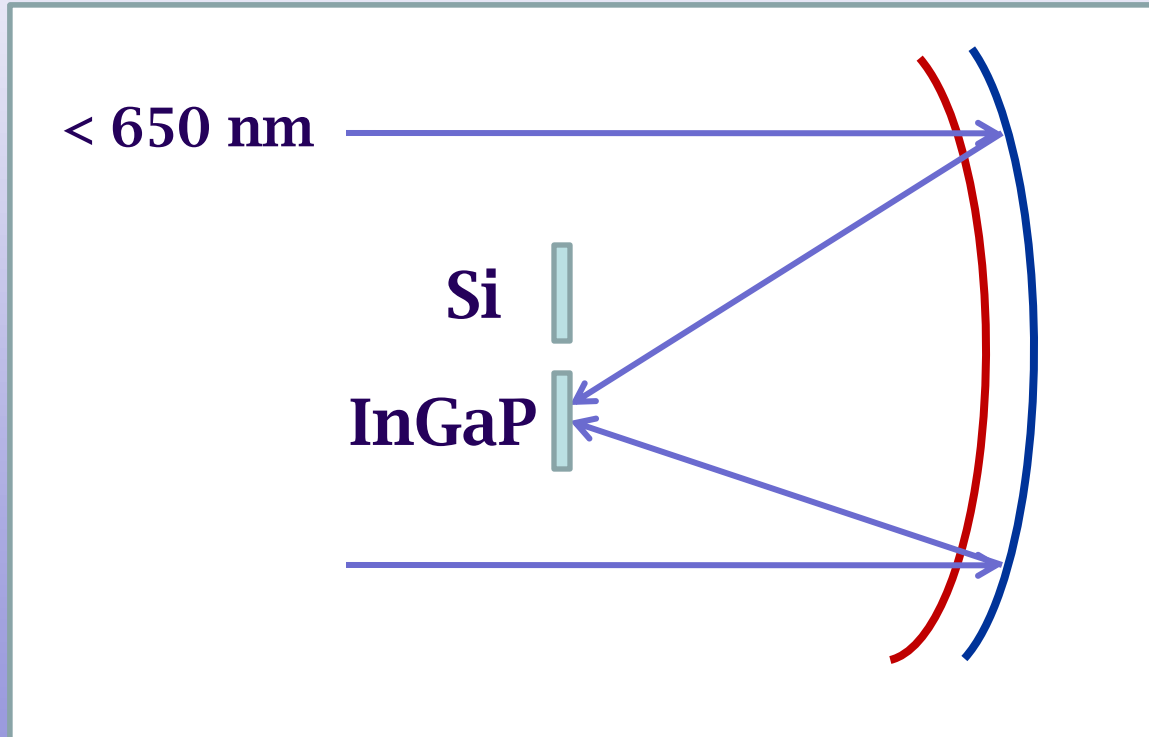


Un solo raggio, ma molte lunghezze d'onda

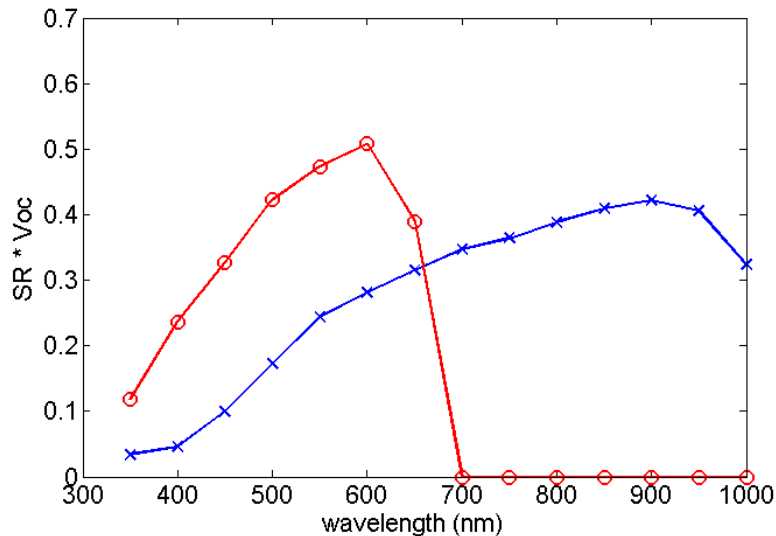


Concentratore solare composito

Il concentratore è costituito da due collettori faccettati con asse ottico traslato. Il “guscio” esterno è in PMMA ed è rivestito da un **film diecrico**



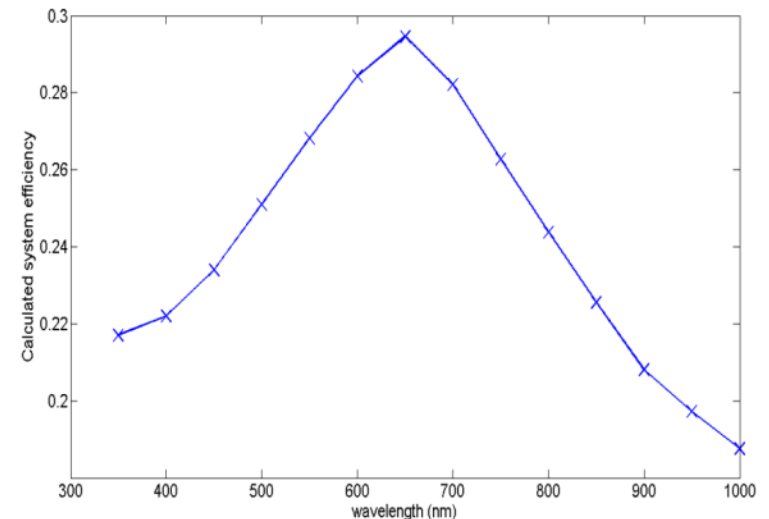
Bilanciamento spettrale del sistema



Occorre prendere in considerazione anche la tensione ai capi di cella (V_{oc} o V_{max})

Grafico dell' "efficienza monocromatica" per celle in Si e InGaP

Attraverso la misura della RS, della tensione V_{oc} e del FF in condizioni standard (AM 1.5) è possibile stimare l'efficienza globale del sistema a separazione spettrale



(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
19 October 2006 (19.10.2006)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2006/108806 A2

(51) International Patent Classification:
H01L 31/052 (2006.01) F24J 2/10 (2006.01)
G02B 27/14 (2006.01)

(21) International Application Number:
PCT/EP2006/061435

(22) International Filing Date: 7 April 2006 (07.04.2006)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
MI2005A000590 8 April 2005 (08.04.2005) IT

(71) Applicants and
(72) Inventors: MARTINELLI, Giuliano [IT/IT]; Via Cam-
posabbionaro, 16, I-44100 Ferrara (IT); STEFANCICH,
Marco [IT/IT]; Via Marfisa, 2, I-44100 Ferrara (IT); AN-
TONINI, Andrea [IT/IT]; Via Raspona, 58, I-48011 Al-
fonsine (IT).

(74) Agent: GERVASI, Gemma et al.; Notarbartolo & Ger-
vasi S.p.A., Corso Di Porta Viteola 9, I-20122 Milan (IT).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of national protection available): AE, AG, AL, AM,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV,
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

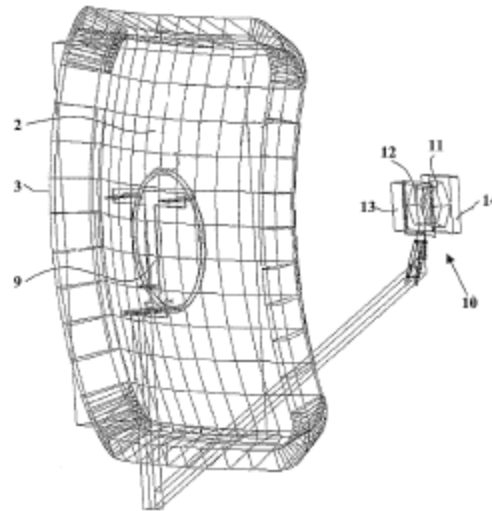
Published:
— without international search report and to be republished
upon receipt of that report

[Continued on next page]

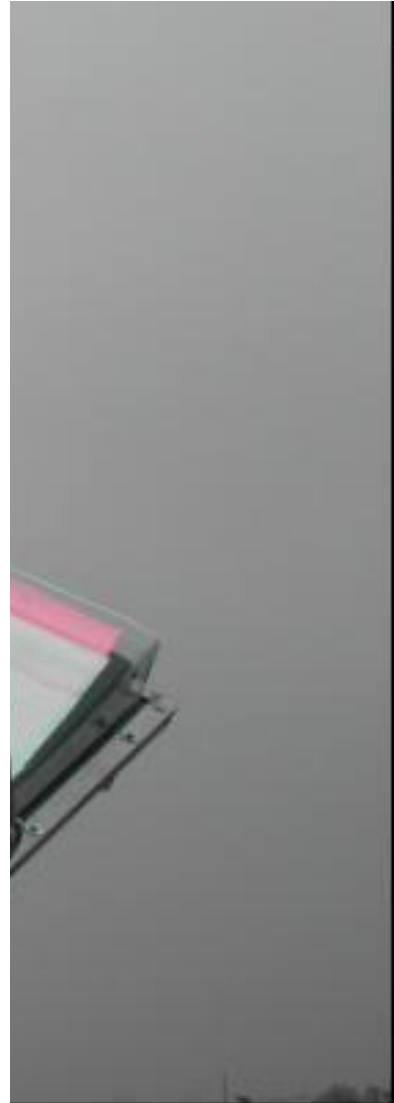
(54) Title: SPECTRAL SPLITTING-BASED RADIATION CONCENTRATION PHOTOVOLTAIC SYSTEM



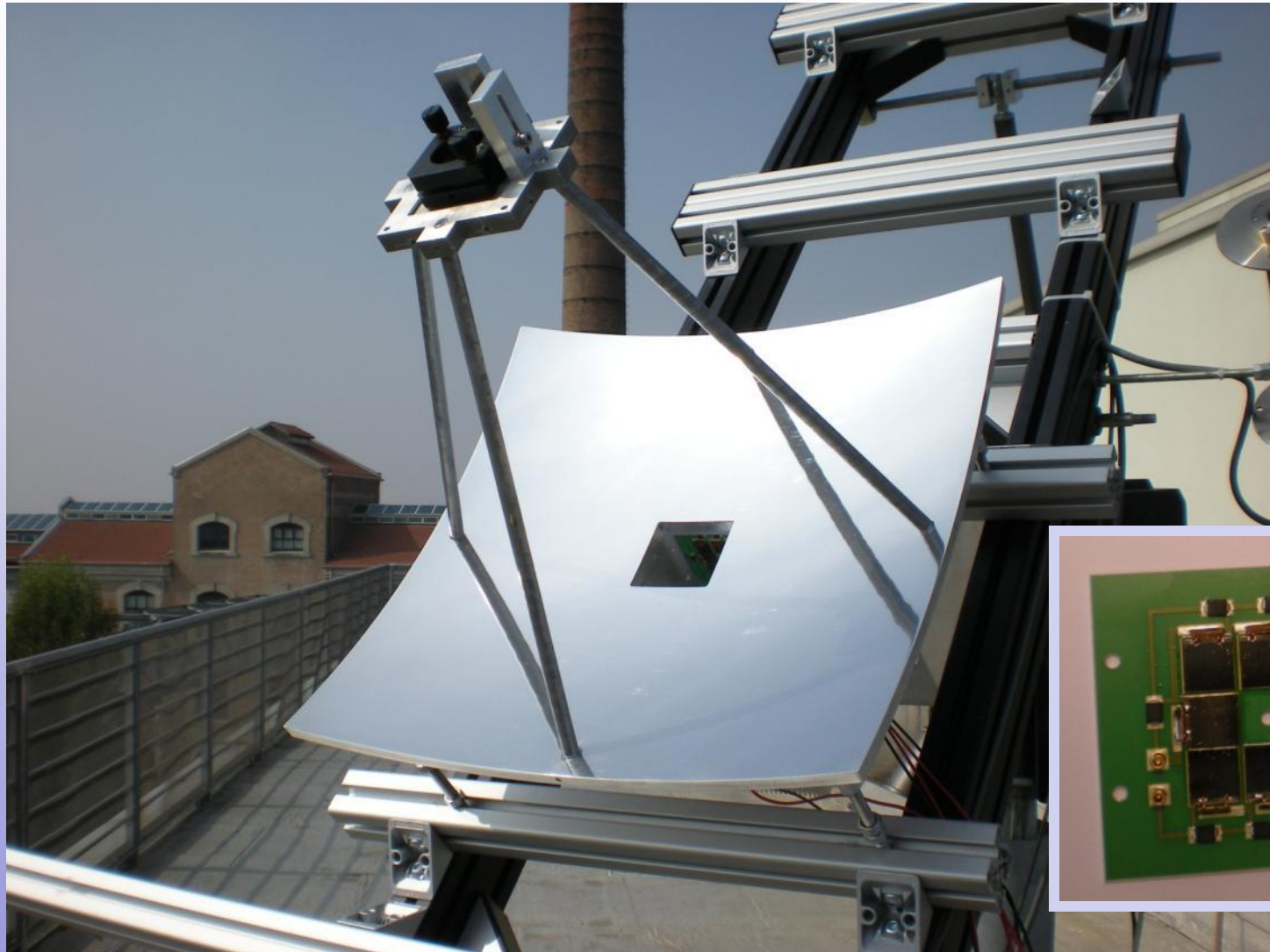
WO 2006/108806 A2



(57) Abstract: A spectral split-
ting-based radiation concentration
photovoltaic system is described,
comprising one or more spectral
splitting reflector elements, a
photovoltaic concentrator, and a
photovoltaic receiver.

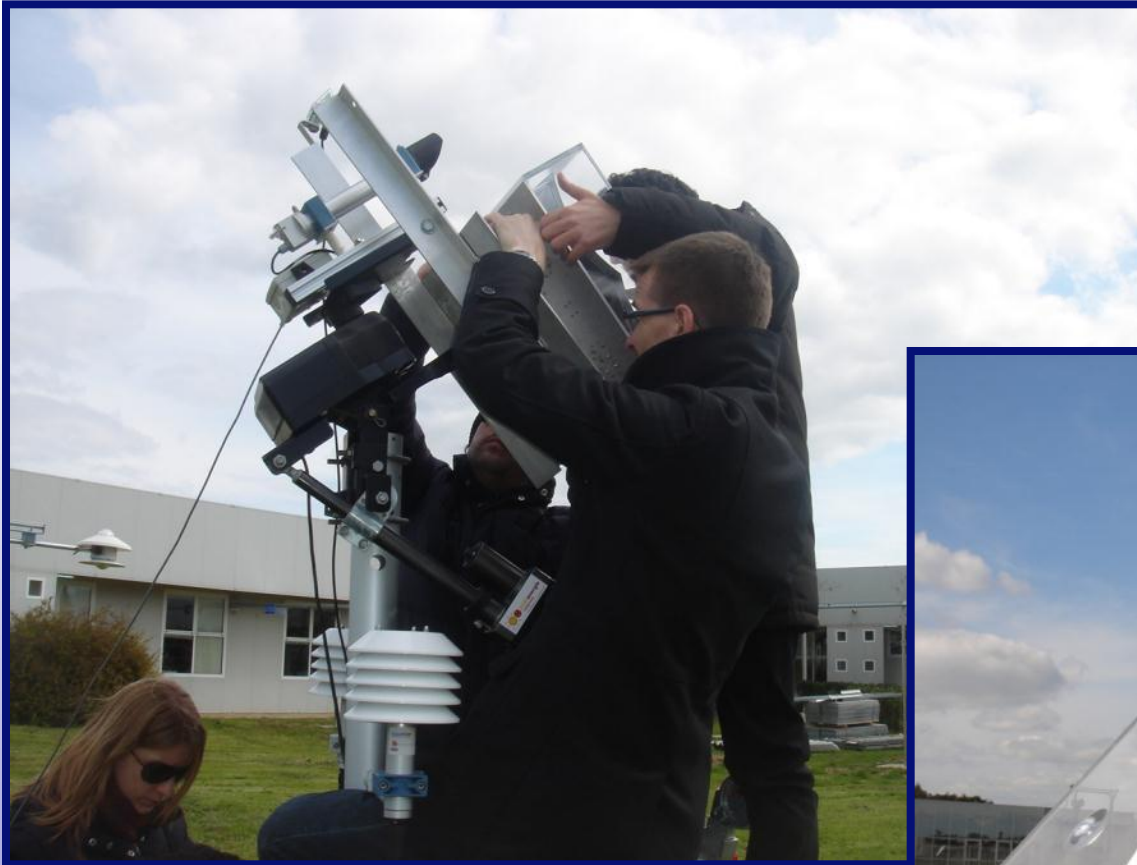


Concentratore modulare



Concentratore modulare

Un passo in più verso
la
industrializzazione



Sperimentazione del
concentratore Modulare
Cassegrain presso il
Consorzio Sardegna Ricerche



università di ferrara



BOLOGNA 8-9 GIUGNO

Grazie per l'attenzione



università di ferrara



BOLOGNA 8-9 GIUGNO

Strumentazioni e Clean Rooms (115 m²)

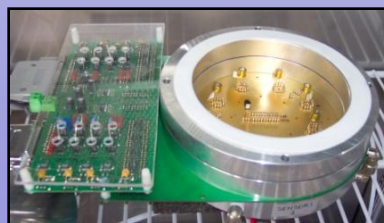
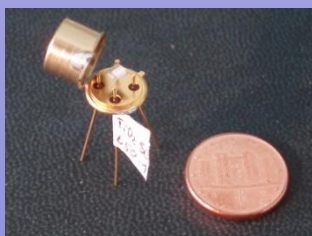
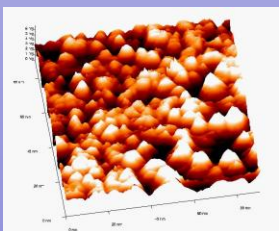
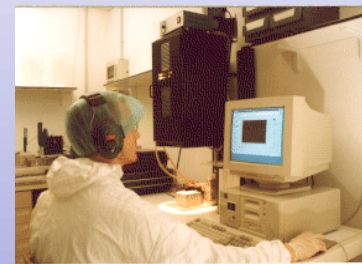
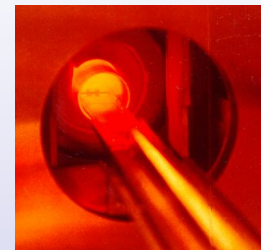
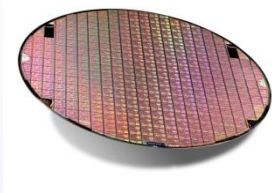
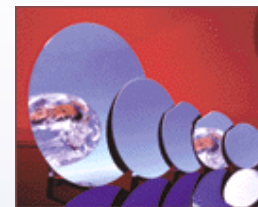


Tecnologie



Sensor and
Semiconductor
Laboratory

- Sintesi di nano-polveri di ossidi semiconduttori
- Tecnologia serigrafica per la deposizione di film spessi
- Forni UV, IR e a muffola per trattamenti termici
- Linea di fotolitografia
- Wedge Wire Bonding (saldature a termocompressione)
- Preparazione di miscele di gas tramite MFCs
- Reattori atmosferici per drogaggio ed ossidazione dei wafer di silicio
- Reattore LPCVD per ossidazione e nitrurazione di wafer di silicio
- PVD da sorgenti termiche ed e-gun
- Wet benches
- Plasma etcher
- Probe station
- Ellissometria
- Thermal Differential Analysis(DTA/TG)
- CHEMBET 3000 TPD/TPR/TPO per chemisorbimento e analisi BET
- Reattore per trattamenti idrotermici



ATTIVITÀ DEL LABORATORIO SENSORI E SEMICONDUCTORI

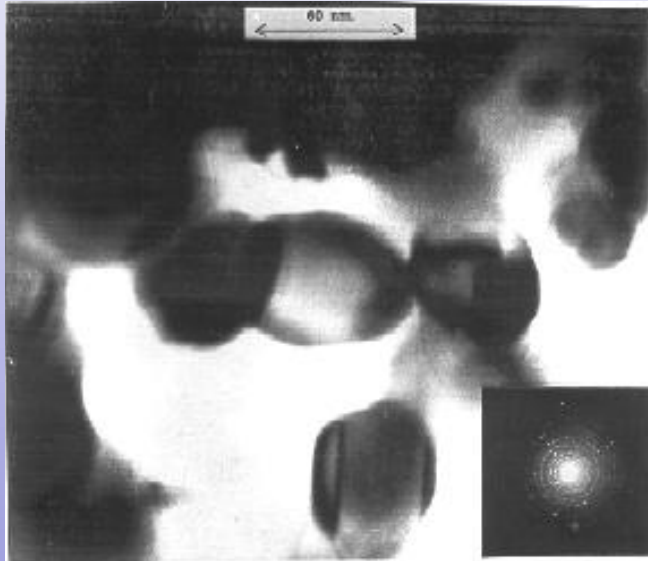
- Ricerche fondamentali in fisica della materia e scienza dei materiali
- Sviluppo di materiali innovativi
- Realizzazione e caratterizzazione di sistemi di sensori per gas e sistemi fotovoltaici a concentrazione





SENSORI PER GAS CHEMIO-RESISTIVI

Il modello di conduttanza, per sensori a ossidi semiconduttori nanostrutturati, si basa sulla formazione della barriera Schottky tra grani data dall'accumulo superficiale di ioni carichi negativamente, tipicamente ioni O^- .



TEM image of a tin dioxide thick film

G. Martinelli and M.C. Carotta, *Thick film gas sensors*, Sens. and Actuators B **23** (1995) 157-161.

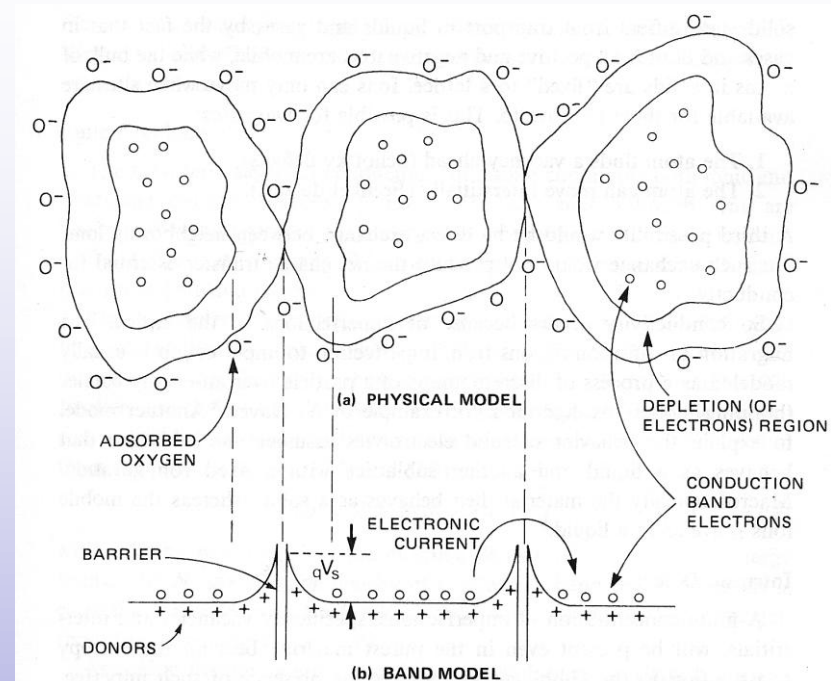


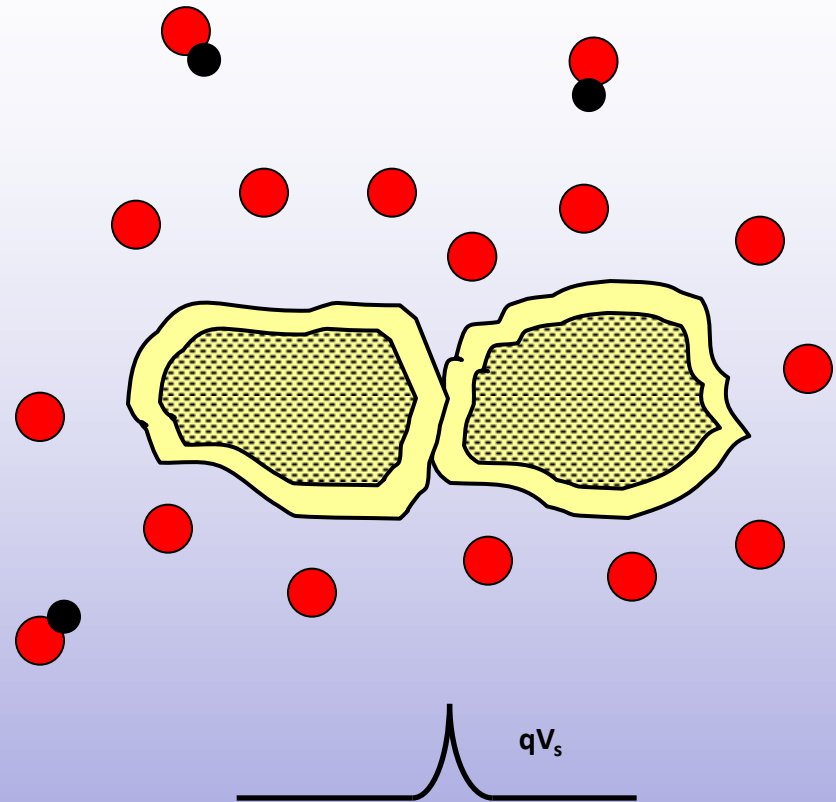
Figure 2.7 Grains of semiconductor, to show how the intergranular contact resistance appears and is analyzed

Madou, Morrison, *Chemical sensing with solid state devices*, Academic Press Inc, San Diego, CA, 1989, p.37

L'ossigeno chemisorbito causa uno strato di svuotamento e forma una barriera di potenziale fra ciascun grano.

La Chemioresistività è la base del meccanismo di sensing:

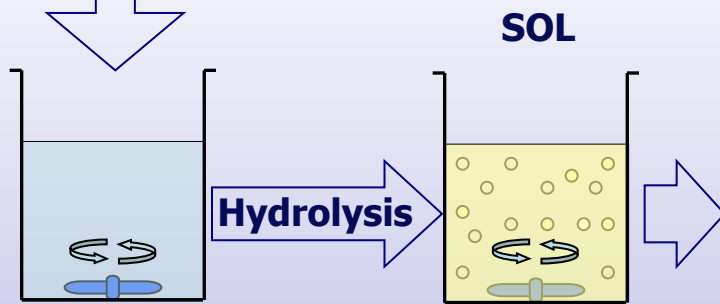
una variazione in nella conducibilità elettrica è causata dalla variazione dell'energia di barriera intergranulare come risposta alle reazioni chimiche superficiali con i gas ambientali



$$G = G_0 e^{-\frac{qV_s}{kT}}$$

Sintesi di nanopolveri di ossidi semiconduttori

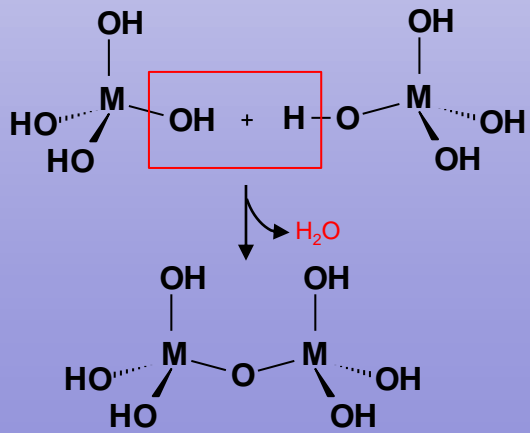
Starting materials
Inorganic Salts
or *Alkoxides*
aqueous or
non-aqueous medium



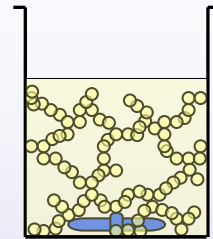
SOL

Hydrolysis conditions: $[H^+]$, $T [C]$, H_2O/M

Gel Phase occurs by further condensation:

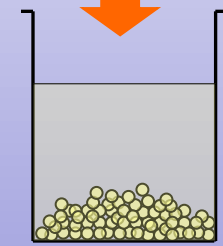


GEL



Gelation

3D network formation
in a continuous liquid
phase

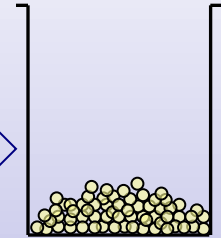


Gel-precipitation

nanostructured
particles precursors of
the semiconducting
oxide



XEROGEL

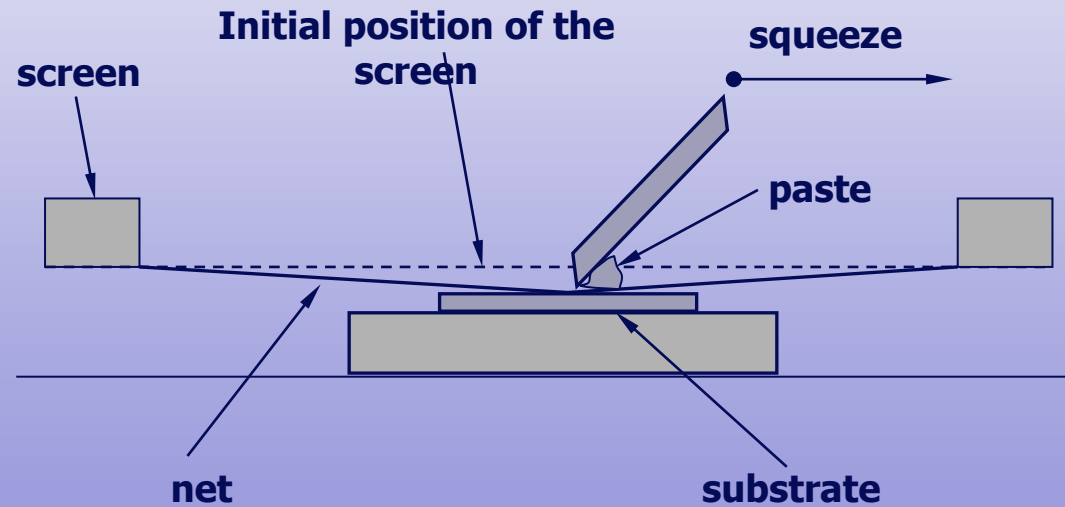
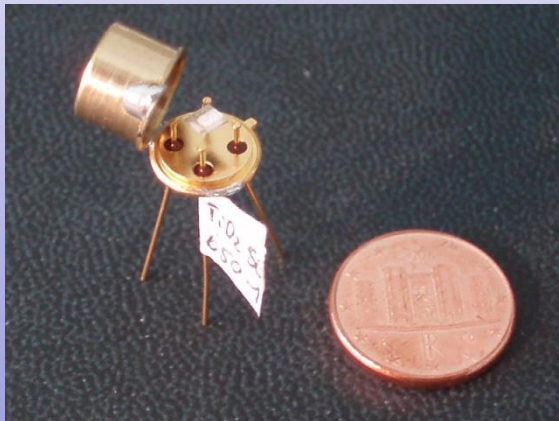
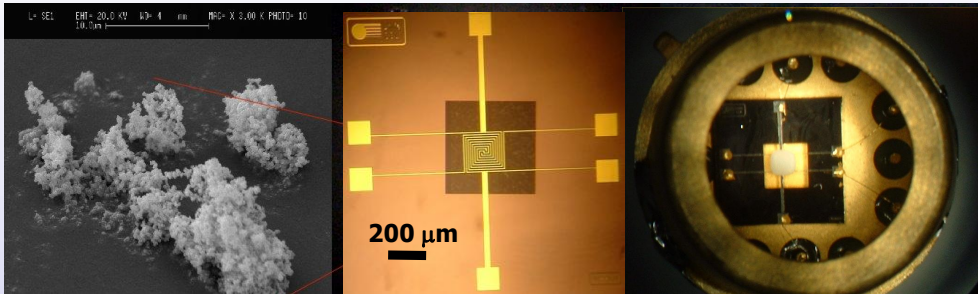


**Thermal
Treatment**



*nanostructured
semiconductor
oxide*

DALLE NANOPARTICELLE DI SEMICONDUCTORI AI SENSORI DI GAS INQUINANTI

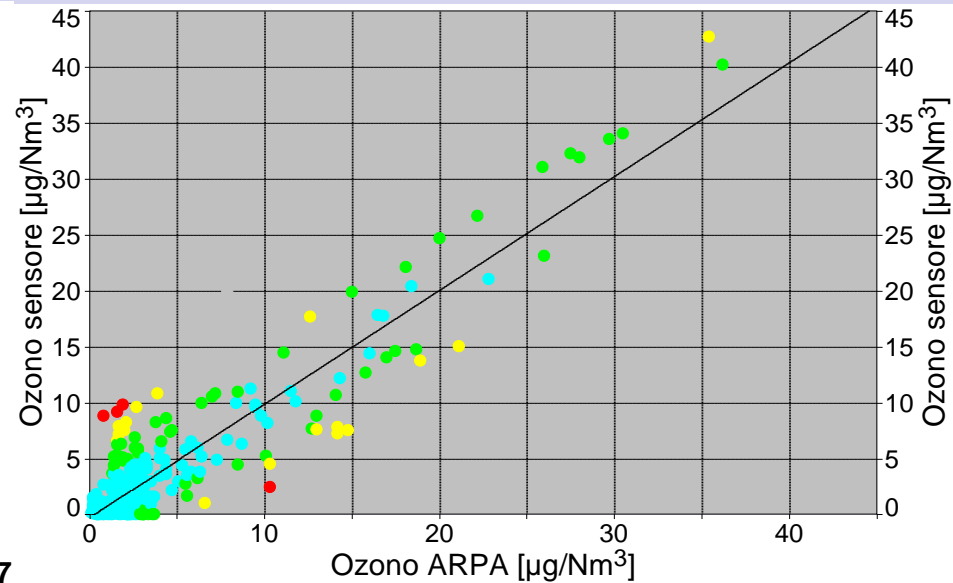
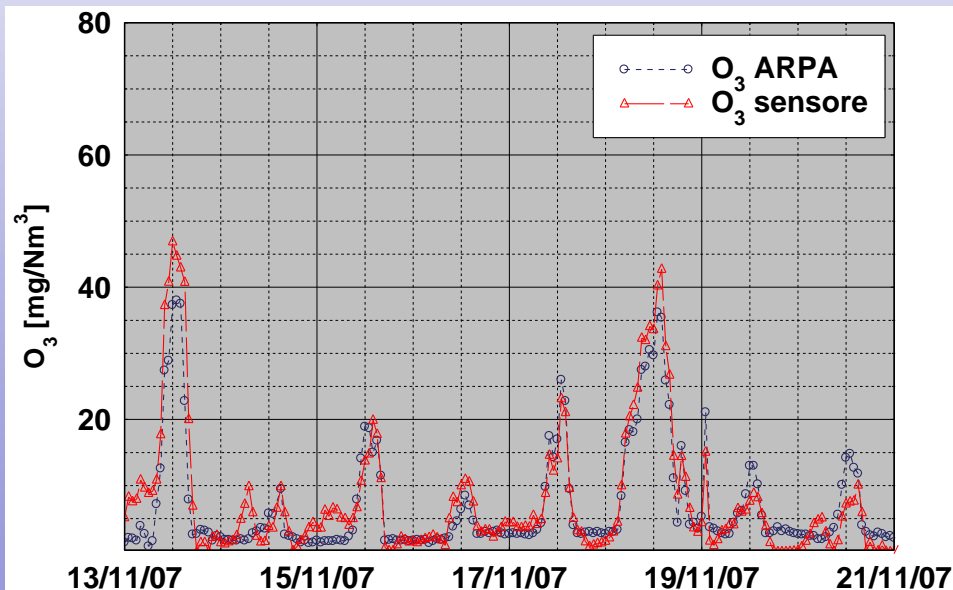




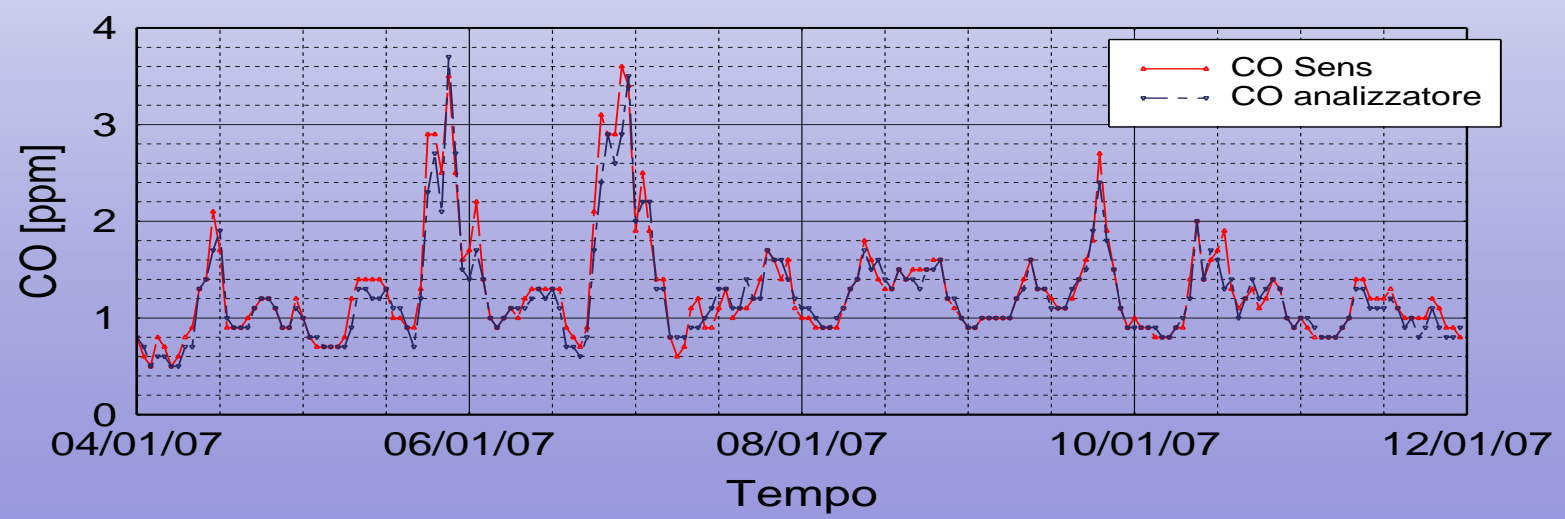
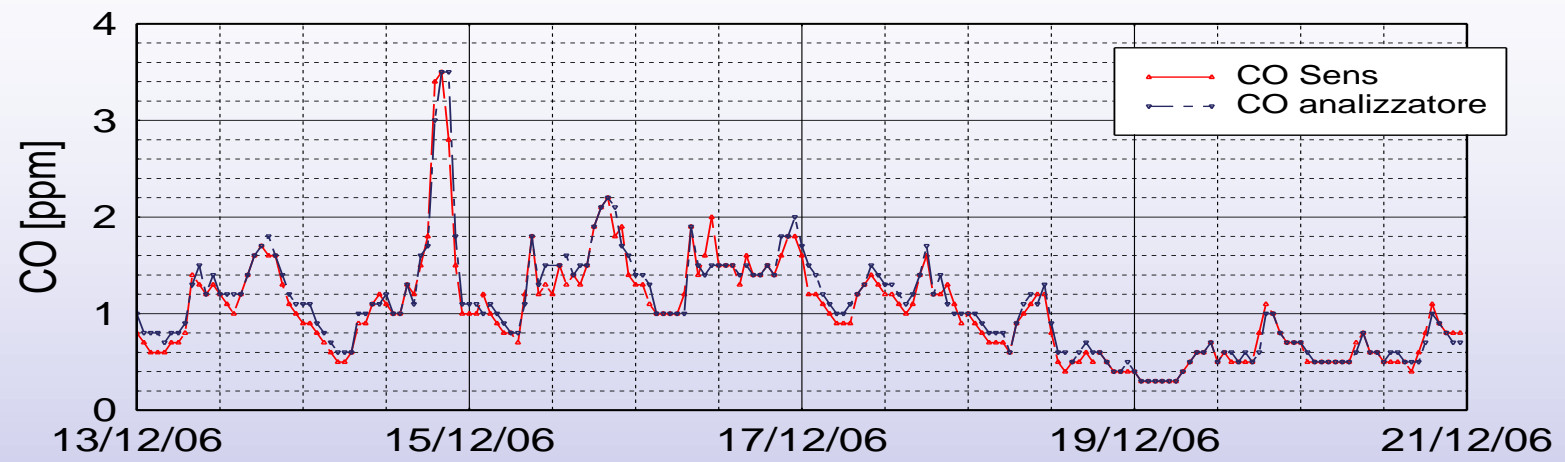
Test in campo

Confronto tra tecnologia convenzionale ed innovativa

Confronto fra la misura di ozono
tramite il **seniore** e uno
spettrofotometro UV ($r^2=0.85$)



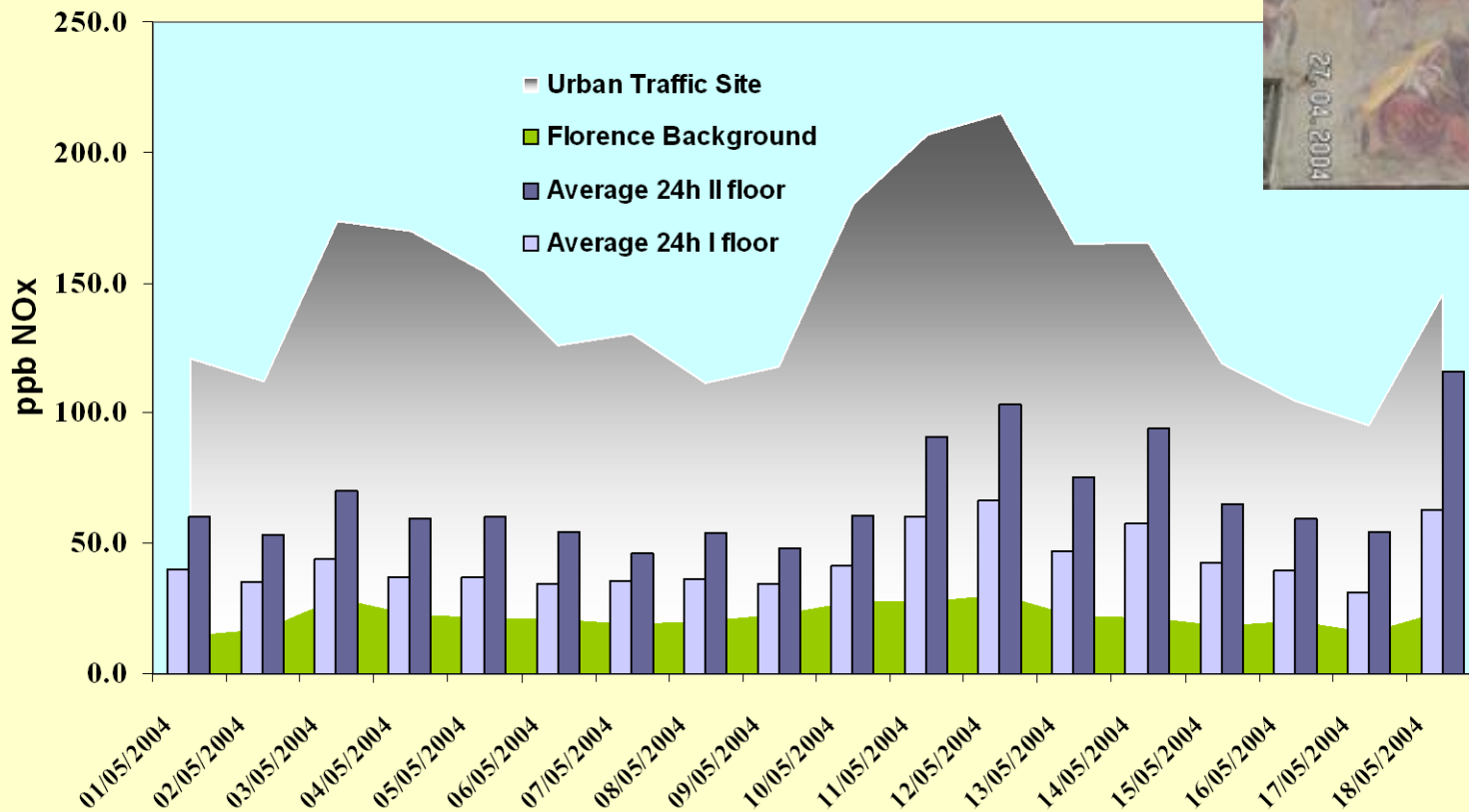
Confronto fra le concentrazioni di CO misurate da un sensore per CO e uno spettrofotometro IR (strumento di riferimento - legislazione vigente)



Esperimento di monitoraggio presso il Palazzo Mellini Fossi (Firenze) - misura delle concentrazioni di NOx a due altezze confrontate con una stazione urbana ad alto traffico e una stazione di fondo

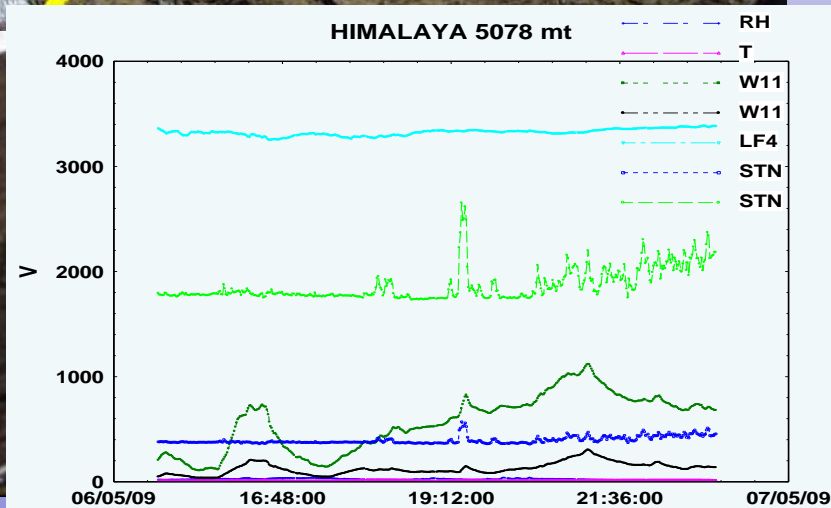
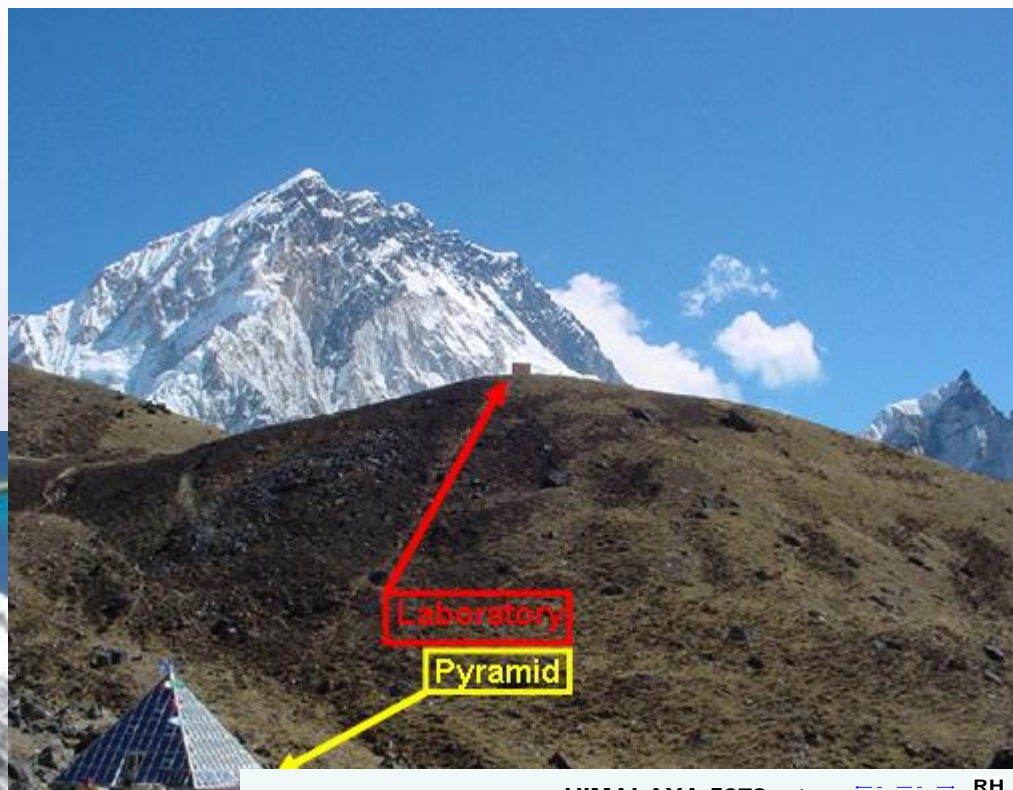


Florence city and Fossi-Mellini Palace NOx concentration May



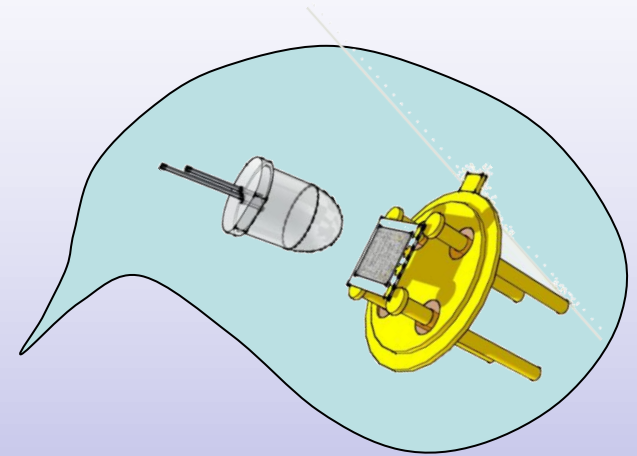
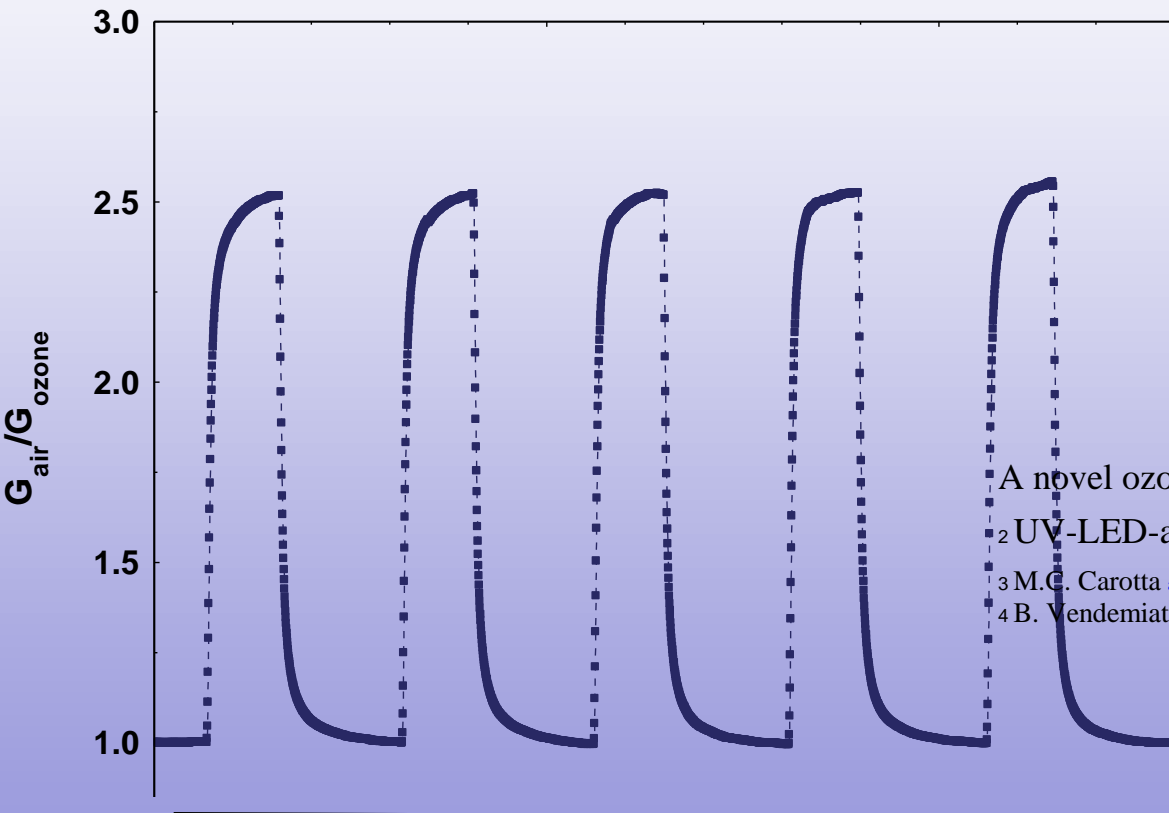
Monitoraggio dell'inquinamento atmosferico nel Nepal

Himalaya (5078 m)



SENSORS PER GAS A FILM SPESSO NANOCRISTALLINI PHOTO-ASSISTITI PER LA RIVELAZIONE DELL'OZONO A TEMPERATURA AMBIENTE

Risposta del sensore illuminato da un LED UV a 70 ppb di ozono



A novel ozone detection at room temperature through
2 UV-LED-assisted ZnO thick film sensors☆

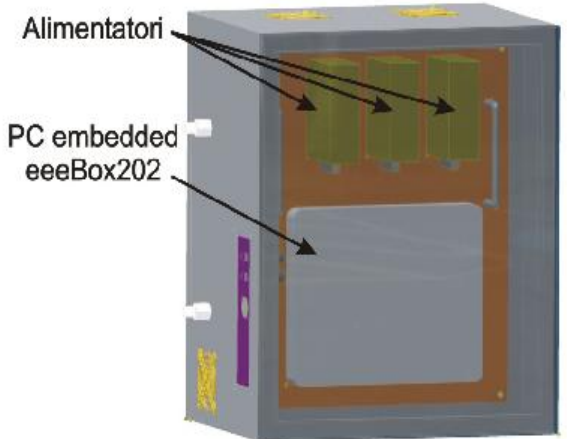
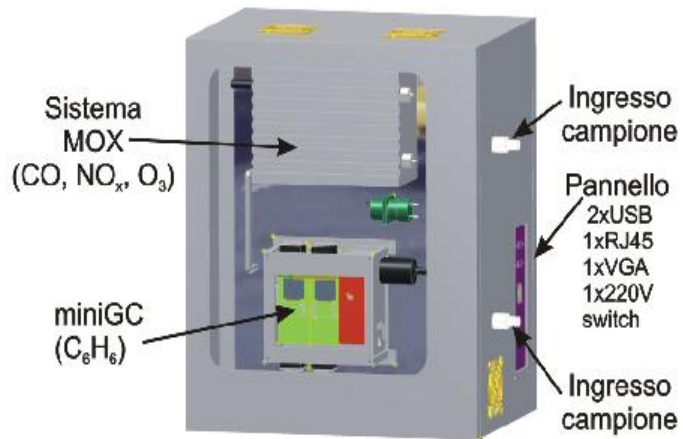
3 M.G. Carotta ^a, A. Cervi ^b, A. Fioravanti ^b, S. Gherardi ^b, A. Giberti ^b,
4 B. Vendemiati ^b, D. Vincenzi ^b, M. Sacerdoti

Thin solid films, 2011

Strumentazione innovativa per il monitoraggio della qualità dell'aria realizzata in ENVIREN in collaborazione tra CNR-IMM e UNIFE-DIPFIS

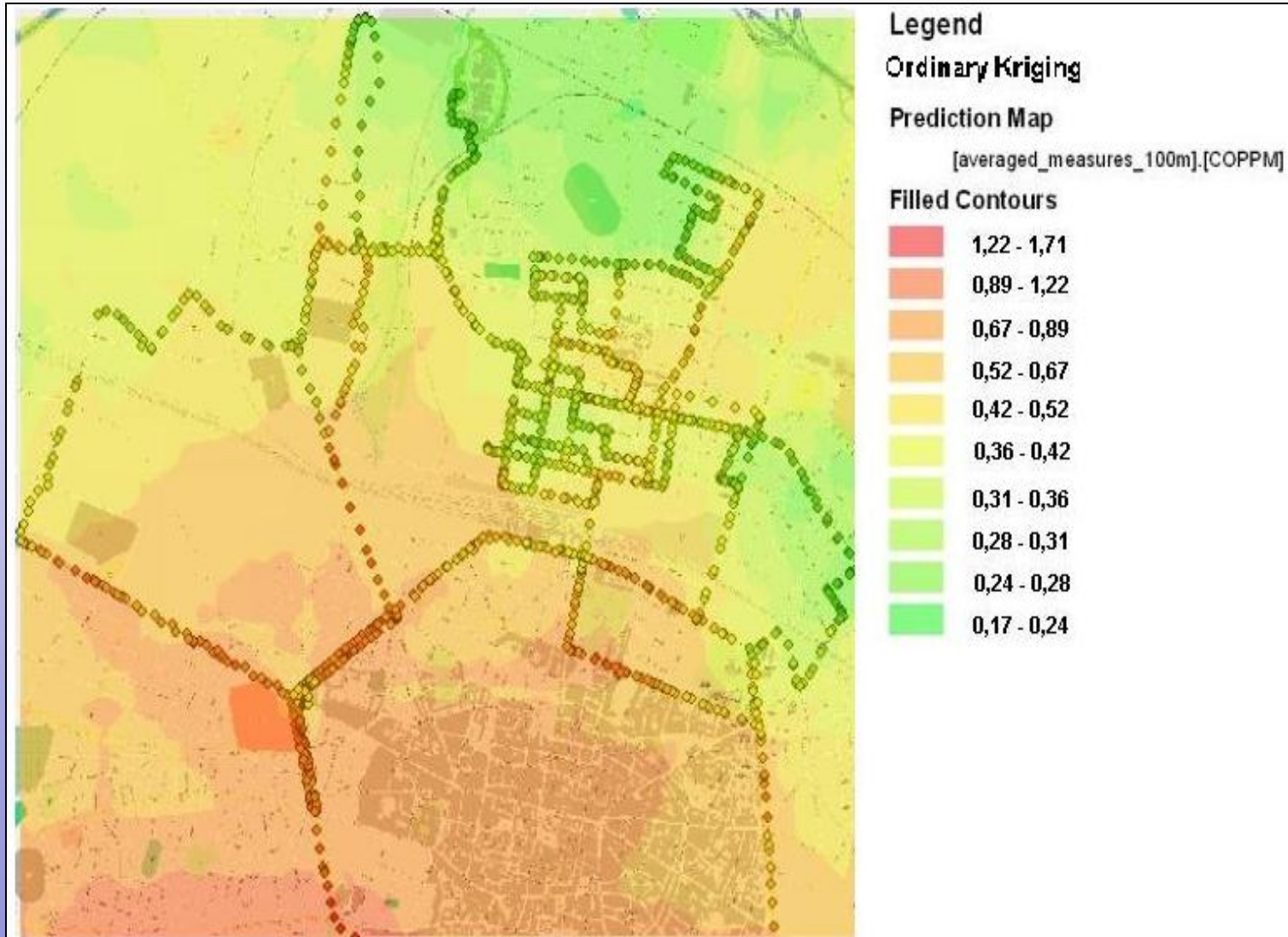


ISEM – Integrated Station for Environmental Monitoring



INSTALLAZIONE SISTEMA ISEM SU UN MEZZO MOBILE

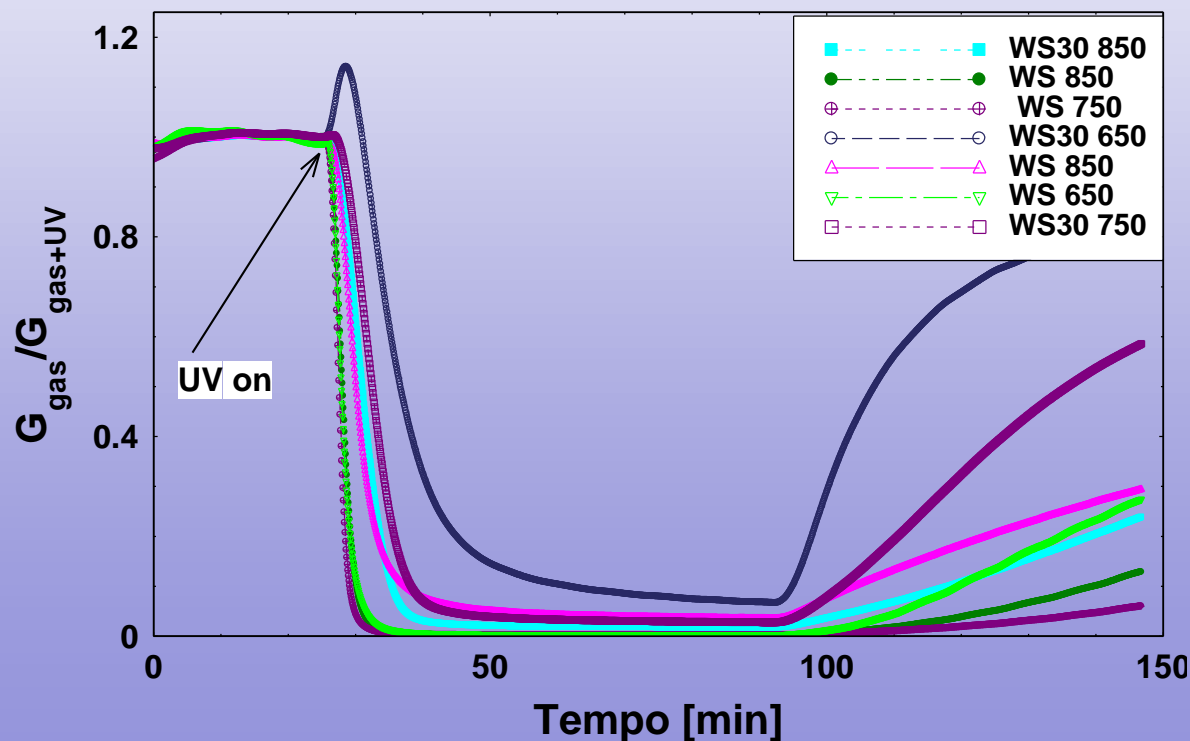
Mappa concentrazione CO della città di Bologna (modello kriging)



Prototipo per la verifica dell'attività fotocatalitica di film autopulenti



Risposta dei sensori alla reazione fotocatalitica subita dalla piastrella



I CONTAMINANTI "EMERGENTI" E LA
QUALITÀ DELLE ACQUE:
metodi, materiali, esperienze
del gruppo di Qualità delle acque
Terra&AcquaTech

Francesco Dondi
Dipartimento di Chimica
f.dondi@unife.it
Ferrara 25 Febbraio 2011

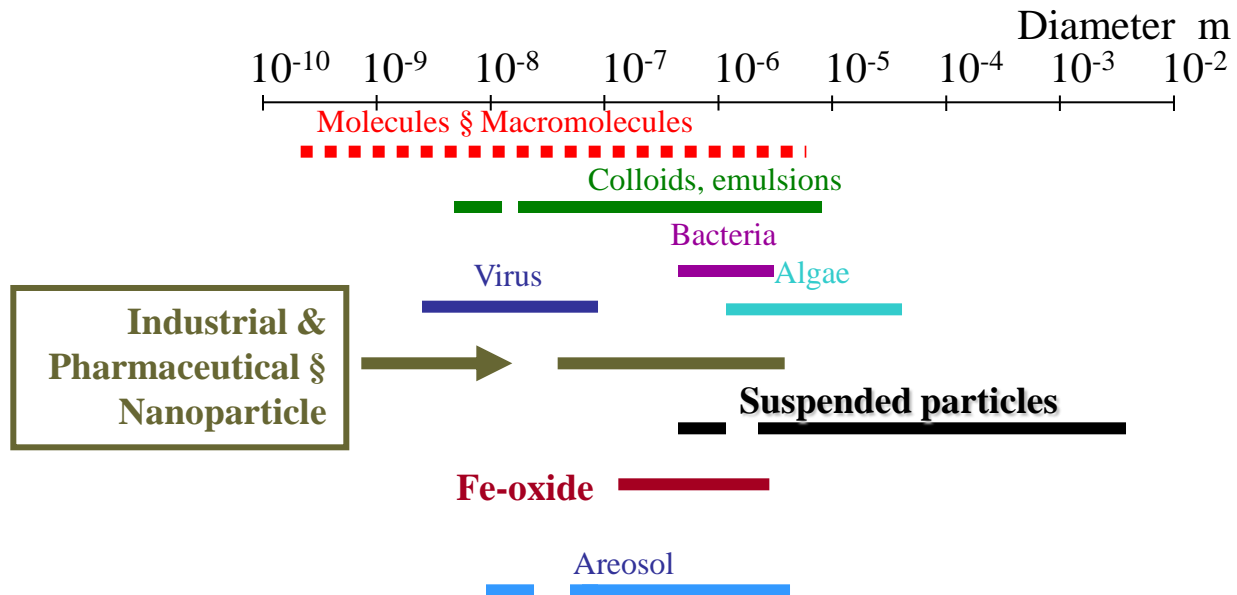
Riassunto

- L'approccio del gruppo di Chimica Analitica alle problematiche analitiche dei contaminanti nel ciclo dell'acqua
- Aspetti innovativi dell'analisi dei componenti emergenti: rassegna di casi
- Esperienze del Gruppo di Chimica Analitica sulle tematiche dei contaminanti emergenti
- Conclusioni

Riassunto

- L'approccio del gruppo di Chimica Analitica alle problematiche analitiche dei contaminanti nel ciclo dell'acqua
- Aspetti innovativi dell'analisi dei componenti emergenti: rassegna di casi
- Esperienze del Gruppo di CA sulle tematiche dei contaminanti emergenti
- Conclusioni

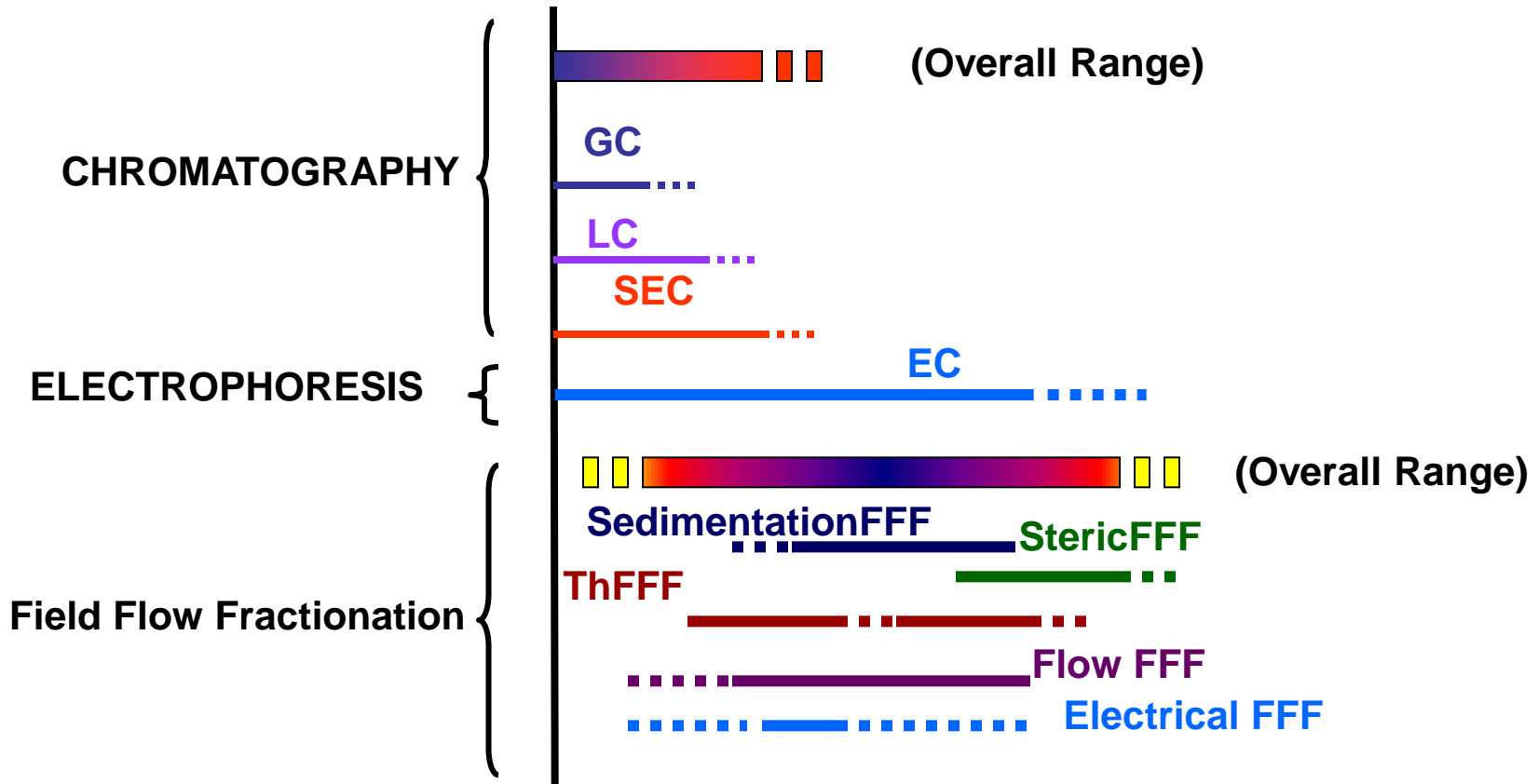
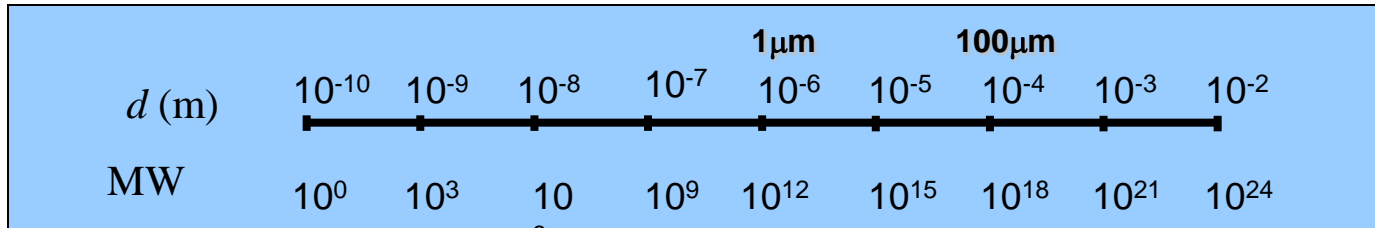
Specie, Colloidi, Macromolecole e Particelle di interesse per il ciclo dell'acqua



§Contaminanti Emergenti

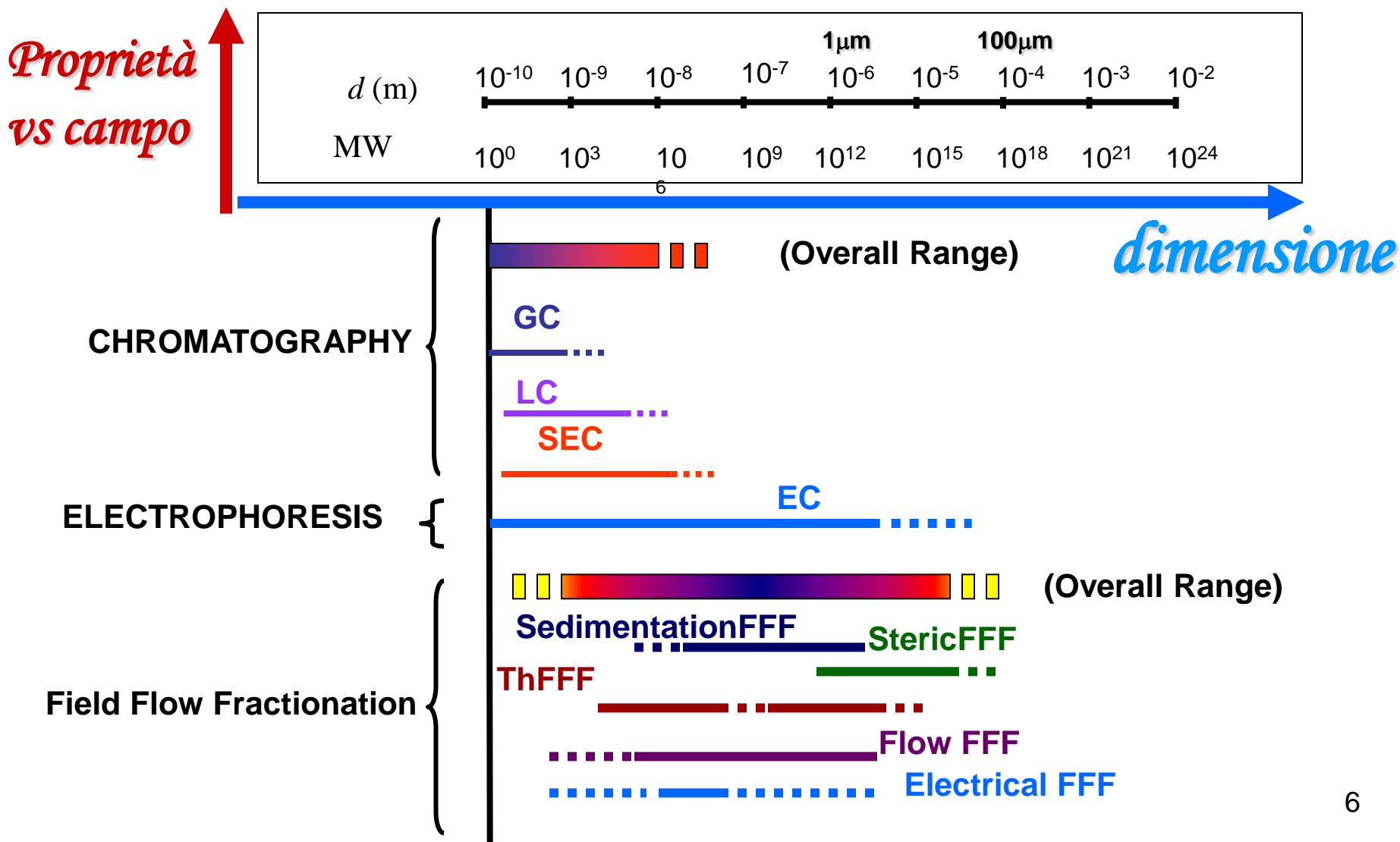
Unified Separation Science

Raggio di azione di Cromatografia, Elettroforesi, Frazionamento in Campo Flusso



Unified Separation Science

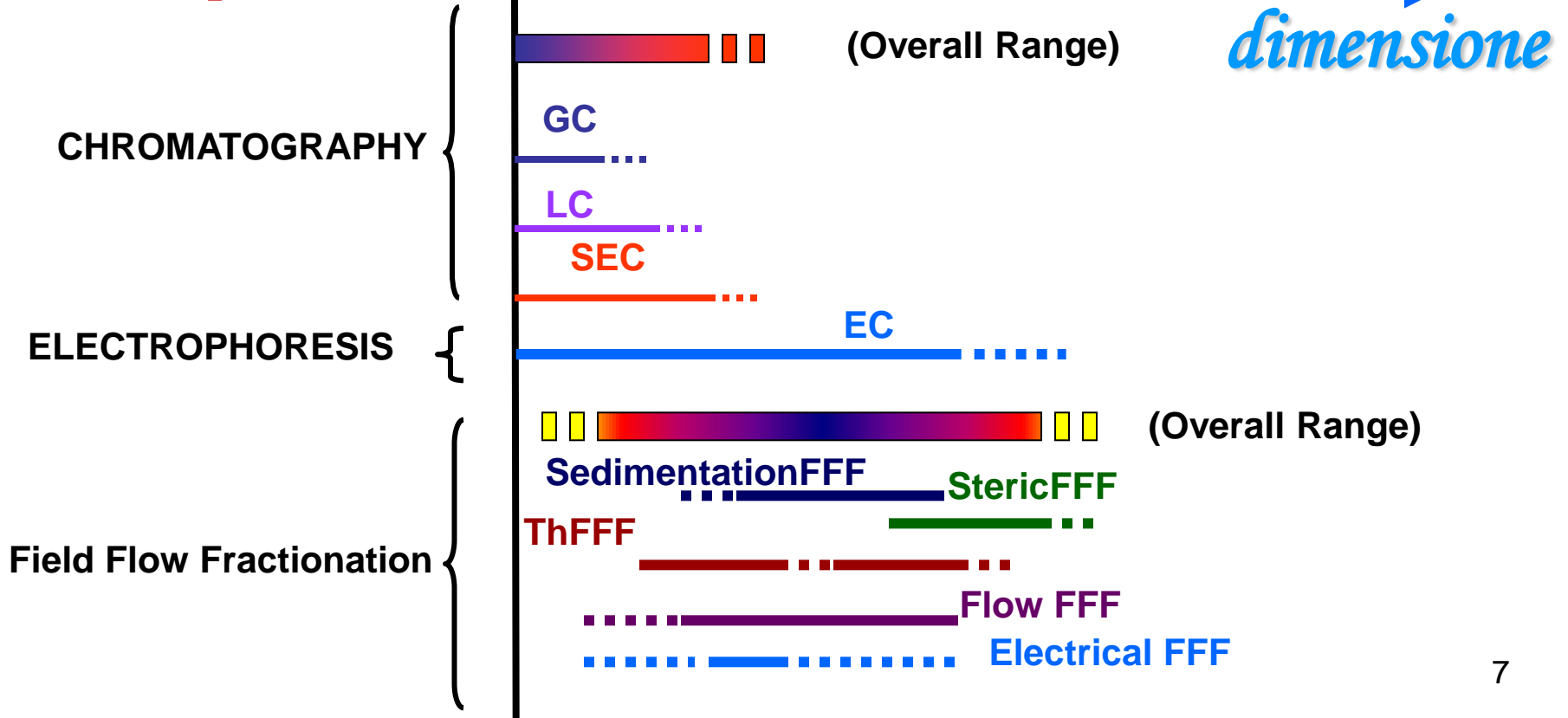
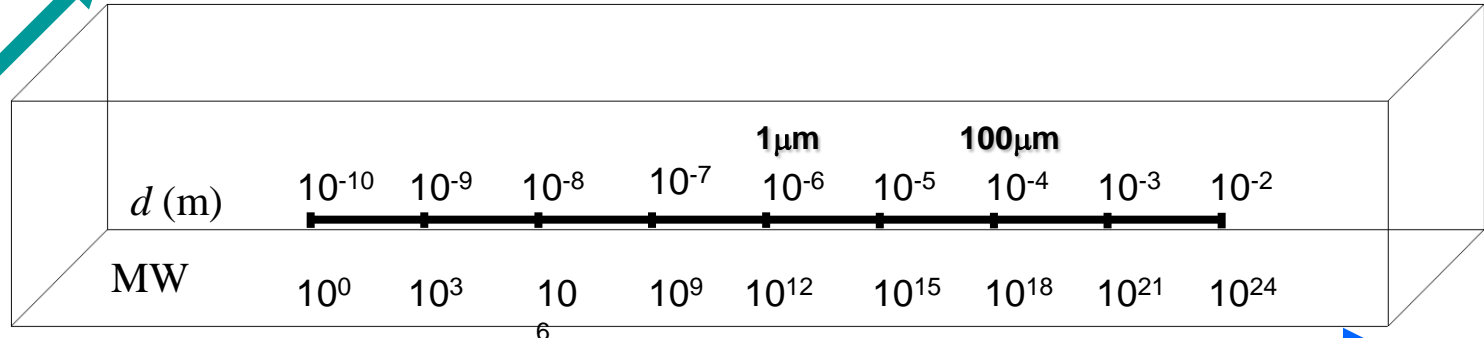
Raggio di azione di Cromatografia, Elettroforesi Frazionamento in Campo Flusso



Unified Separation Science
 Raggio di azione di Cromatografia, Elettroforesi,
 Frazionamento in Campo Flusso

*Rivelazione
 selettiva*

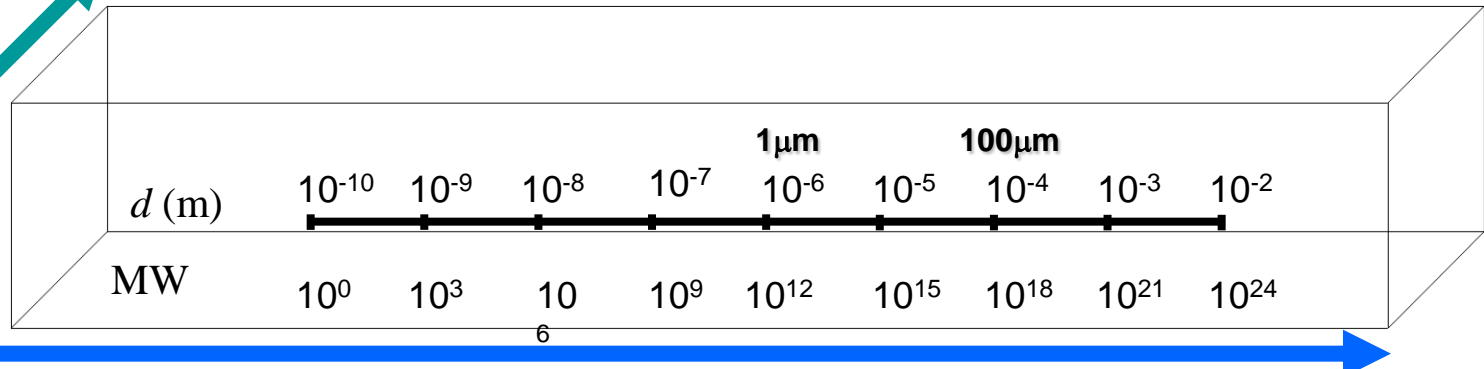
*Proprietà
 vs campo*



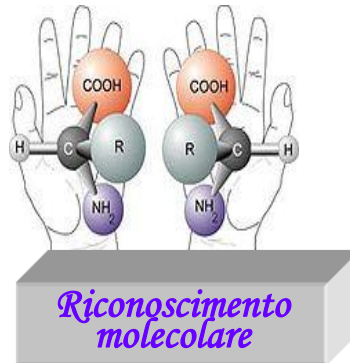
Scienza delle Separazioni; Nanotecnologie ed Ambiente Chemimetria Ambientale

*Rivelazione
selettiva*

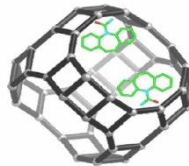
*Proprietà
vs campo*



Sintesi di nanomateriali:
Gruppo di Chimica Organica
Prof. O. Bortolini
Dr. A. Massi
Dr. P.G. Giovannini

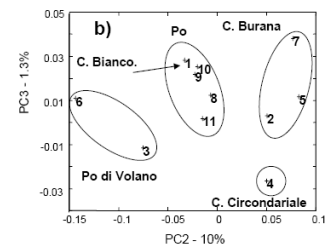
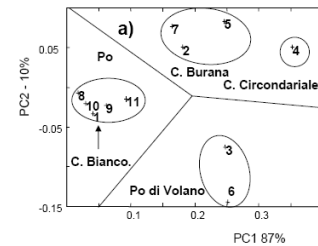
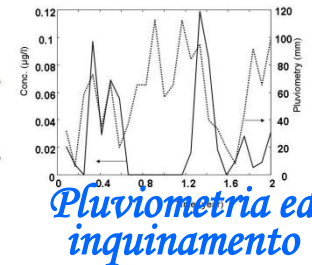


Chiralità:
Gruppo Prof. Gasparini
UNIROMA1



Nanomateriali adsorbenti per
L'ambiente
Gruppo Prof. Alberti
UNIFE - Mineralogia

Decontaminazione



Pattern recognition: corsi d'acqua

Chemimetria Ambientale

Scienza, Territorio, Ambiente, Società'

MaSTeM 2006
Master of Science Technology and Management

1998- 2011
Una serie ininterrotta di edizioni del MaSTeM dal 1998

Per ulteriori informazioni rivolgersi a:
Addresses to obtain further information:
con collaborazione di enti ed industrie del territorio:
COMUNE FE
PROVINCIA FE
HERA

UPV
HERA
Ifm
EniPower
Syndial
VARA
basell

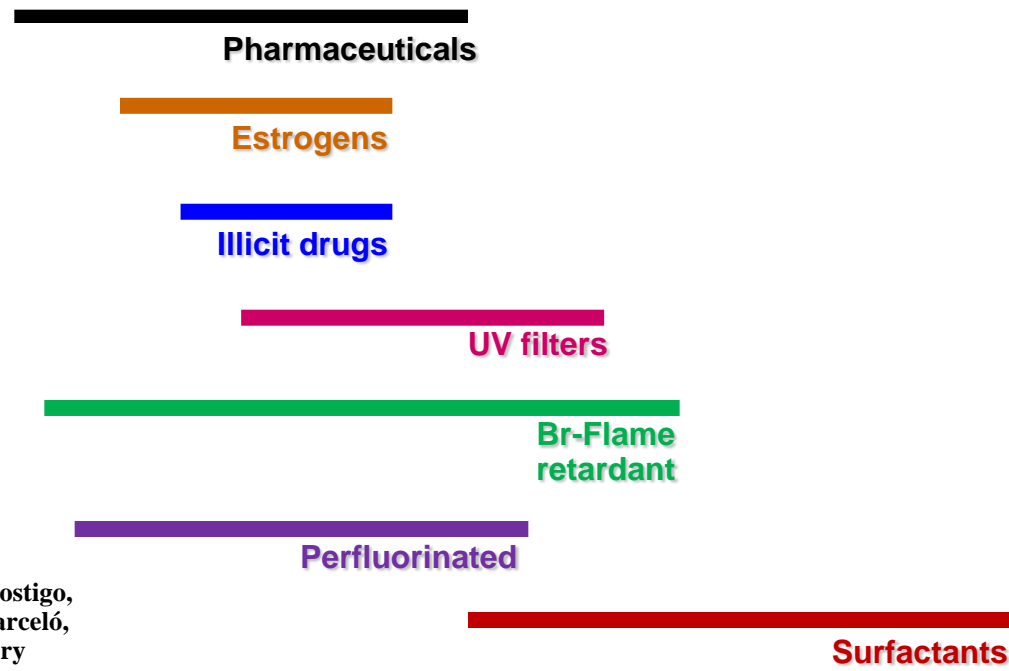
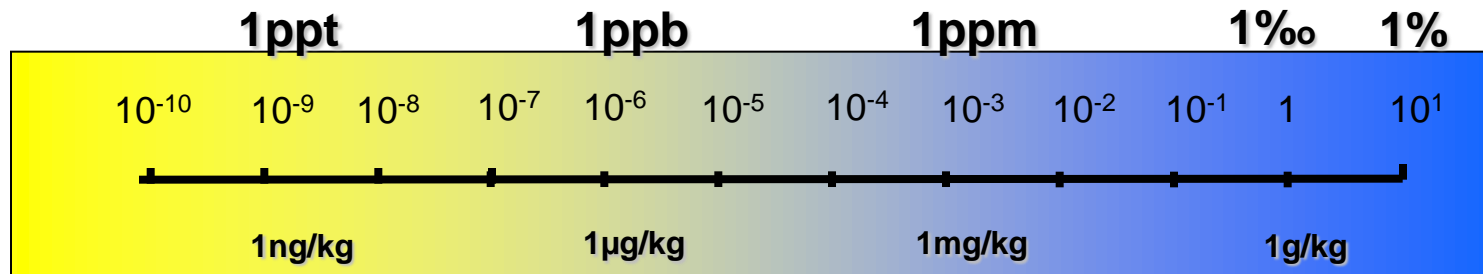
Environment Renewable Resources
VI° ACCADEMIC YEAR
OCTOBER - JUNE
2006-2007

2011:
Progetto di Ateneo
UNIVERSITÀ
SOSTENIBILE

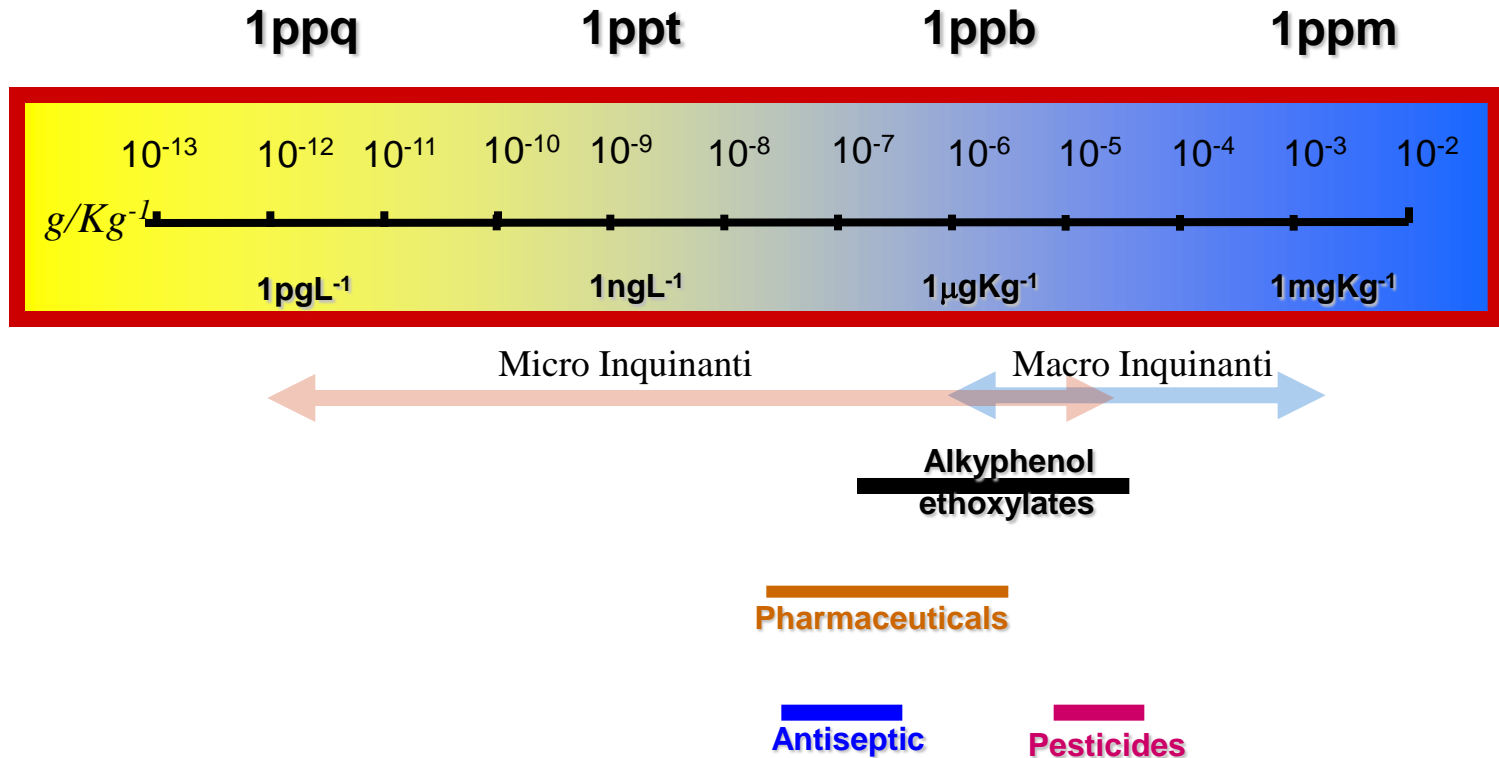
2007 Ethics and Science for the Environment
And in Chemical Education

L'Università come "Laboratorio" di Sostenibilità: Gestione e Ricerca, Didattica e Partecipazione

Macro e Micro Inquinanti: Concentrazione nei fanghi da impianti WWTP



Concentrazioni di Macro e Micro Inquinanti: negli effluenti da impianti WWTP



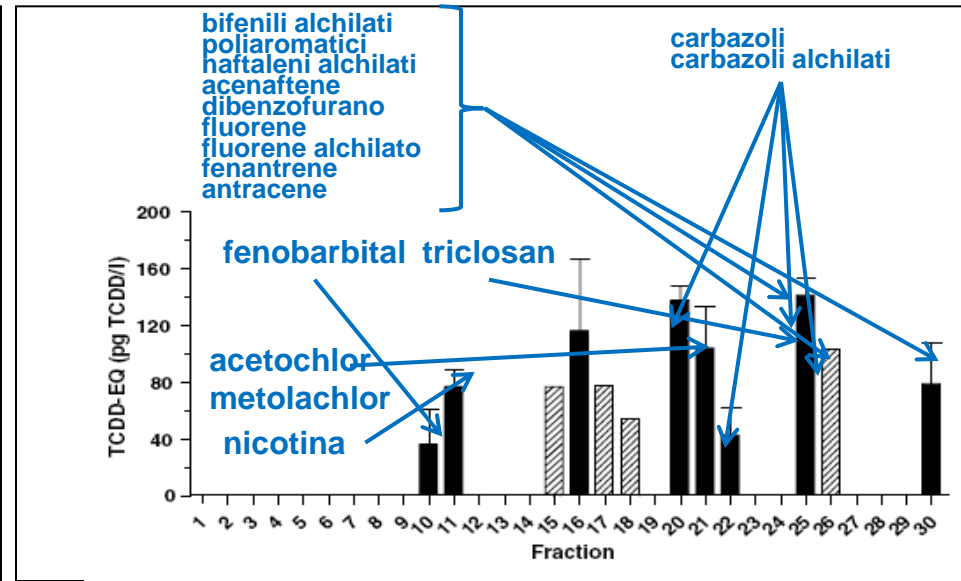
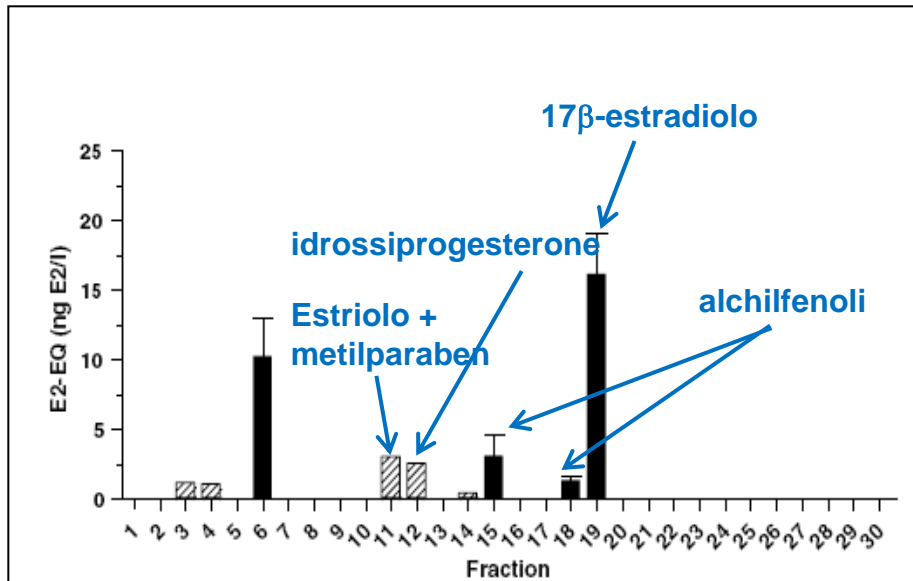
M. Petrovic, S. Gonzalez and D. Barceló, TrAC, Trends in Analytical Chemistry
Volume 22, Issue 10, November 2003, Pages 685-696

Riassunto

- L'approccio del gruppo di Chimica Analitica alle problematiche analitiche dei contaminanti nel ciclo dell'acqua
- **Aspetti innovativi dell'analisi dei componenti emergenti: rassegna di casi**
 1. Analisi chimiche guidate da Bioassay
 2. Chiralità dei contaminanti emergenti
 3. Biodegradabilità di surfattanti ed il ruolo della Spettrometria di massa
 4. Estrazione e pre-concentrazione off/on-line di composti di interesse ambientale
- Esperienze del Gruppo di CA sulle tematiche dei contaminanti emergenti
- Conclusioni

1.a Analisi chimiche guidate da Bioassay:

Frazionamento, bioassay e analisi LC-MS/MS e GC-MS



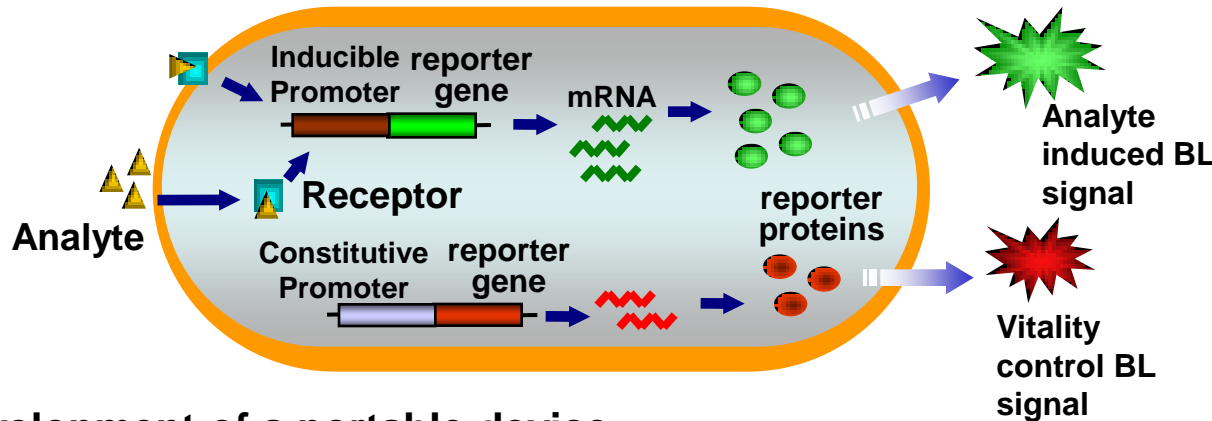
induzione della vitellogenina.

Attività EROD (noto biomarker della tossicità mediata dal recettore aril-idrocarburo di composti simil-diossina).

1.b Analisi chimiche guidate da Bioassay: Whole-cell biosensors for endocrine disrupting compounds detection

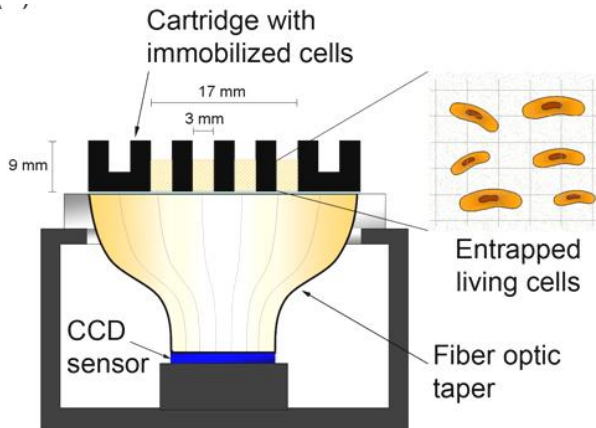
Lab. of Analytical and
Bioanalytical Chemistry
Prof. Aldo Roda
- University of Bologna
- Progetto
- LARA-ENVIREN

Development of genetically engineered cells

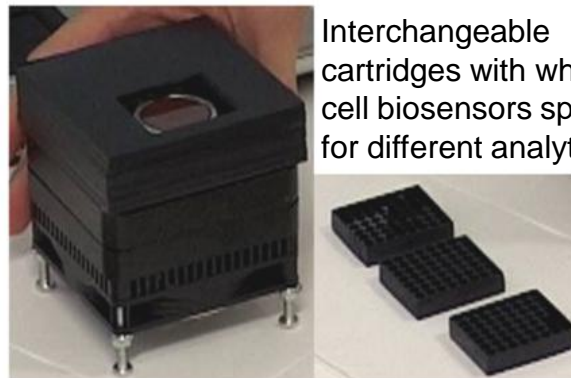


Receptor	LOD
hAR (human androgen receptor)	0.05 nM testosterone
hER (human estrogen receptor)	0.01 nM β -estradiol

Development of a portable device







Portable device



Interchangeable cartridges with whole-cell biosensors specific for different analytes

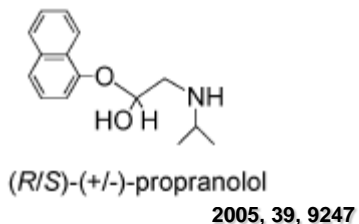
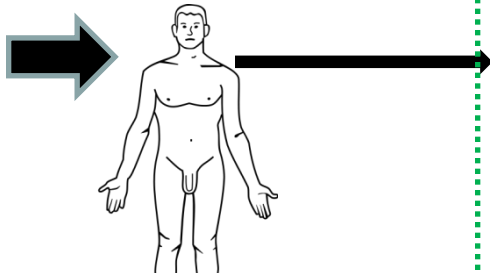
Applications

-  Water analysis
-  Analysis of endocrine disruptors in food
-  Anti-doping screening tests
-  Evaluation of water treatment plant efficiency

Patent RM2009/A000064 Michelini E, Roda A, Dolci LS, Mezzanotte L, Cevenini L

Roda A, Cevenini L, Michelini E, Branchini BR, A portable bioluminescence engineered cell-based biosensor for on-site applications. *Biosensors & Bioelectronics*, 10.1016/j.bios.2011.02.022

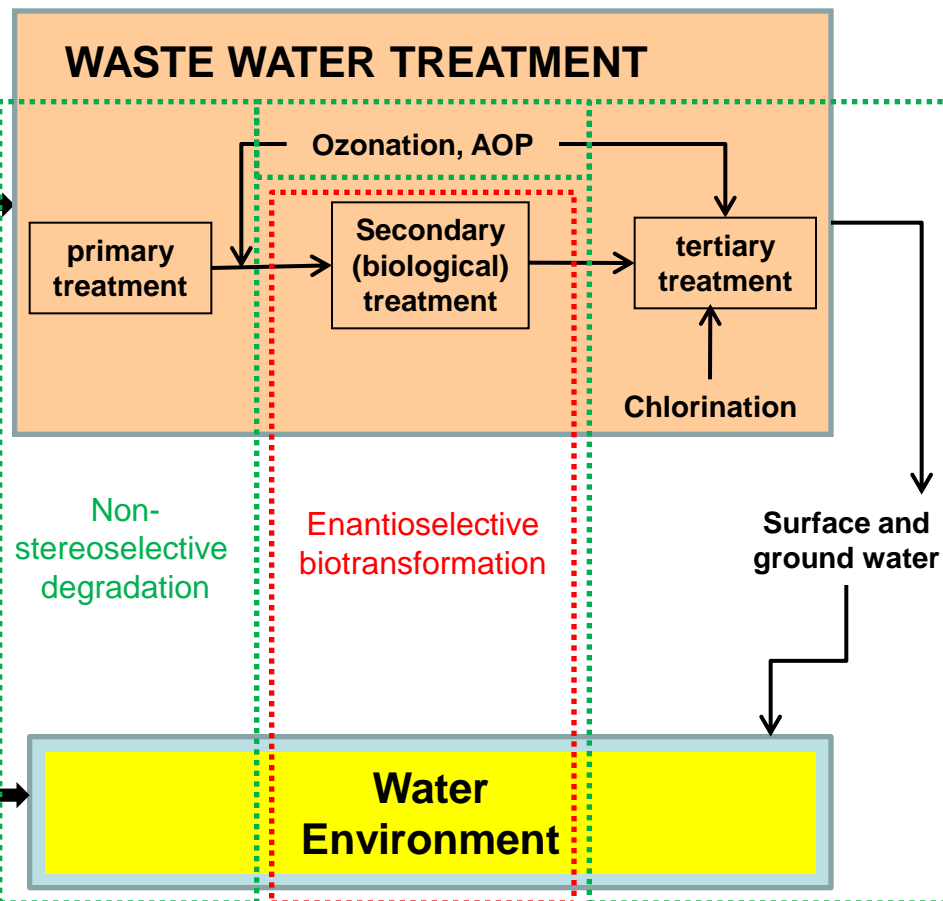
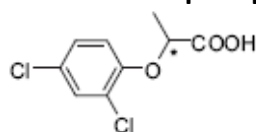
2. Chiralita' dei Contaminanti Emergenti



pesticides



Dichlorprop



Enantioselective (Bio)transformation Processes: comporta la degradazione di una sola delle due forme enantiomeriche e quindi l'accumulo nell'ambiente della forma chirale piu` persistente; processi di interconversione tra una forma e l'altra mediata da microrganismi o fattori ambientali quali temperatura, irraggiamento solare, ecc...

Non-stereoselective degradation: I processi di degradazione abiotici sono non-selettivi e degradano entrambe le forme enantiomeriche e avvengono sia durante il trattamento primario o terziario, sia durante i processi di clorazione, ozonizzazione o di ossidazione avanzata (AOP), sia una volta immessi nelle acque superficiali come in tutto l'ecosistema acquatico.

3. Biodegradabilità di surfattanti ed il ruolo della Spettrometria di massa Analisi LC/MS

Studio delle caratteristiche di biodegradabilità dei principali surfattanti di uso domestico o industriale.

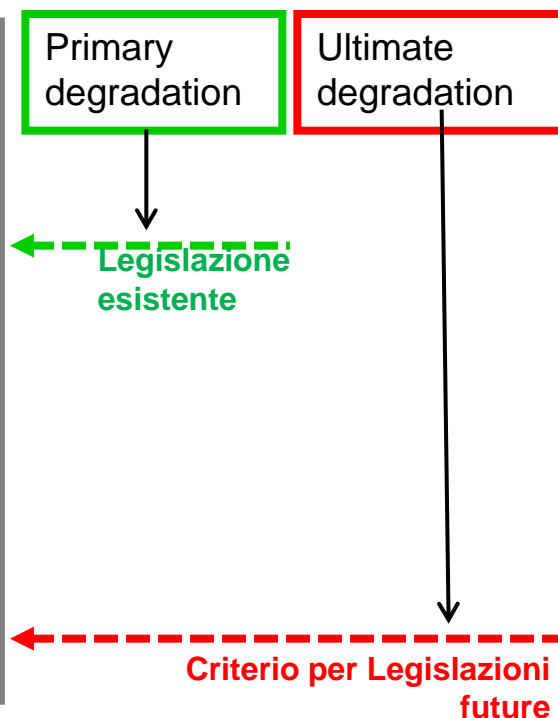
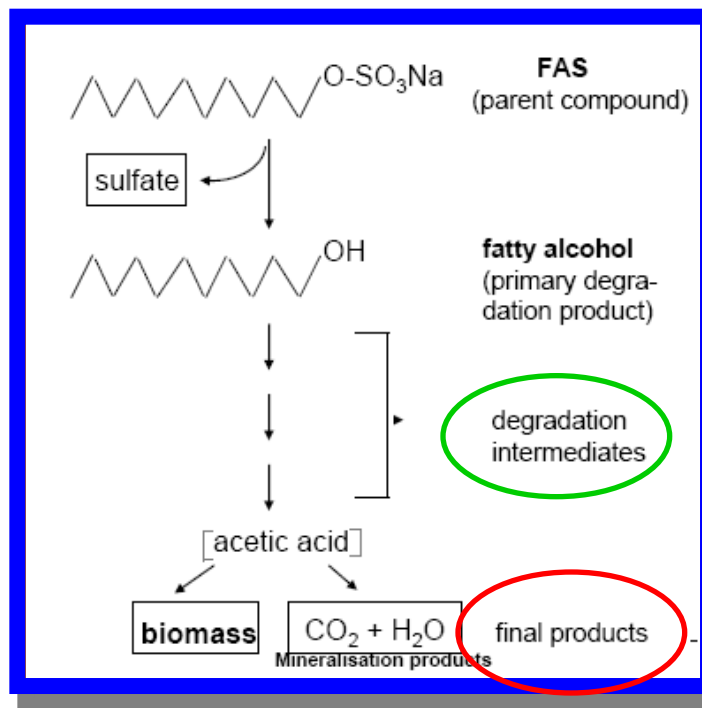
Valutazione dell'immissione nell'ambiente di intermedi di degradazione e metaboliti particolarmente persistenti e stabili.

Un nuovo e più importante parametro su cui giudicare l'impatto dei surfattanti, piuttosto che i classici parametri non-selettivi (carbonio organico disciolto, sviluppo di CO₂, ecc...)

EN ISO14593:2005
CO₂ headspace method
(biodegradabilità ultima)
The international standard organization

Scope:
This International Standard specifies a method, by analysis of inorganic carbon, for the evaluation in an aqueous medium of the ultimate aerobic biodegradability of organic substances at a given concentration of microorganisms.

Surfactant biodegradation scheme (Example: Fatty alcohol sulfate)



ERASM: <http://www.erasm.org/position.htm>
AISE/CESIO Observation <http://www.erasm.org/position.htm> on "Ultimate" Biodegradability and European Detergents Legislation

4. Estrazione e pre-concentrazione off/on-line di composti di interesse ambientale

Extraction method comparisons for sample volumes, volume of solvents used, extraction and analysis time, and estimated shipping costs to collect and process six samples.

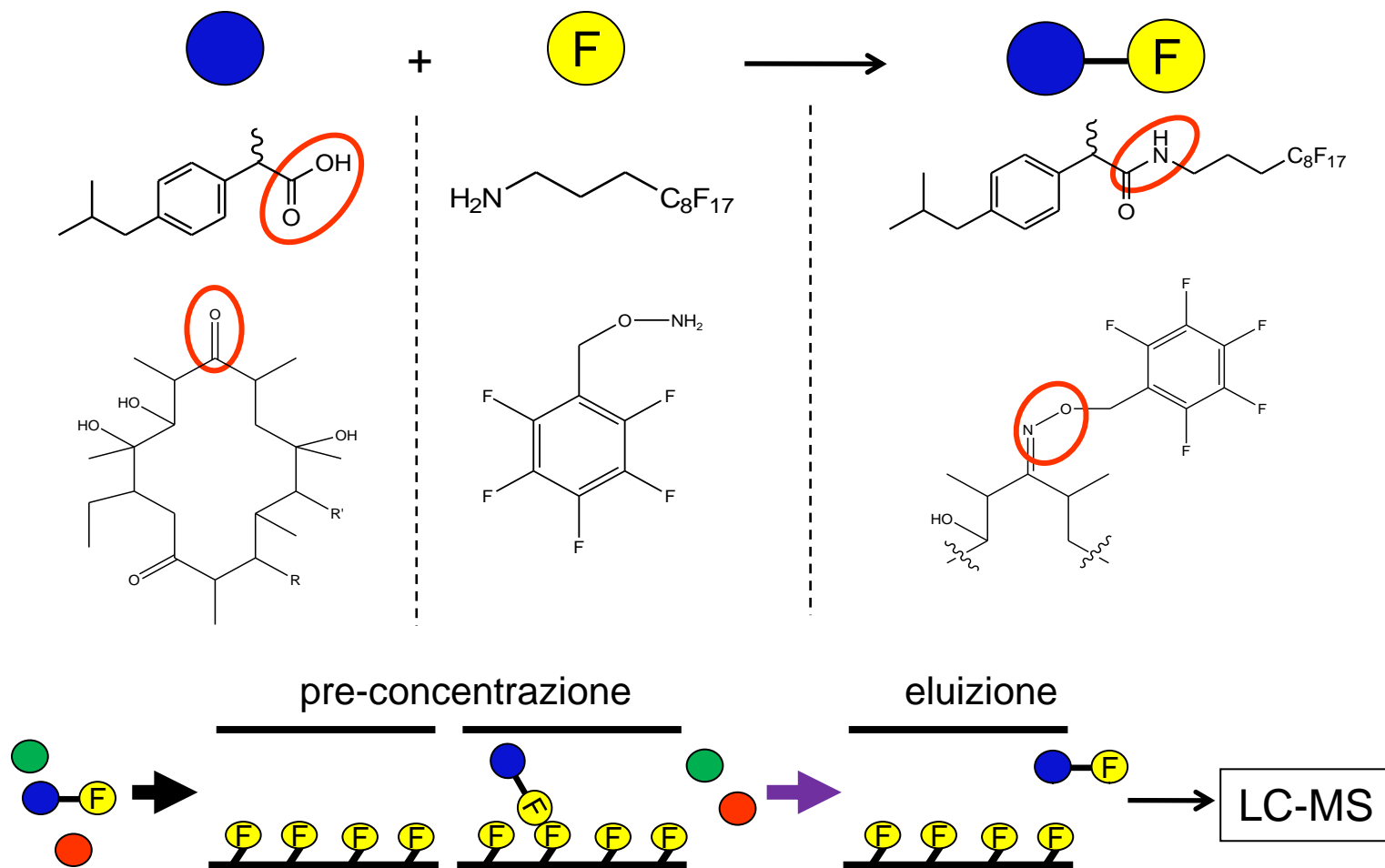
	Off-line SPE	On-line SPE
Sample volume (mL)	3000	6
Solvents used during extraction (mL)	300	24
Solvents used to clean SPE instrument	480	0
Solvents used to clean glassware (mL)	510	0
Total amount of solvents used (mL)	1290	24
Extraction time, including evaporation (min)	270	30
Analysis time (min)	102	102
Total time (min)	372	107 ^a
Collection bottle volume (mL)	1000	15
Weight of each collection bottle (g)	500	15
Total weight of collection bottles (g)	1500 (3 bottles)	90 (6 bottles)
Price to ship from LV to OC (empty)	\$12.50	\$0.75
Price to ship from OC to LV (full)	\$37.50	\$2.25
Total cost for sample collection	\$50.00	\$3.00

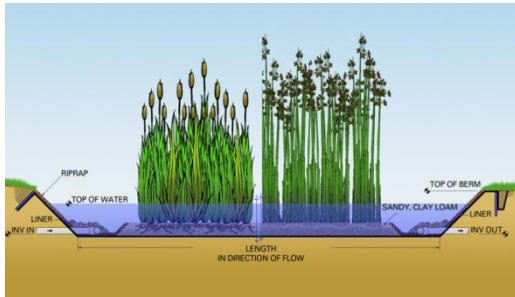
^a On-line SPE can overlap sample extraction and analysis resulting in less time than combined total.

Riassunto

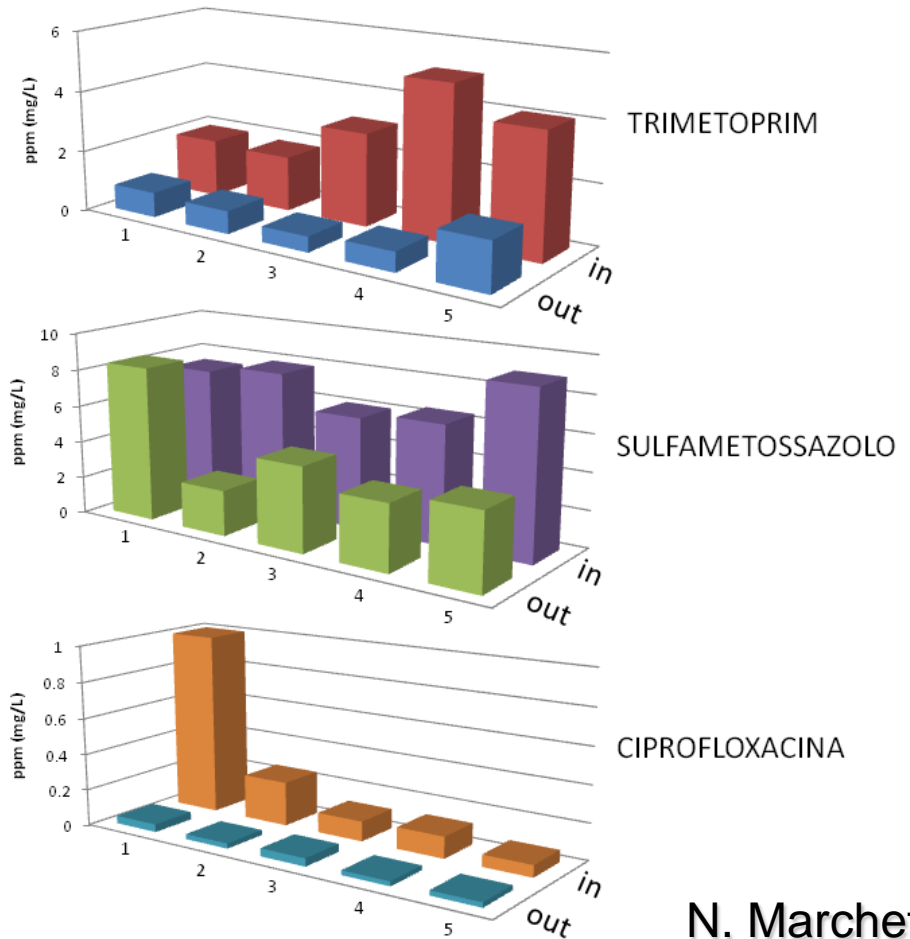
- L'approccio del gruppo di Chimica Analitica alle problematiche analitiche dei contaminanti nel ciclo dell'acqua
- Aspetti innovativi dell'analisi dei componenti emergenti: rassegna di casi
- Esperienze del Gruppo di CA sulle tematiche dei contaminanti emergenti
 1. Derivatizzazione e pre-concentrazione su fasi fluorurate
 2. Studio HPLC-MS di un processo di fitodepurazione
 3. Filtrazione "MOLECOLARE" su nanomateriali
 4. Analisi multiresiduo GC-MS con estrazione e derivatizzazione
- Conclusioni

1. Derivatizzazione e pre-concentrazione su fasi fluorurate





200 mL (av), SPE, MeOH
HPLC-MS

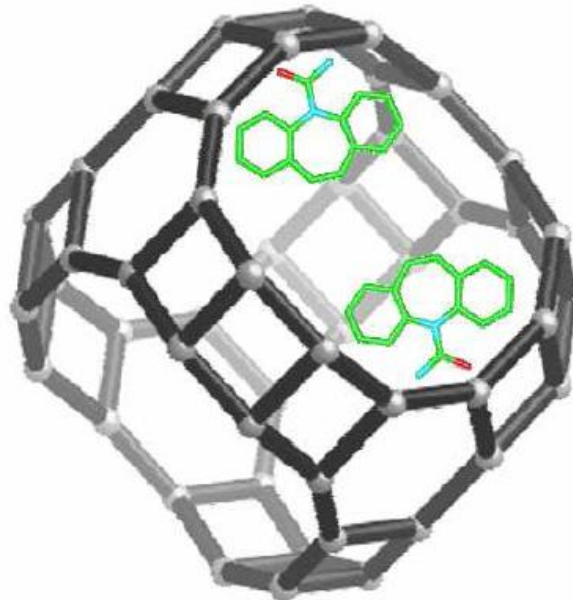


2. Filtrazione "MOLECOLARE" Su nanomateriali

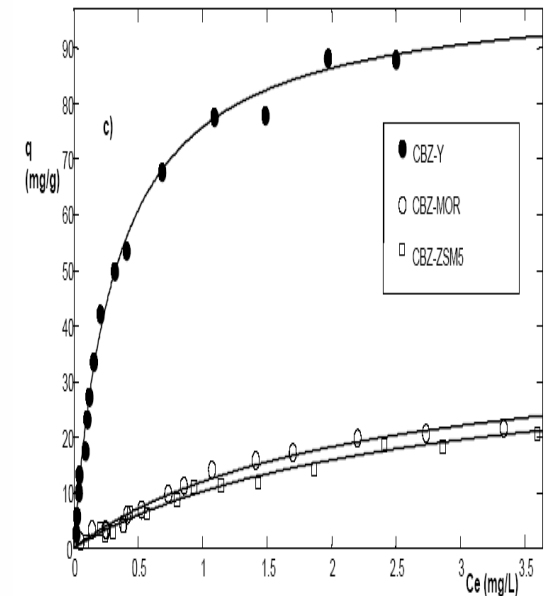
CARBAMAZEPINA



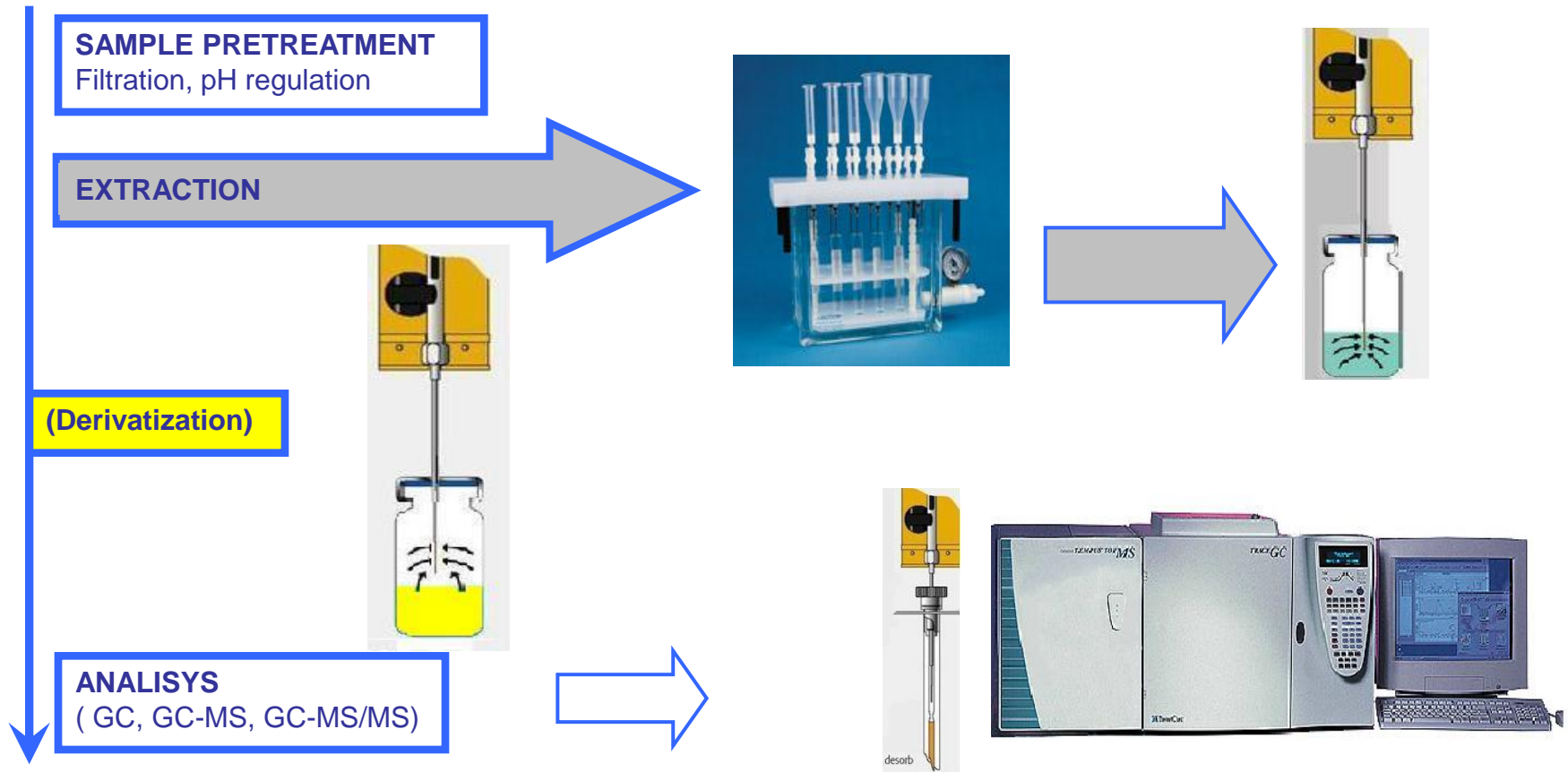
2 Unità di
CARBAMAZEPINA
all'interno della
ZEOLITE Y



ISOTERME DI
ADSORBIMENTO IN
VARIE ZEOLITI



4. Analisi multiresiduo GC-MS con estrazione e derivatizzazione



[M.C. Pietrogrande, G. Basaglia, "GC-MS analytical methods for the determination of personal-care products in water matrices" – Trends in Analytical Chemistry, Vol.26, No. 11 (2007), 1086-1094.

Analisi multiresiduo

Confronto della performance

	r ²	LOD (ppb)	LOQ (ppb)
Butylated hydroxytoluene	0.979	0.81	11.1
Benzophenone	0.995	5.04	33.4
Galaxolide	0.970	0.08	1.78
TMS-Chlorophene	0.971	7.11	63.9
Heptachlor	0.979	0.97	1.07
Musk ketone	0.990	1.36	2.26
Aldrin	0.959	0.08	18.6
TMS-Naproxene	0.977	0.47	36.8
TMS-Triclosan	0.989	0.05	4.36
Pyrene	0.962	0.26	10.2
2,4'-DDD	0.942	0.04	23.3
Chrysene	0.929	0.27	19.1
Benzo[a]pyrene	0.979	0.81	11.1
	r ²	LOD (ppb)	LOQ (ppb)
TMS-Chloroxilenol	0.922	37.3	222
TMS-Ibuprofen	0.943	71.0	292
TMS-BP3	0.923	20.6	46.8
TMS-Ketoprofen	0.947	33.7	35.6
diTMS-diethylstilbestrol	0.953	33.8	97.4
TMS-estrone	0.961	16.2	104
diTMS-β-estradiol	0.964	21.4	152
diTMS-BisphenolA	0.914	40.9	195



Review

A review of personal care products in the aquatic environment: Environmental concentrations and toxicity

John M. Brausch, Gary M. Rand*

Table 1

Summary of measured concentration of personal care products in surface water (ng L⁻¹).

Compound	Class	n ^a	Range (ng L ⁻¹)	Median (ng L ⁻¹)
Triclosan	Disinfectant	710	<0.1–2300	48
Methyltriclosan	Disinfectant	4	0.5–74	–
Triclocarban	Disinfectant	29	19–1425	95
Musk ketone	Fragrance	178	4.8–390	11
Musk xylene	Fragrance	93	1.1–180	9.8
Celestolide	Fragrance	73	3.1–520	3.2
Galaxolide	Fragrance	282	64–12 470	160
Tonalide	Fragrance	245	52–6780	88
DEET	Insect repellent	188	13–660	55
Paraben ^b	Preservative	6	15–400	–
4MBC	UV filter	19	2.3–545	10.2
BP3	UV filter	18	2.5–175	20.5
EHMC	UV filter	21	2.7–224	6.1
OC	UV filter	22	1.1–4450	1.9

↗: hazard quotients ≈ 20, 10 algae LOEC growth

Standard solutions of the 21 target PPCPs were analyzed at different concentration levels in tap water varying in the 3.75 to 135 ppb range for less polar compounds and from 15 to 540 ppb for more polar ones.

• M.C. Pietrogrande e G. Basaglia 23

LAB QUALITA' – Chimica Analitica Terra&AcquaTech

- Prof. Francesco Dondi – PO – coordinatore
- Prof. Maria Chiara Pietrogrande – PA :GC-MS
- Prof. Maurizio Remelli - PA– Analisi elementale; Equilibri e Speciazione
- Dr. Luisa Pasti - RU: Nanotecnologie per l'ambiente; EC; FFF, Chemiometria Ambientale.
- Dr. Alberto Cavazzini – RU: Separazioni Chirali; On line preconcentration
- Dr. Alessandro Massi- RU: sintesi di colonne di pre-concentrazione
- Dr. Pier Paolo Giovannini – T – Bioassay
- Dr. Antonella Pagnoni, T – Analisi Elementale

- **Dr. Nicola Marchetti – RTD – LC-MS Terra&Acqua Tech**
- **Dr. Valentina Costa - AR Terra&Acqua Tech**
- **Dr. Lorenzo Cascioli – Dottorando, AR Terra&Acqua Tech**
- **Dr. Elena Sarti –dottoranda, AR Terra&Acqua Tech**

- *Dr. Dimitri Bacco, Dottorando, UNIFE*
- *Dr. Giulia Basaglia, Dottoranda UNIFE*
- *Dr. Arianna Nassi, Dottoranda UNIFE*
- *Dr. Marco Beciani, Borsista SPINNER*
- *Dr. Roberto Greco, Borsista SPINNER*

- *Tutoraggio di borsisti all'estero:*
- *Dr. Omar Pandoli, Borsista EU, Shanghai, Cina*
- *Dr. Filippo Bedani, Borsista EU, Dalian, Cina*

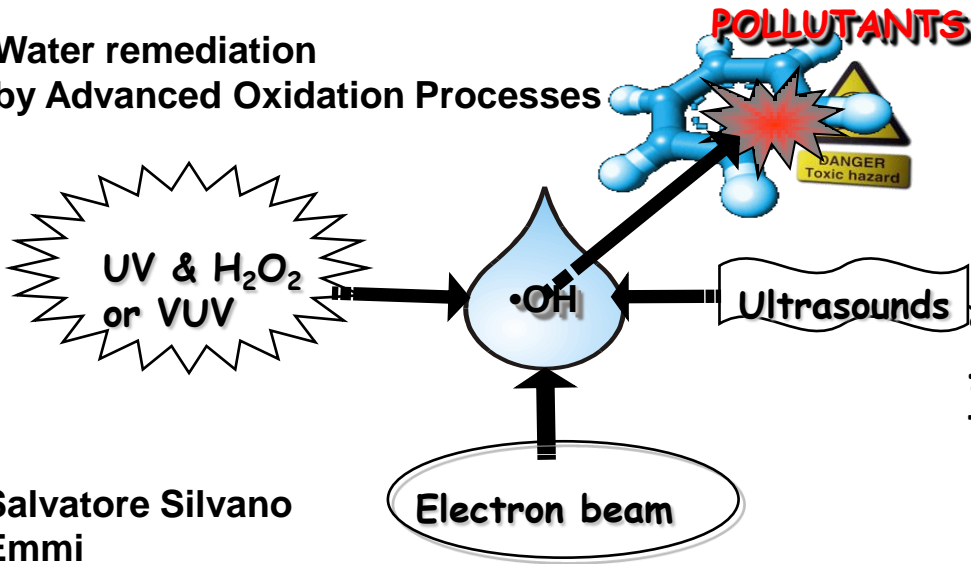
- *Collaborazioni LARA – ENVIREN*
- *Prof. Alberto Alberti, Dr. Annalisa Martucci,; Zeoliti -Dipartimento di Scienze della Terra, UNIFE*

- *Prof. Aldo Roda : Bioassay – Directed Chemical Analysis – UNIBO*
- *Dr. Salvatore Emmi: metodi di ossidazione avanzata, CNR, BO*

- *Collaborazioni Dipartimento di Chimica, UNIFE*
- *Prof. Olga Bortolini, PO sintesi organica, Spettrometria di Massa, UNIFE*

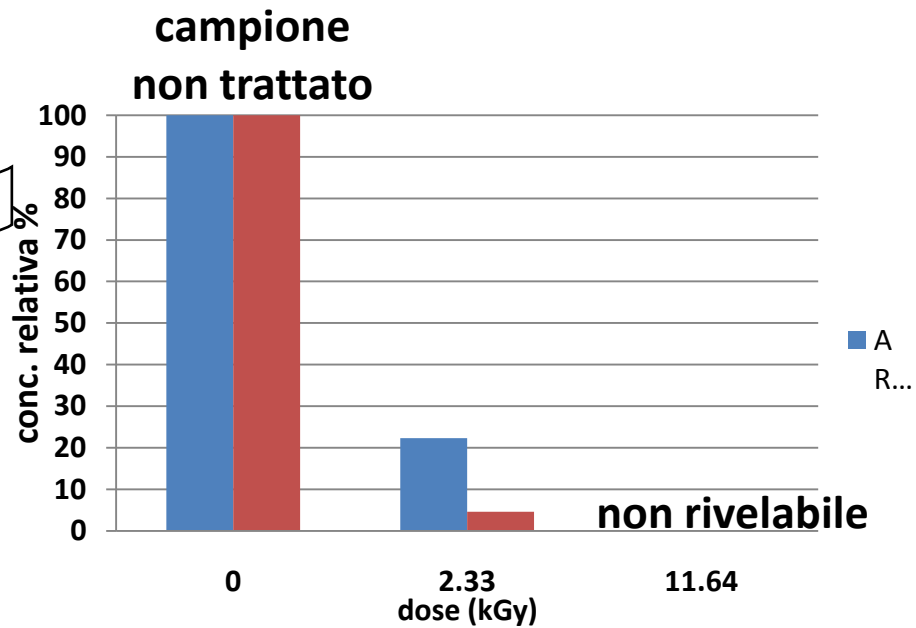


Water remediation
by Advanced Oxidation Processes

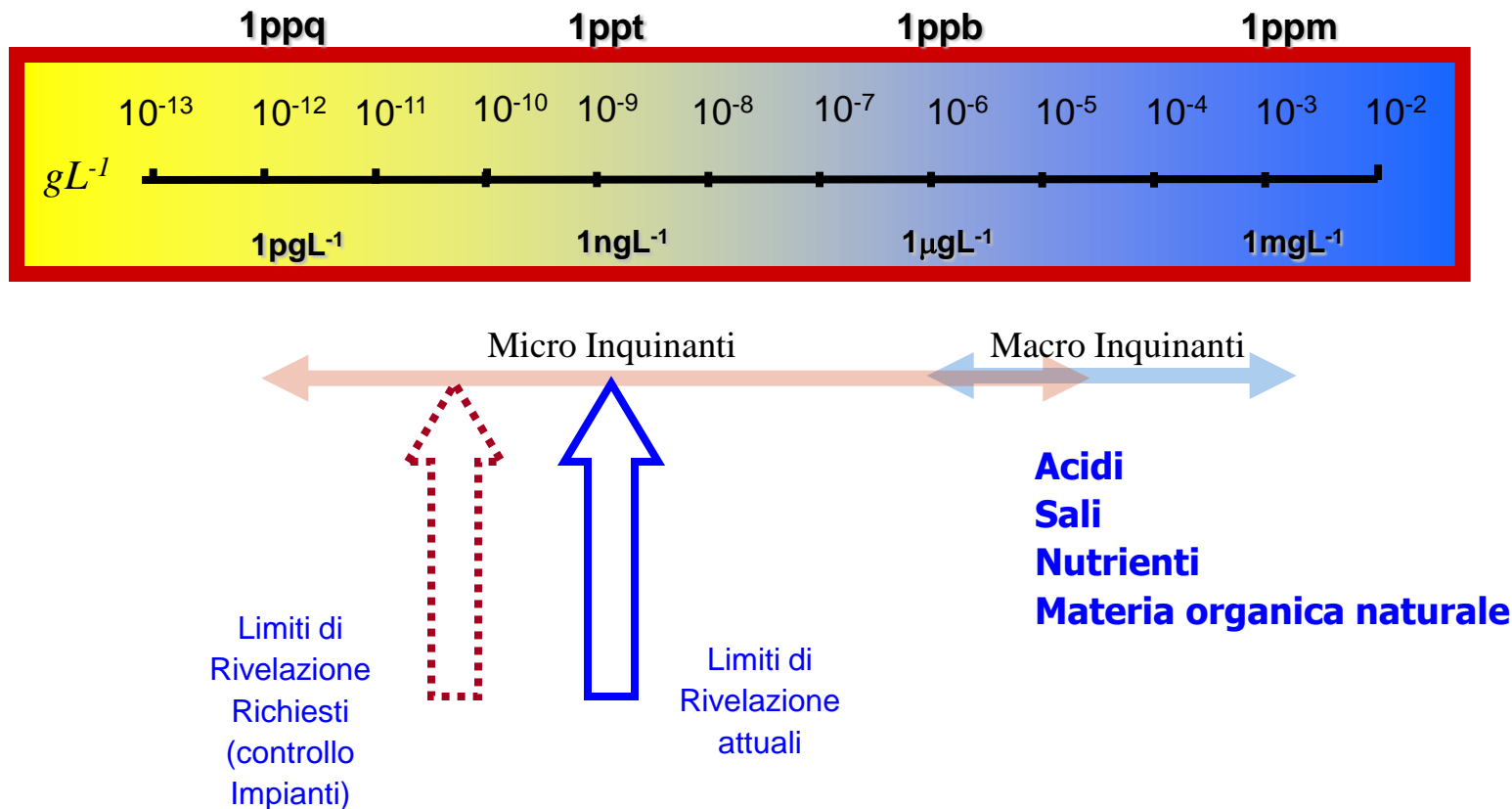



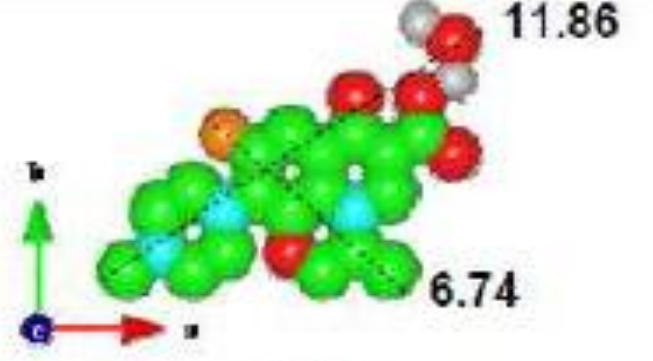
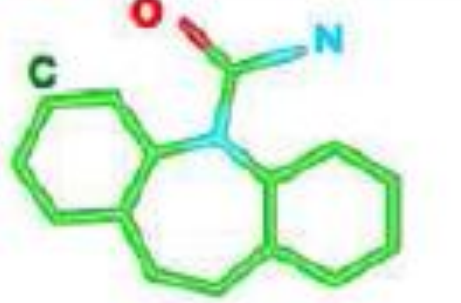
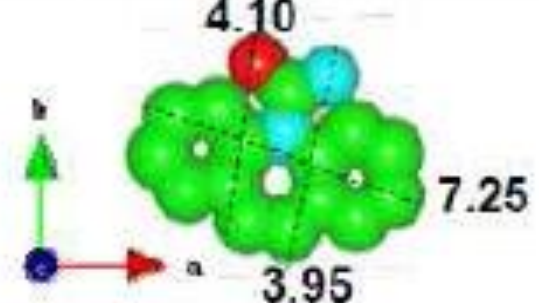
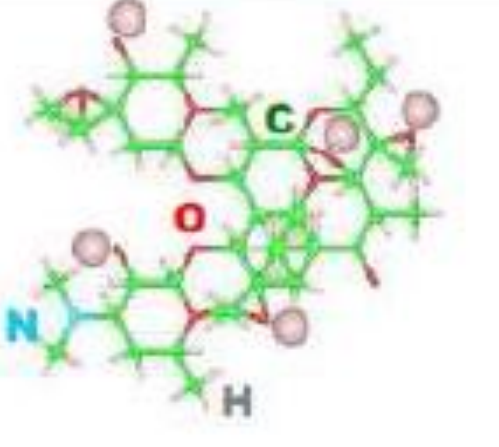
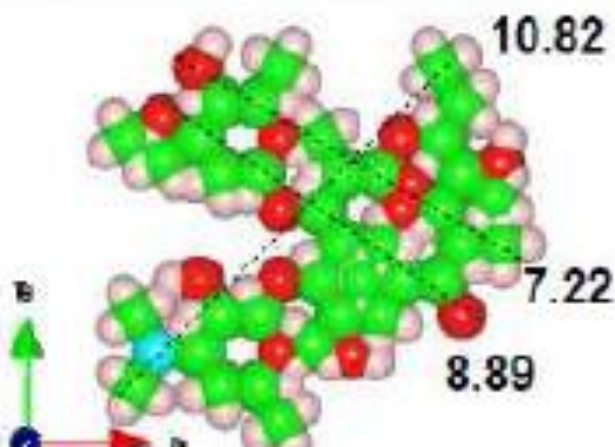
Salvatore Silvano
Emmi
ISOF-CNR
Bologna, Italy

www.advancedoxidationprocesses.it
www.electronbeam.it



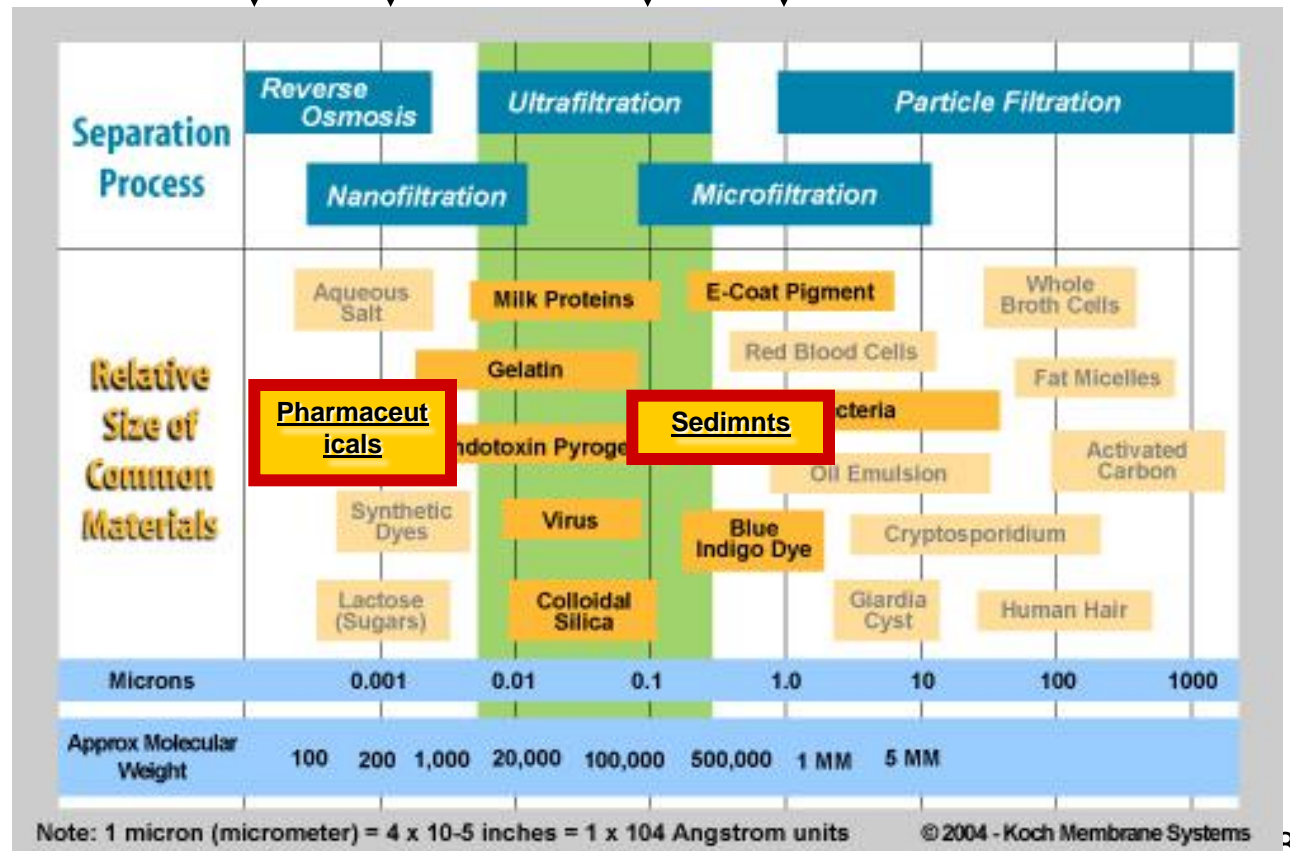
Macro e Micro Inquinanti: Limiti di rivelazione



Chemical Name	Structure	3D structure*and distances (Å)	Molecular weight
levofloxacin (FLX)			361.4
carbamazepine (CBZ)			363.3
erythromycin (ERY)			733.9

Filtrazione
“MOLECOLARE”

Filtrazione
SPLITT
Senza filtri





tecnopolo
università di ferrara

Teknehub

Terra&Acqua Tech

Mech Lav

LTTA



La gestione e la sicurezza delle reti idriche

Prof. Marco Franchini

Università degli Studi di Ferrara – Laboratorio Terra&Acqua Tech



UNIONE EUROPEA
Fondo europeo di sviluppo regionale

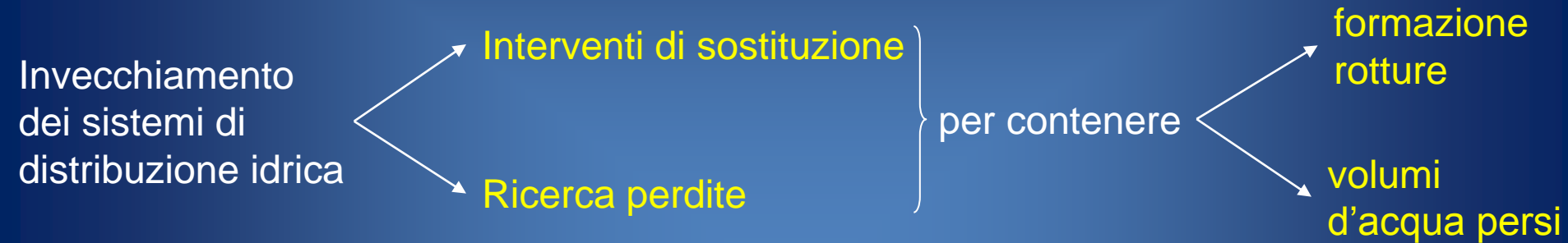


COSTRUIAMO INSIEME IL FUTURO

Temi della presentazione

- Una possibile procedura di gestione ottimale del processo di riabilitazione delle reti acquedottistiche
- La sicurezza nei confronti di eventi di contaminazione accidentale o intenzionale

Introduzione



Intervenire in modo pro-attivo ovvero pianificatorio

Riabilitazione delle reti acquedottistiche

Il gestore attua strategie al fine di definire su di un predefinito arco temporale :

- **quando**
 - **dove**
 - **come**
- } operare sulla rete di distribuzione con ricerca perdite e sostituzioni

Al fine di:

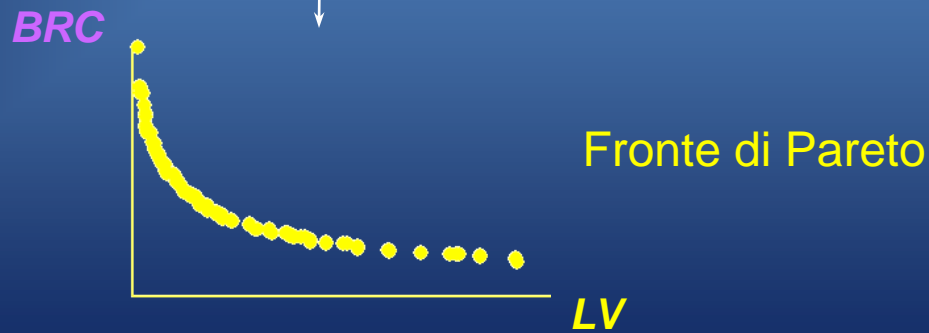
- 1) **minimizzare i volumi persi**
- 2) **minimizzare i costi di riparazione delle rotture**

Tenendo presente il vincolo rappresentato dall'ammontare dei fondi che sono disponibili distribuiti su di un arco temporale di alcuni anni.

Funzioni obiettivo

- Minimizzazione dei costi (attivi e passivi)
- Massimizzazione della probabilità che carichi nodali siano superiori ad un valore soglia
- Massimizzazione volumi erogati
- Massimizzazione resilienza
- Massimizzazione integrità e flessibilità della rete
- Minimizzazione volumi persi
- Ottimizzare le giacenze di magazzino
- Ottimizzare la concomitanza con altri interventi

Processo
ottimizzazione



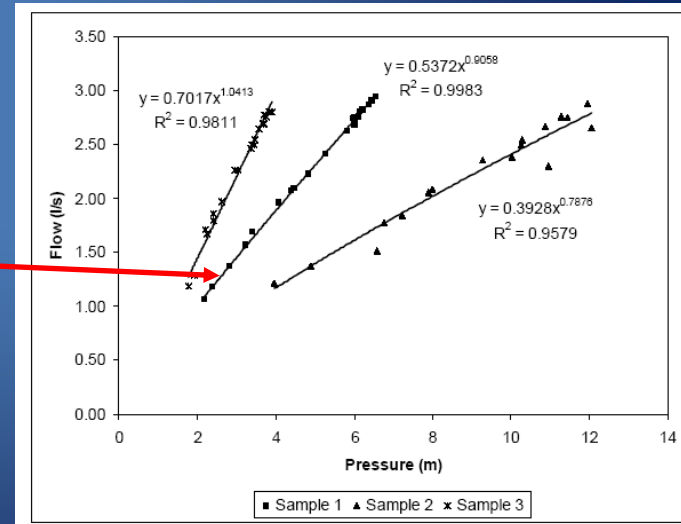
➤ Caratterizzazione delle perdite



Il legame pressione-perdite

$$q = ch^\alpha$$

q perdita
 h pressione
 c coefficiente di perdita
 α esponente perdita



(da Greyvenstein & van Zyl, 2005)

Modellistica delle perdite

•Modellistica delle perdite

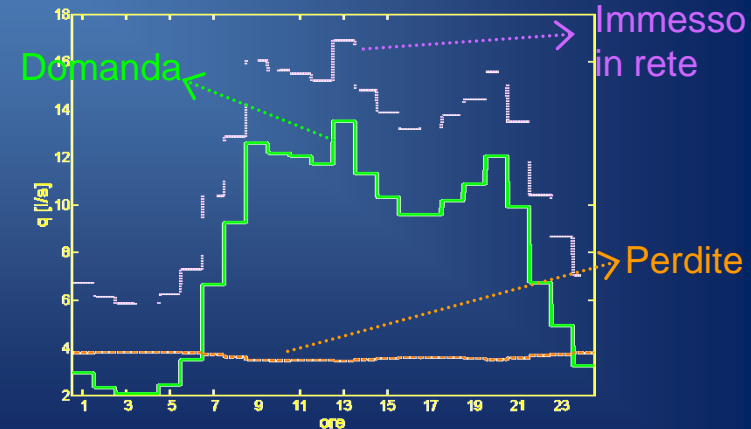
Modello di simulazione delle reti che integra la relazione fra portate e pressioni ai nodi (head-driven) e le perdite idriche a livello di singola tubazione. Considerando il generico nodo n a cui afferiscono M_n tronchi, la portata persa al tempo τ è:

$$ql_n = (H_n - z_n)^{\alpha_n} \sum_{j=1}^{M_n} \pi d_{j,n} \frac{L_{j,n}}{2} \left(\varrho_0 e^{\beta\tau} \right)_{j,n}$$

$d_{j,n}$ Diametro della j -esima condotta afferente al nodo n .
 $L_{j,n}$ Lunghezza della j -esima condotta afferente al nodo n .
 $\left(\varrho_0 e^{\beta\tau} \right)_{j,n}$ Percentuale di superficie aperta della j -esima condotta afferente al nodo n .

$$\begin{bmatrix} \mathbf{A}_{11} & \mathbf{A}_{12} \\ \mathbf{A}_{21} & \mathbf{0} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{Q} \\ \mathbf{H} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\mathbf{A}_{10} \mathbf{H}_0 \\ \mathbf{A}_{22} \mathbf{q} + \mathbf{ql} \end{bmatrix}$$

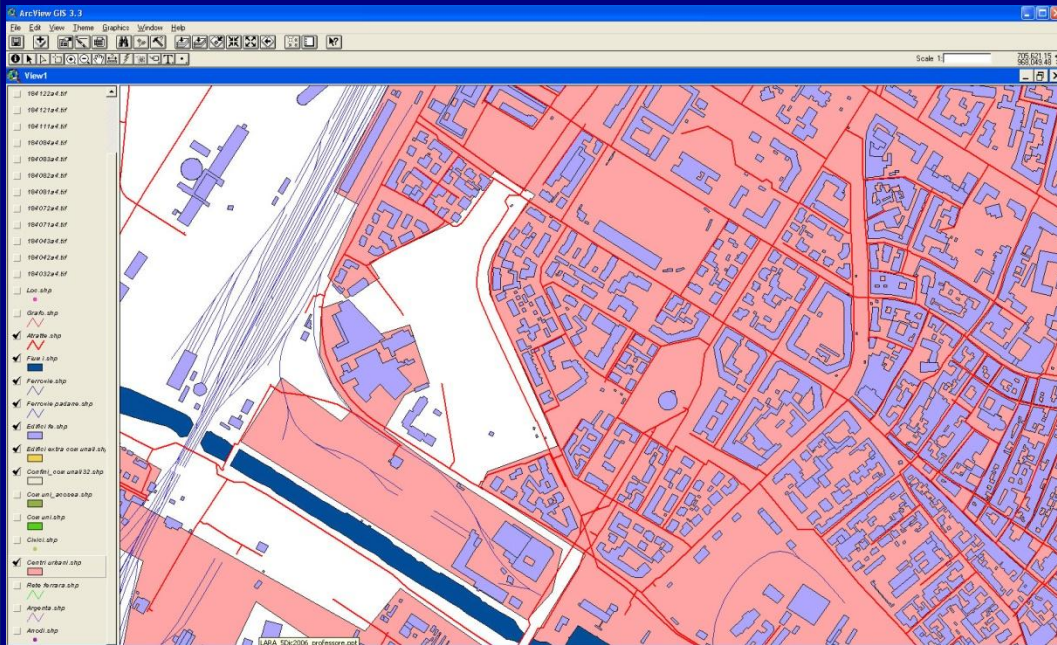
Portate effettivamente erogate Portate perse ai nodi



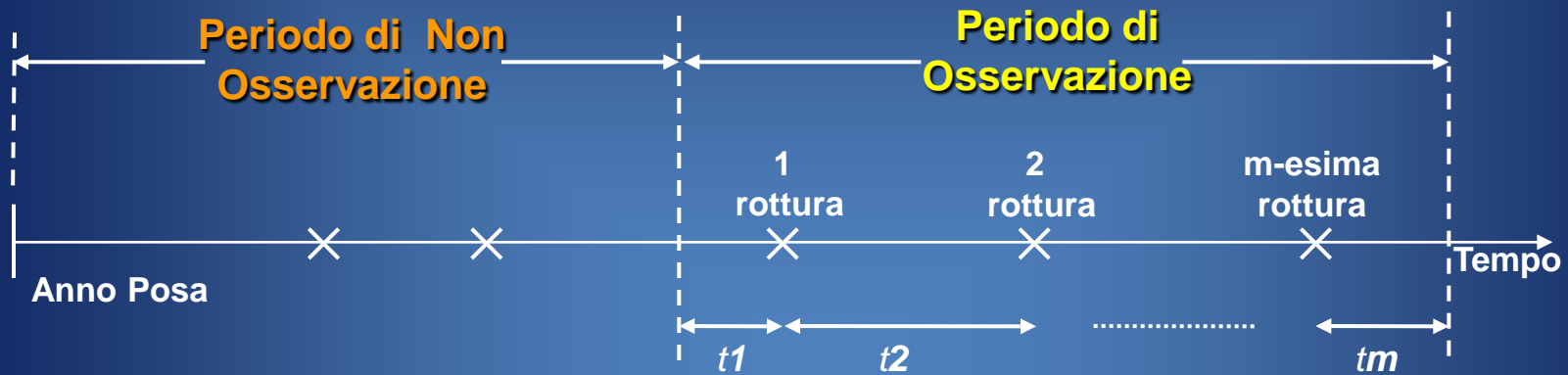
Modello delle rotture : georeferenziazione

Implementazione di una procedura che attraverso la codifica presente nell'O.S. che caratterizza la posizione dell'intervento (**codifica Comune, codifica via, numero civico, materiale, diametro**), permette di georeferenziare le rotture trovando i corrispettivi elementi nel GIS.

OORNUM	OORDAT	OUBNUM	OUBST1	OUBNC1	OUBNOT	ORCDAT	ORCORA	ORCRAG	ORCTEL	ORCNT1	OASSOU
1999000004	05/11/1999	003	1502	00220		05/11/1999	17.43.00	BUSOLI	0532890596	FOGNA OTTURATA	P.1
1999000007	06/11/1999	003	15003	00000	DAVANTI SPOGLIAIO CAMP	06/11/1999	10.43.00	ACOSEA			DALL'OLIO F
1999000007	08/11/1999	003	21003	00026	ARGINE A LATO STRADA	08/11/1999	11.31.00	POLETTI	053288140	DA VERIFICARE A LATO ST	P.1 ACCORS
1999000005	09/11/1999	003	22004	00023		09/11/1999	8.3	ZUCCHINI	053289038	DA VERIFICARE PICCOLA F	PRONTO IN
1999000009	09/11/1999	003	14006	00000	RIFITO CAPANNONE POLETTI	09/11/1999	9.3	ACOSEA ACCO		"TUBO ROTTO"IN CAPEZZA	ACCORSI JA
1999000002	09/11/1999	003	13001	00000	RIFITO PONTE DOPO IL PASSA	09/11/1999	12.00	ACOSEA GEO		ESCE ACQUA IN PROSSIMI	PRONTO IN
1999000000	09/11/1999	003	16007	00000	SNC	09/11/1999	16.3	IMP COTISE			POCATERR
1999000002	09/11/1999	003	14007	00197		09/11/1999	17.00	GADA GIORGI	053289549C		POCATERR
1999000006	10/11/1999	003	01034	00003		09/11/1999	22.00	ACOSEA DA P	053289343	"ACQUA CHE PUZZA"COME	GEOM CARI
1999000009	10/11/1999	003	21009	00579	VICINO ALLE CERAMICHE	10/11/1999	8.00	SCAGLIARINI	033586170	VERIFICARE NUOVA PERDI	PRONTO IN
1999000004	10/11/1999	003	13004	00183		10/11/1999	10.3	ACOSEA GEO		SISTEMARE VALVOLA	PER PRONT
1999000005	10/11/1999	003	16007	00000	CANTIERE COTISE	10/11/1999	10.00	ACOSEA GIAC		"TUBO ROTTO DA SCAVO"	GIACOMELL
1999000002	11/11/1999	003	21003	00111		11/11/1999	12.00	VARESE		VALVOLA DA SOSTITUIRE	PRONTO IN
1999000027	11/11/1999	003	01097	00100		11/11/1999	15.21.00	ACOSEA GIAC		PRESA ROTTA	ACOSEA GL
19990000736	12/11/1999	003	22025	00000		12/11/1999	9.27.00	ACOSEA GIAC		VERIFICARE PERDITA DA V	GIACOMELL
19990000760	13/11/1999	003	01031	00010	NON ANDARE IL GIOVEDI(NON	13/11/1999	9.45.00	PARESCHI	053289412	SOSTITUIRE VALVOLA PER	P.1 NUOVA S
19990000769	13/11/1999	003	01007	00000	RIF/TO PONTE DELLA CIPOLLE	13/11/1999	15.06.00	LAMBERTINI E	033874533	TUBO ROTTO DA SCAVO	REPERIBILI
19990000819	16/11/1999	003	21003	00267		16/11/1999	10.27.00	TERRONI VAIN	033873955	GIADA ALCUNI GIORNI DA	PRONTO IN
19990000835	16/11/1999	003	22004	00014		16/11/1999	15.07.00	PRANDI	053289575E	RIPRISTINO ALFALTO VICIN	P.1
19990000835	10/11/1999	003	01034	00003		09/11/1999	22.00.00	ACOSEA DA P	053289343	"ACQUA CHE PUZZA" COME	GEOM CARI
19990000845	12/11/1999	003	14004	00000	DISCARICA DITTA PIRANI	12/11/1999	11.00.00	MANZALI		ROTTO TUBO DI LINEA DA S	MORO ALBE
19990000846	17/11/1999	003	01002	00093		17/11/1999	9.00.00	BASSI ALCIDE		AZZI CAREA	
19990000847	17/11/1999	003	01000	00000	ANGOLO VIA U. BASSI	17/11/1999	9.30.00	VACCARI FERI		AZZI CAREA	
199900008911	18/11/1999	003	22018	00000	SNC	18/11/1999	17.32.00	ACOSEA GIAC			P.1
199900008927	19/11/1999	003	01031	00010		19/11/1999	9.45.00	ACOSEA			ACCORSI JA
199900009005	22/11/1999	003	22018	00036	SUL CONFINE TRA SCORTICHI	22/11/1999	10.20.00	ORLANDI PER	053289463	VERIFICARE PERDITA PRIM	PRONTO IN
19990000911	23/11/1999	003	01081	00070		22/11/1999	10.53.00	ZANELLA	053289307	VERIFICARE INFILTRAZIONE	PRONTO IN
			15002	00222		22/11/1999	13.21.00	BAGNOLATI	053289051E		P.1
			18005	00020		22/11/1999	14.36.00	BENATTI		BOTOLA E POZZETTO CON	GIACOMELL
			14005	00018		22/11/1999	15.32.00	DITTA CONI S	053289620C		P.1
			01103	00009		22/11/1999	16.38.00	ACOSEA GOA			ACOSEA GL
			17008	00064		23/11/1999	11.43.00	ACOSEA GIAC		SISTEMARE POZZETTO ED	PER PRONT
			01113	00031	DAVANTI AI CARRELLI ELEVAT	23/11/1999	11.46.00	ACOSEA ANDI		DA VERIFICARE	PER PRONT
			01095	00042		25/11/1999	10.16.00	COSTANZELLI	053289281	VERIFICARE PICCOLA PER	PRONTO IN
			01018	00000	SNC DIETRO AL CIMITERO	25/11/1999	14.54.00	ZANETTI TIRA		TUBO PERDE ACQUA SOTI P	DALL'OLI
			22003	00015		27/11/1999	13.45.00	MALAGUTTI	053289064	VERIFICARE FENOMENO D	PRONTO IN
			01036	00000	SNC	21/10/1999	13.16.00	COMUNE DI B		CADITOIE OTTURATE IN VIA	P.1
			21003	00060	ROTTURA	30/11/1999	12.18.00	CONI LORIS			P.1 MORO
			21002	00000		30/11/1999	12.44.00	TREVISANI	053288173C		PER PRONT
			22001	00151		01/12/1999	13.16.00	SGARI ALBEI	053289059E	ROTTURA IDRICA IN ZONA	(P.1



Il modello delle rotture



$$\ln t = \mathbf{x}\boldsymbol{\gamma}^t + \sigma w$$

$\mathbf{x}=[x_1, x_2, \dots, x_j]$

$\boldsymbol{\gamma}=[\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_j]$

σ

w

variabili esplicative

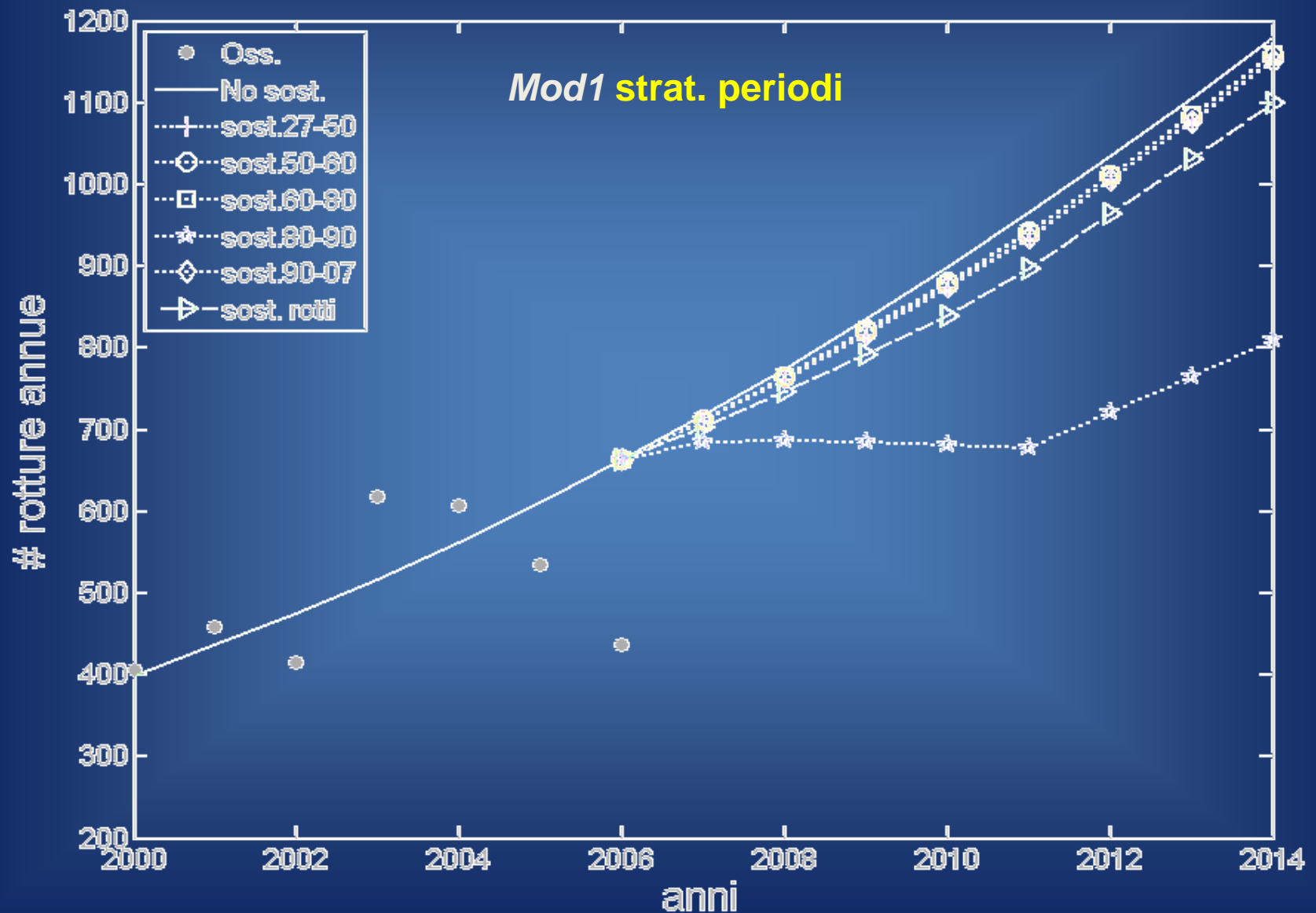
} parametri del modello

componente casuale.

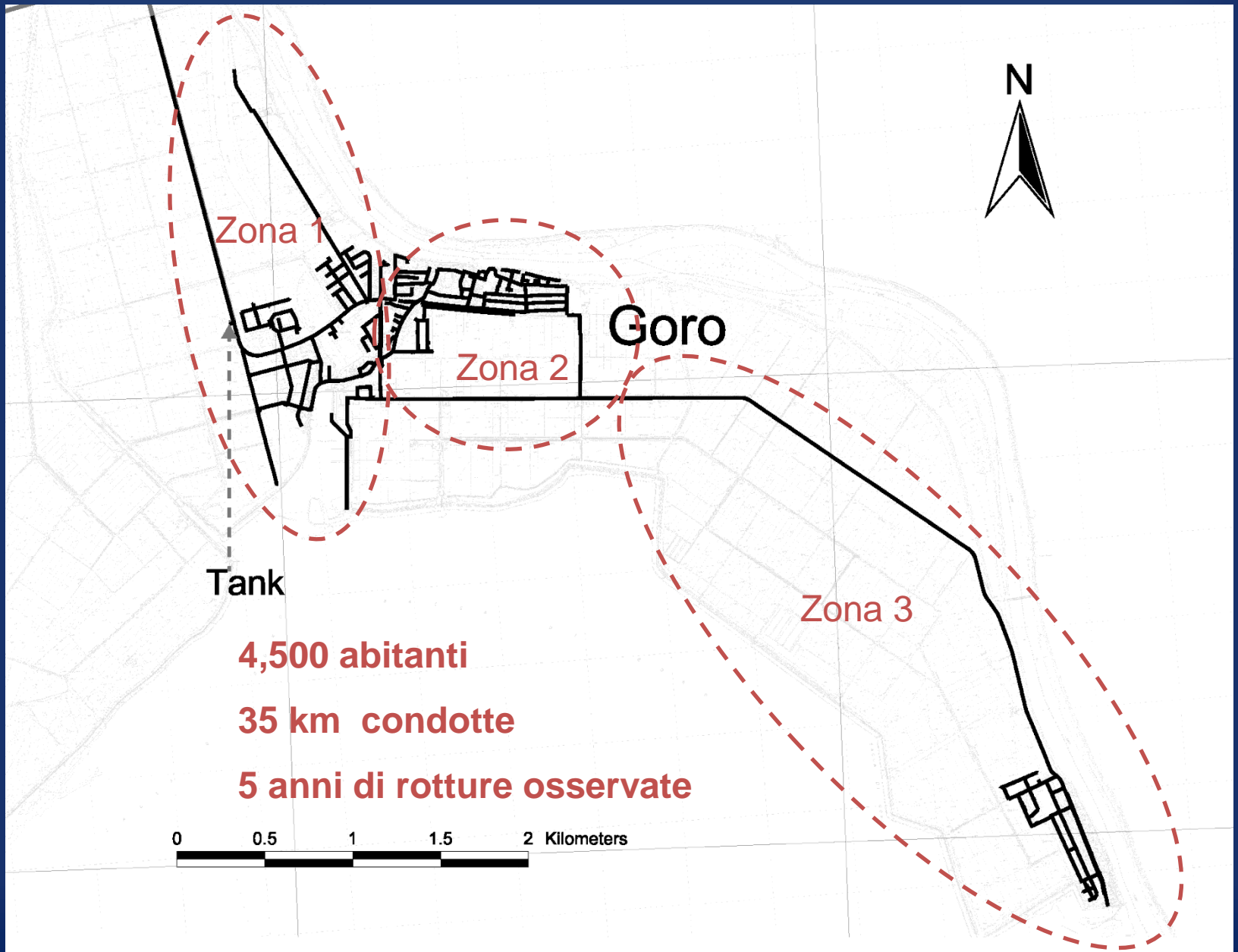
- Stima dei parametri del modello: metodo della massima verosimiglianza
- Stima del numero atteso di rotture $\overline{nb}_{p,i}$ per la generica condotta p in un prefissato intervallo temporale i : generazioni Monte Carlo.

Confronto risultati dei due modelli

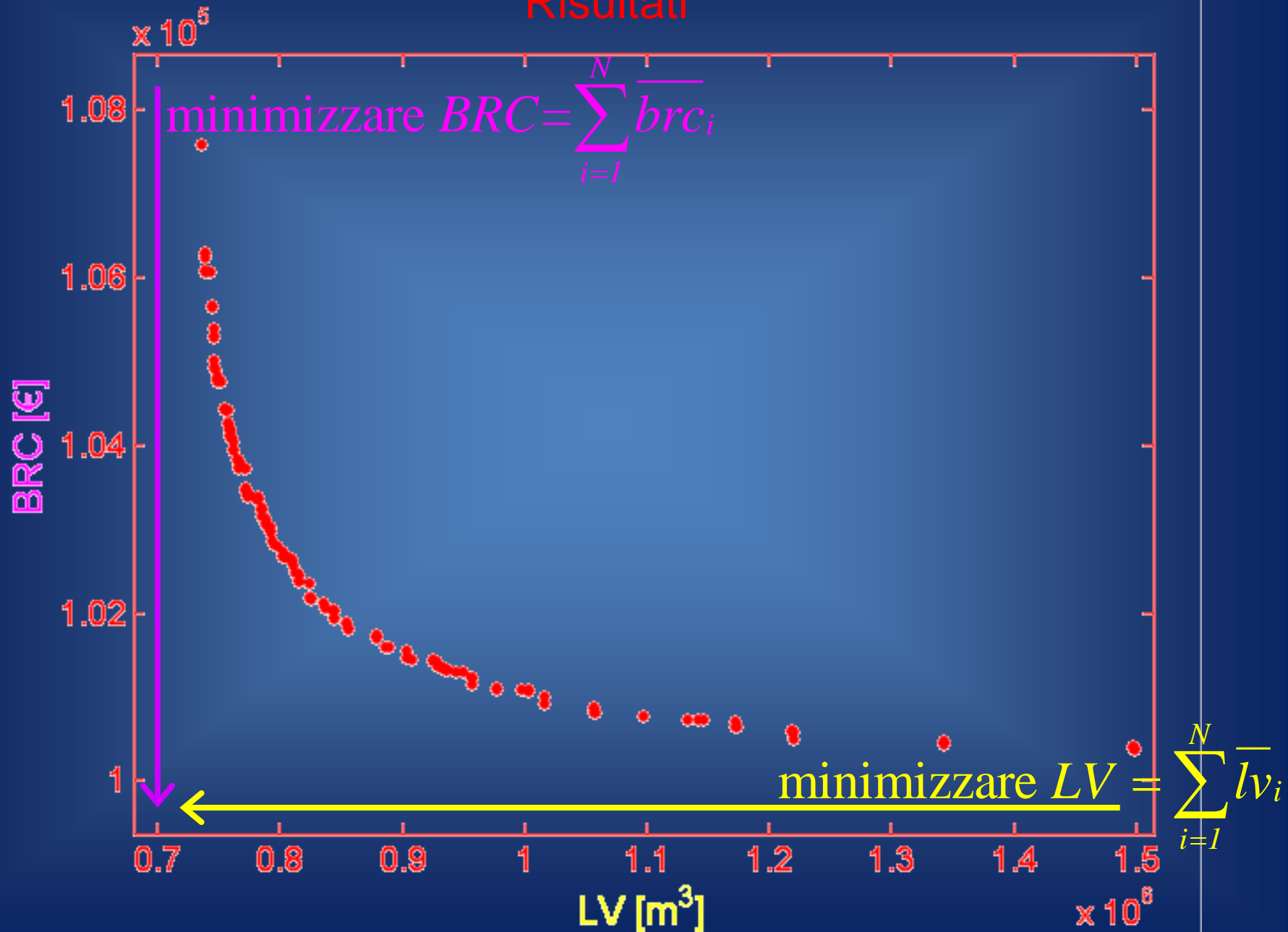
Quantificazione dei benefici derivanti da interventi di riabilitazione



Caso studio



Risultati



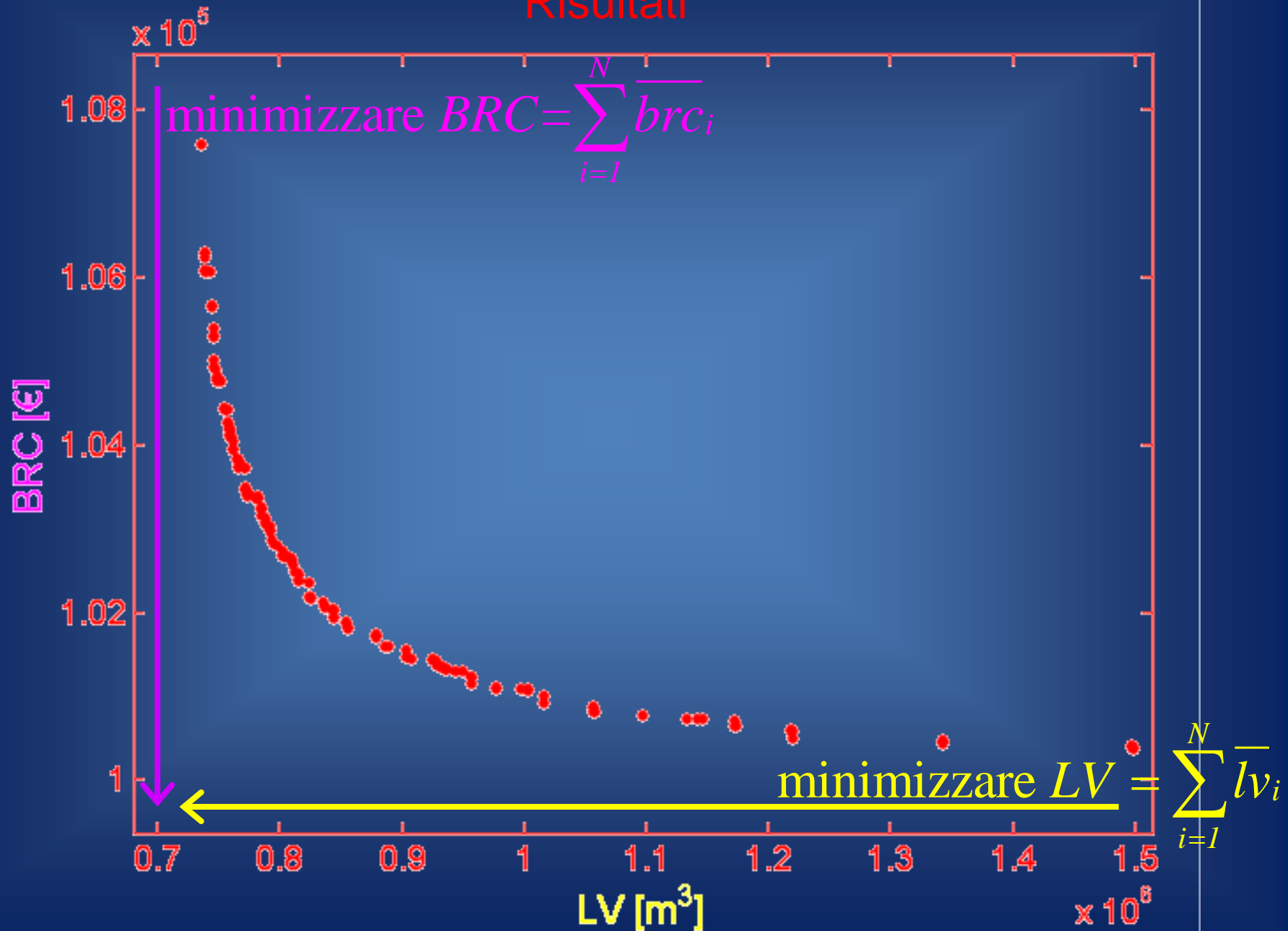
Risultati

Sol. Ricerca perdite

Sostituzioni

1	$z1 (i=1,2,3,4,5);$ $z2 (i=1,3,4,5);$ $z3 (i=1,2,3,4,5);$	$p5 (i=2)$
2	$z1 (i=1,2,3,4);$ $z2 (i=1,3,4,5);$ $z3 (i=1,2,3,5);$	$p74 (i=2); p8 (i=4); p5 (i=5);$
3	$z1 (i=1,2,3,4);$ $z2 (i=2,3,4,5);$ $z3 (i=3,4,5);$	$p56 (i=1); p68 (i=1); p8 (i=1); p76 (i=2); p74 (i=2); p25 (i=5); p5 (i=5)$
4	$z1 (i=2,3,4,5);$ $z2 (i=2,3,4,5);$ $z3 (i=4,5);$	$p56 (i=1); p68 (i=1); p8 (i=1); p76 (i=2); p52 (i=2); p25 (i=2); p87 (i=3);$ $p95 (i=3)$
5	$z1 (i=2,3,4,5);$ $z2 (i=3,5);$ $z3 (i=3,4);$	$p68 (i=1); p76 (i=1); p74 (i=1); p56 (i=2); p8 (i=2); p52 (i=4); p25 (i=4);$ $p40 (i=4); p109 (i=5); p87 (i=5)$
6	$z1 (i=3,5);$ $z2 (i=4);$	$p74 (i=1); p68 (i=1); p76 (i=1); p56 (i=2); p8 (i=2); p52 (i=2); p25 (i=3);$ $p87 (i=3); p40 (i=4); p54 (i=4); p108 (i=4); p90 (i=5); p77 (i=5)$
7	$z1 (i=5);$	$p74 (i=1); p68 (i=1); p8 (i=1); p52 (i=2); p87 (i=2); p56 (i=2); p76 (i=3);$ $p25 (i=3); p40 (i=3); p54 (i=3); p108 (i=4); p90 (i=4); p77 (i=5); p123 (i=5)$
8	/	$p74 (i=1); p68 (i=1); p8 (i=1); p76 (i=2); p56 (i=2); p25 (i=2); p52 (i=3);$ $p87 (i=3); p40 (i=3); p54 (i=4); p108 (i=4); p90 (i=4); p77 (i=5);$ $p123 (i=5); p37 (i=5)$

Risultati



Conclusioni (1)

Procedura per la pianificazione ottimale, su di una finestra temporale medio-breve, della ricerca delle perdite e degli interventi di sostituzione in una rete acquedottistica, nel rispetto dei fondi allocati anno per anno.

L'applicazione ad un caso reale ha mostrato le potenzialità di questa procedura. Le soluzioni non dominate prodotte dalla procedura forniscono indicazioni su:

- (a) come ripartire i fondi disponibili tra ricerca delle perdite e interventi di sostituzione,
- (b) dove e quando effettuare la ricerca delle perdite,
- (c) quali condotte sostituire e quando farlo.

Criterio utile per analizzare le soluzioni del fronte di Pareto basato sulla valutazione del valore residuo del sistema al termine della finestra temporale di pianificazione.

Conclusioni (2)

I punti di forza della procedura sono:

- la concatenazione di modelli evoluti ed avanzati
- la capacità di indicare le modalità ottimali di spesa, anno dopo anno, dei fondi allocati,
- la capacità di assistere l'ente gestore nella scelta finale degli interventi da attuare.

La procedura può infine essere parametrizzata con un insieme di dati relativamente limitato e quindi facilmente raccogliibile per una generica rete acquedottistica.

Possibili perfezionamenti e sviluppi: utilizzo di una modellistica idraulica nella quale si considerino le perdite distribuite lungo le condotte.

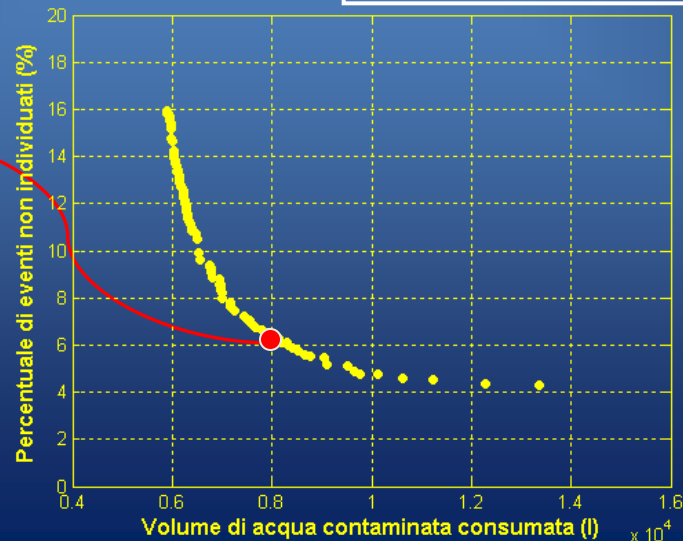
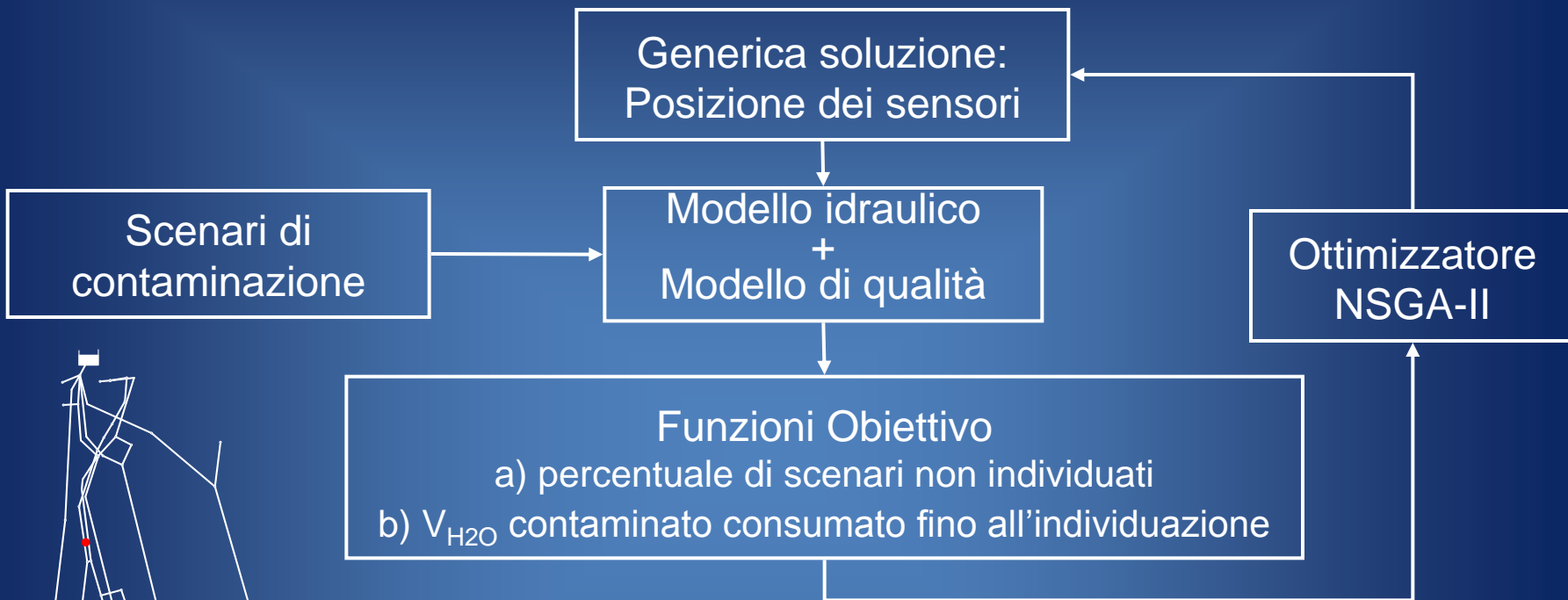
La sicurezza delle reti

Introduzione

La protezione delle reti acquedottistiche
nei confronti di eventi di contaminazione



1) Il posizionamento dei sensori

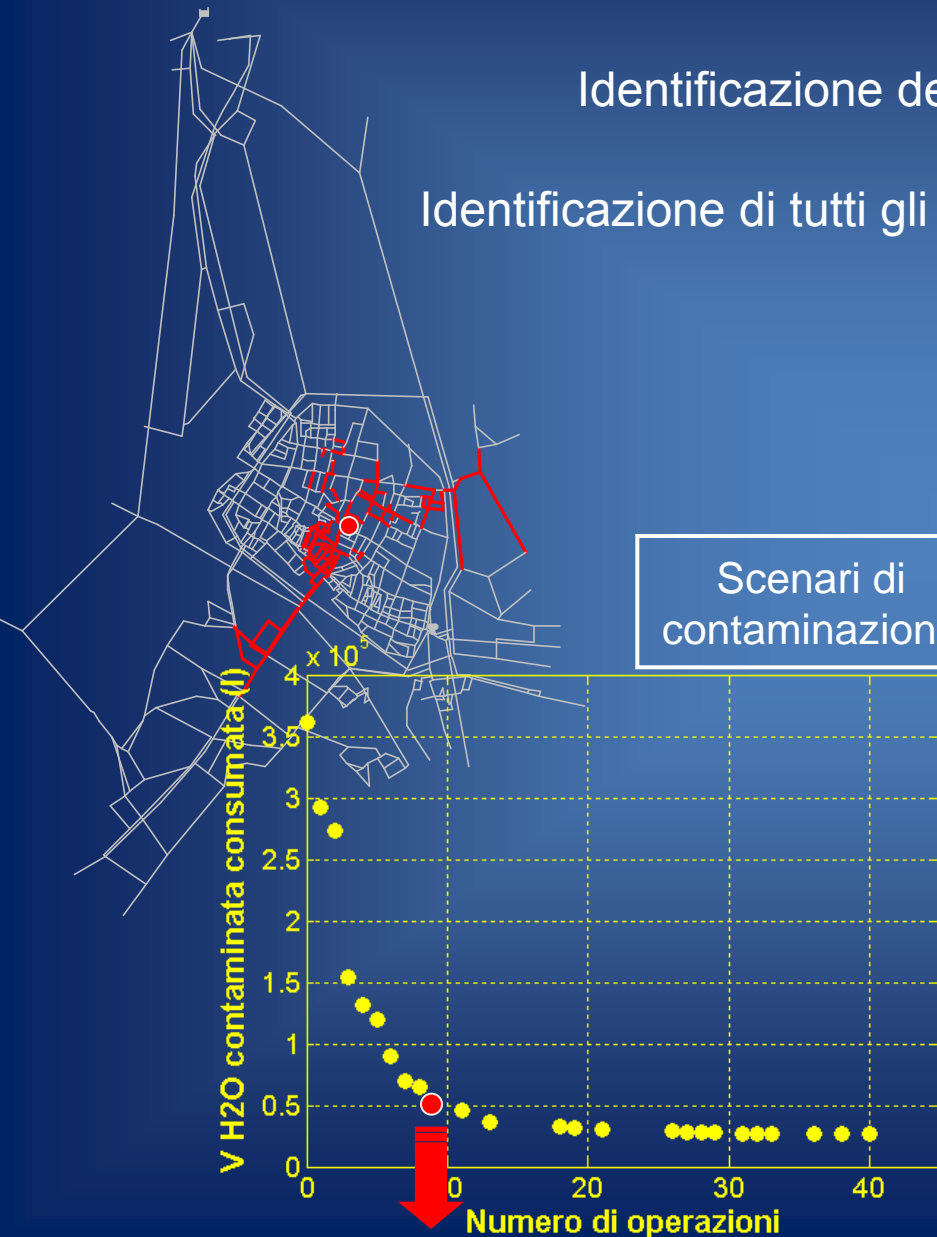


2) La definizione delle operazioni di intervento

Identificazione dell'area potenzialmente contaminata



Identificazione di tutti gli organi (idranti e valvole) posti dentro l'area



Scenari di contaminazione

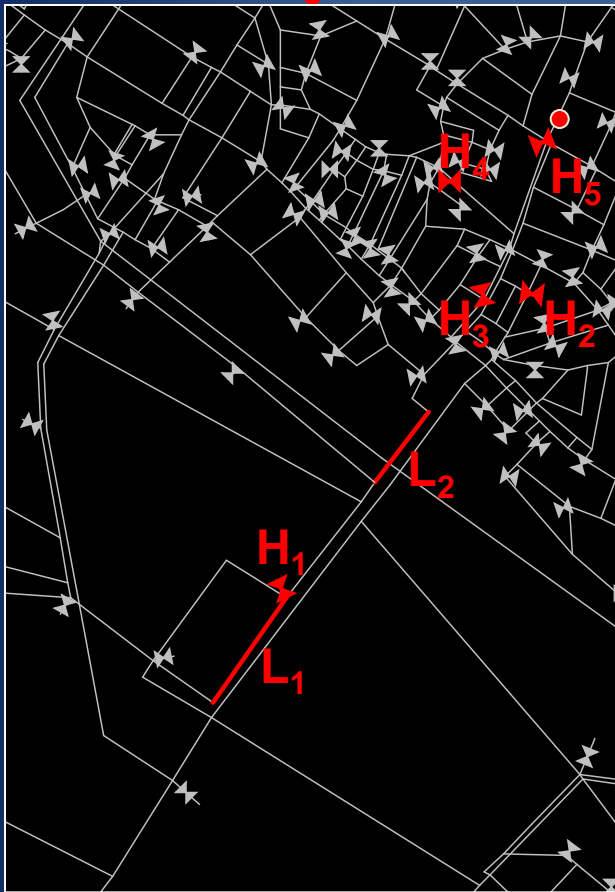
Generica soluzione:
Organi da azionare

Modello idraulico
+
Modello di qualità

Funzioni Obiettivo
a) Numero di operazioni
b) V_{H_2O} contaminato consumato
sino all'esaurimento

Ottimizzatore
NSGA-II

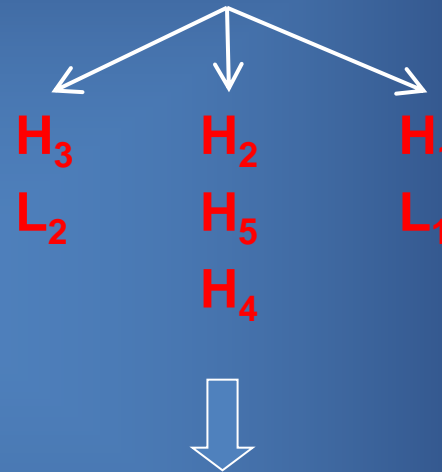
3) La definizione della sequenza delle operazioni



- H_i Idranti da aprire
- L_i Condotte da chiudere

Squadre di intervento disponibili

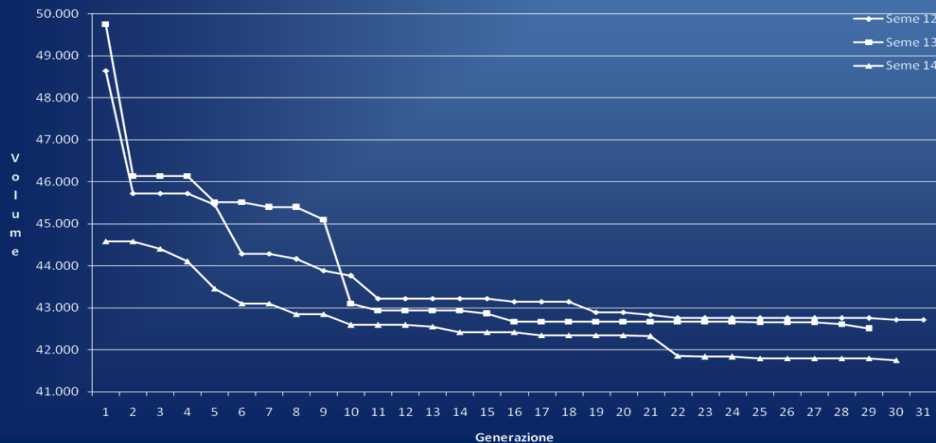
(ad es. 3)



<i>organo</i>	H_1	H_2	...	H_m	V_1	...	V_n
<i>t (min)</i>	5	15		4	8		12

Velocità di spostamento delle squadre
 $v \leq 30$ km/h

3) La definizione della sequenza delle operazioni



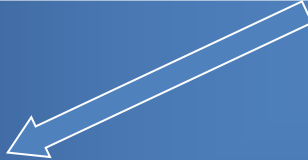
Operatori (Cross-over, mutazione, etc.) sviluppati con specifico riferimento al problema considerato per migliorare l'efficienza e la robustezza dell'algoritmo

Risultati

1 ottimizzazione per l'intero set di scenari


Volume medio contaminato consumato (l)

Optimal Sched.	Minimal oper. time	Simltaneuos activ.
30232	36276	25383



scheduling che minimizza il tempo di attivazione

Soluzione FEASIBLE
Reagire nel minor tempo possibile



Tutti gli organi sono azionati simultaneamente nell'istnate in cui le squadre dovrebbero partire

“soluzione UNFEASIBLE”
tipicamente assunta a riferimento nelle procedure di reazione

Ferrara, 25 febbraio 2011

*Limiti e prospettive nella depurazione delle
acque reflue*

Ing. Paola Verlicchi

*Gruppo di Ricerca in Ingegneria Sanitaria e
Ambientale*

Prof. L. Masotti, Ing. A. Galletti, Ing. M. Al Aukidy

Dipartimento di Ingegneria-UNIFE



Dove eravamo rimasti...

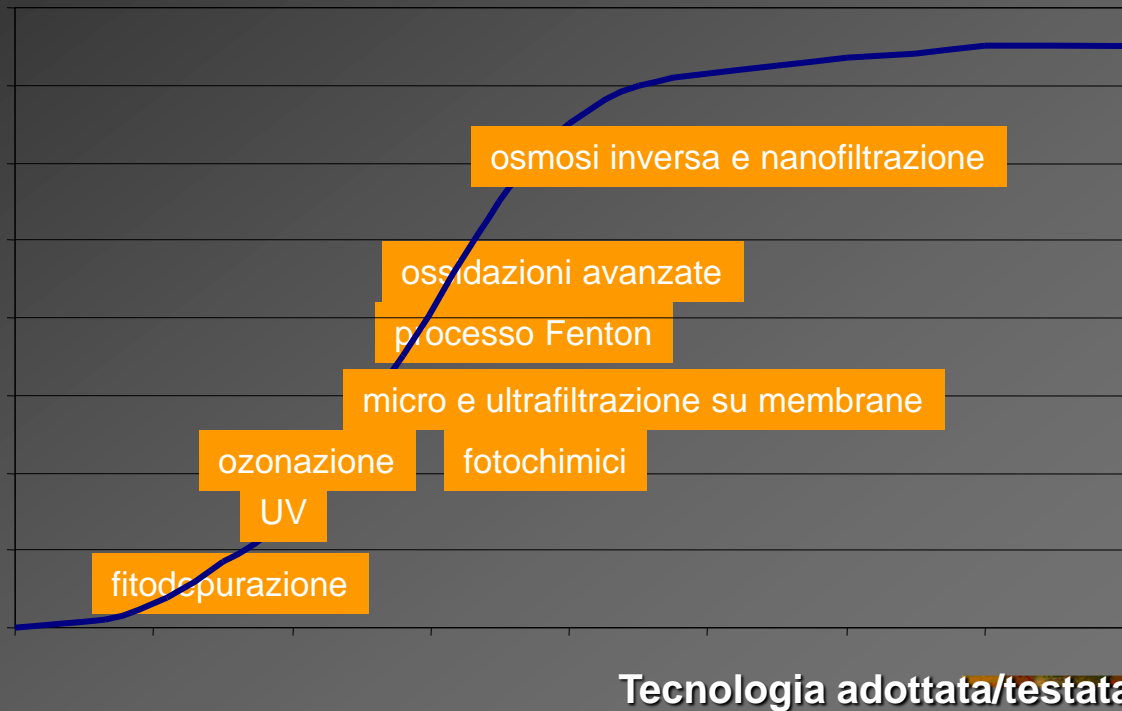
Ferrara, 4 dicembre 2007

Depurazione delle acque e contaminanti emergenti:
impianti e nuove tecnologie

Trattamenti terziari

Confronto qualitativo sui costi di investimento
e gestione dei vari sistemi in fase di studio

Costi investimento/gestione



Dove eravamo rimasti...

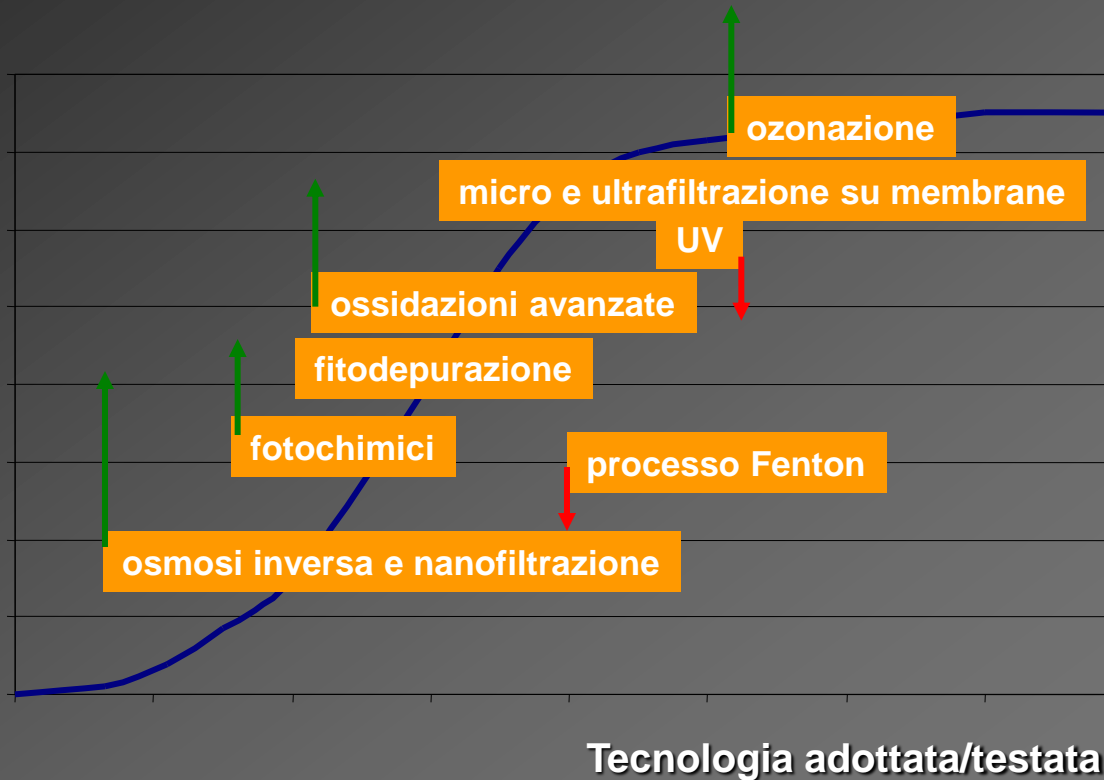
Ferrara, 4 dicembre 2007

Depurazione delle acque e contaminanti emergenti:
impianti e nuove tecnologie

Trattamenti terziari

Tecnologie più promettenti secondo l'ingegneria sanitaria e ambientale

Studi pubblicati



Obiettivi a livello globale ed europeo/1

- **A livello globale**, la contaminazione microbiologica delle fonti di acqua resta il principale problema in relazione alla povertà.
- Nel 2004 è entrata in vigore la Convenzione di Stoccolma (global agreement sui POPs, *Persistent Organic Pollutants*) per la eliminazione/riduzione dei POPs. I governi devono predisporre piani che indichino le misure per riuscire a raggiungere l'obiettivo mediante BATs e BEPs.
- Include una lista di 12 sostanze (*the dirty dozen*): aldrin, chlordane, dichlorodiphenyltrichloroethane, dieldrin, endrin, heptachlor, mirex, toxaphene, polychlorinated biphenyls, dioxins, furans and hexachlorobenzene

Obiettivi a livello globale ed europeo/2

- A livello europeo, la direttiva 2000/60 per la protezione delle acque interne, di transizione, costiere e sotterranee e la prevenzione dall'inquinamento, promuove l'uso sostenibile dell'acqua, protegge l'ambiente acquatico, migliora lo stato dell'ecosistema acquatico, considerando l'intero catchment come un sistema integrato. Uno dei principali obiettivi è il raggiungimento di un buono stato chimico e biologico delle acque entro il 2015.
-

A livello globale ed europeo/3

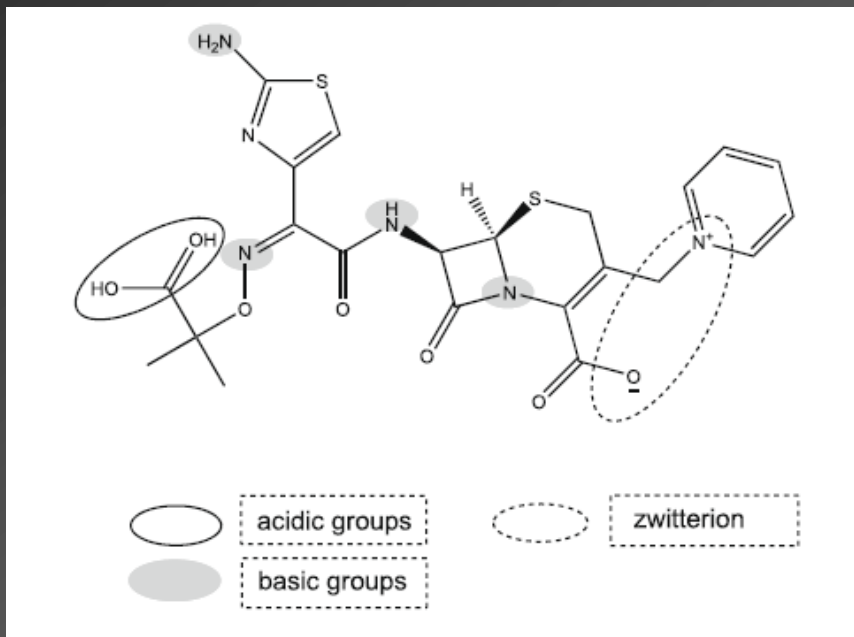
- Lo stato chimico si riferisce a specifici inquinanti (priority substances or priority hazardous substances) per cui sono stati fissati standard di qualità (EQS).
- **Quali composti ci sono?**
- Annex 1 Part A: 28 composti: Alachlor, anthracene, atrazine, benzene, pentabromodiphenylether, Cd, C10-13 Chloroalkanes, chlorfenvisphos, Ni e suoi composti, Hg e suoi composti, Pb e suoi composti...
- Annex 1 Part B: 8 composti: DDT, aldrin, dieldrin, endrin, isodrin, tetracloroetilene...

Situazione attuale

- Recenti studi hanno mostrato che l'inquinamento causato dai reflui persiste nonostante da più di 30 anni si siano fatti sforzi per risanare le acque superficiali di gran parte dell'Europa, e nonostante la Urban Wastewater Treatment Directive 91/271/EEC e le misure anti-inquinamento prese.
- Farmaci, biocidi, ormoni, antibiotici, prodotti per la cura e l'igiene personale, ritardanti di fiamma, distruttori endocrini sono le sostanze organiche con proprietà tossiche maggiormente presenti nei prodotti di consumo fra il ng/L e il $\mu\text{g/L}$.
- I composti più presenti nelle acque superficiali e sotterranee sono mezzi di contrasto, carbamazepina, diclofenac, bezafibrato, acido fenofibrico, acido clofibrico, triclosan (disinfettante antimicrobico), tri(2-chloroethyl)phosphate (ritardante di fiamma), e 4-nonylphenol (metabolita detergente non-ionico).

Gli inquinanti che ancora sfuggono alla normativa e ... ai trattamenti

Composti di piccole dimensioni (200-500 Da) con molecole contenenti gruppi acidi e basici, con caratteristiche polari (alcuni) e apolari (altri), idrofili e lipofili.



Lista di Farmaceutici **rilevanti** per il ciclo dell'acqua secondo la *Global Water Research Coalition* (2004)

CRITERI PER LA CLASSIFICAZIONE

- Regolamenti
- Consumi/vendite
- Proprietà chimico-fisiche
- Tossicità (uomo e ambiente)
- Presenza nelle acque superf., sotterr., reflue, potabili
- Degradabilità/persistenza
- Resistenza ai trattamenti

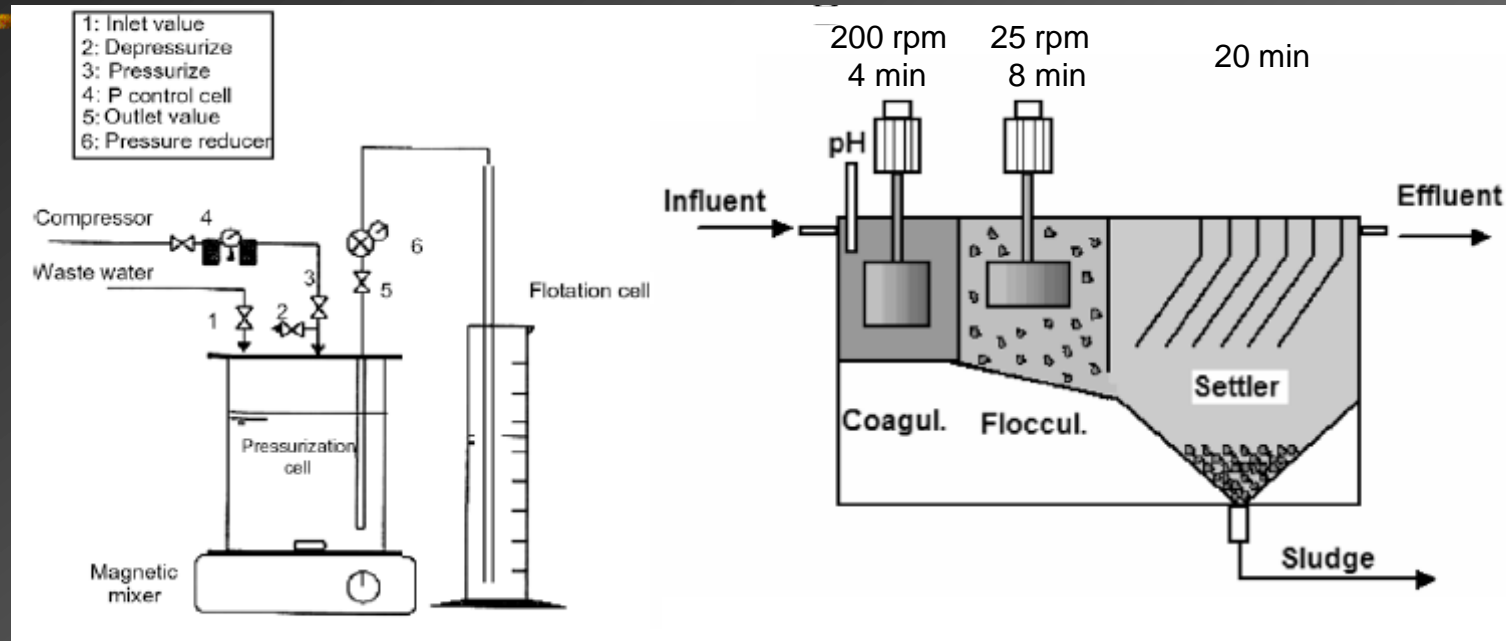
- **CLASSE 1 – ALTA PRIORITA':**
carbamazepina, sulfametossazolo, diclofenac, ibuprofene, naproxene, bezafibrato, atenolol, ciprofloxacina, eritromicina, gemfibrozil
- **CLASSE 2 – PRIORITA':**
paracetamolo, acetil salicilico, acido clofibrico, ciclofosfamida, furosemide, iopromide, acido amidotrizoico, diazepam, lincomicina, amoxicillina, clorotiazide, metoprolol, ranitidina, trimetoprim, sotalolol, codeina, ofloxacina, claritromicina
- **CLASSE 3 – BASSA PRIORITA':**
iomeprol, iopamidol, metformin, dilantin, doxycicilina, enalapril, fluoxetina, norfluoxetina, oxazepam, salbutamol, simvastatin, cefalexim, cimetidine, clotrimazole, diltiazem, acido valproico.

(de Voogt et al., 2009,)

Trattamenti chimici: limiti e potenzialità

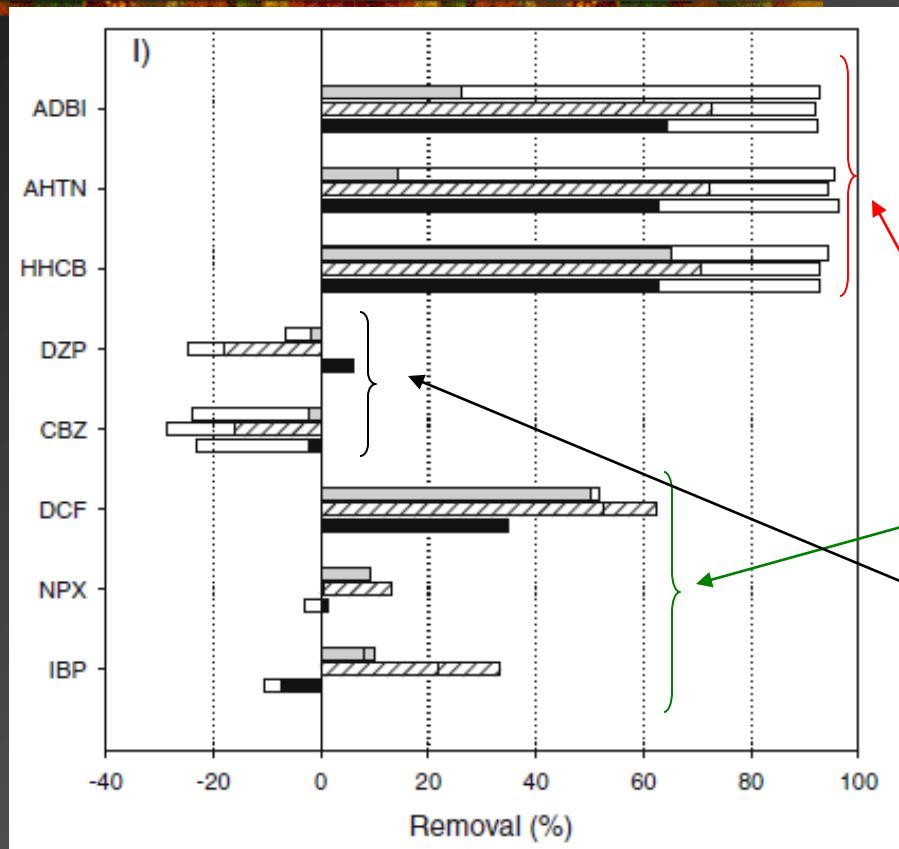
Coagulanti: FeCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

Per aggiustare pH: NaCO_3



Dosi testate: 25 FeCl_3
50 mg/L FeCl_3 + 25 mg/L NaCO_3
25 mg/L $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
50 mg/L $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ + 25 mg/L NaCO_3

Trattamenti chimici: limiti e potenzialità



- assenza di coagulanti
- ▨ 25 mg/L $Al_2(SO_4)_3$
- 25 mg/L $FeCl_3$
- con flottazione

Il trattamento è efficace nella rimozione dei SS e dei composti lipofilici (=idrofobi) quali le fragranze.
Rendimento tra 30-60 % per naproxene ibuprofene e diclofenac, nessuna rimozione per iopromide, carbamazepina, diazepam

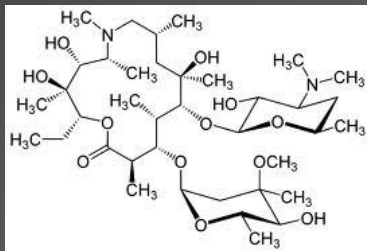
Trattamenti biologici: limiti e potenzialità

“Il Paradosso”: sebbene molti microinquinanti organici tra cui farmaceutici, pesticidi... siano nati per essere persistenti, la biodegradazione negli impianti di depurazione è uno dei principali meccanismi di rimozione.

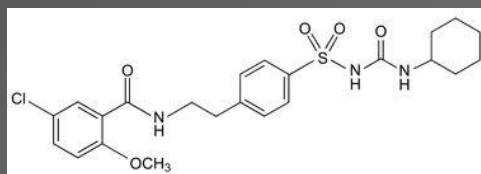
(Im)possibile prevedere il comportamento. Qualche indicazione:

Esteri, nitrili, alcoli aromatici hanno gruppi funzionali che aumentano la biodegradazione
Ammine aromatiche, ioduri, gruppi azo e nitro aumentano la persistenza.

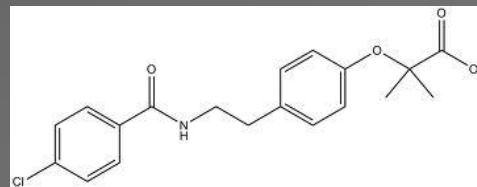
Composti alifatici insaturi più degradabili di composti aromatici, ad anelli condensati con gruppi solfuro o alogeno.



claritromicina



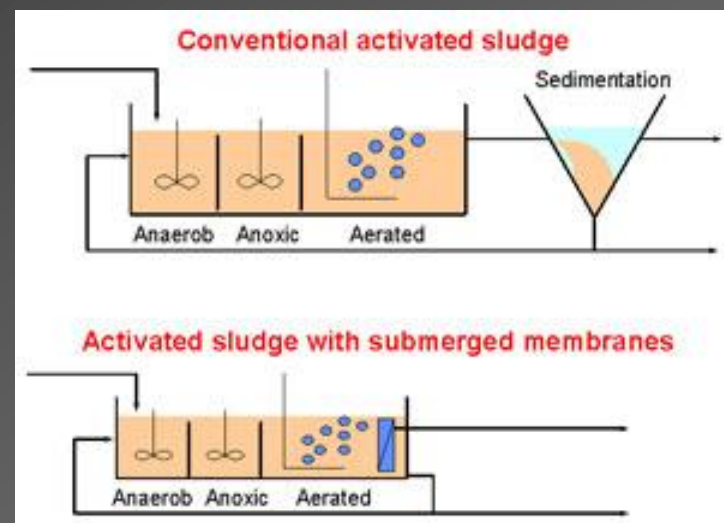
glibenclamide



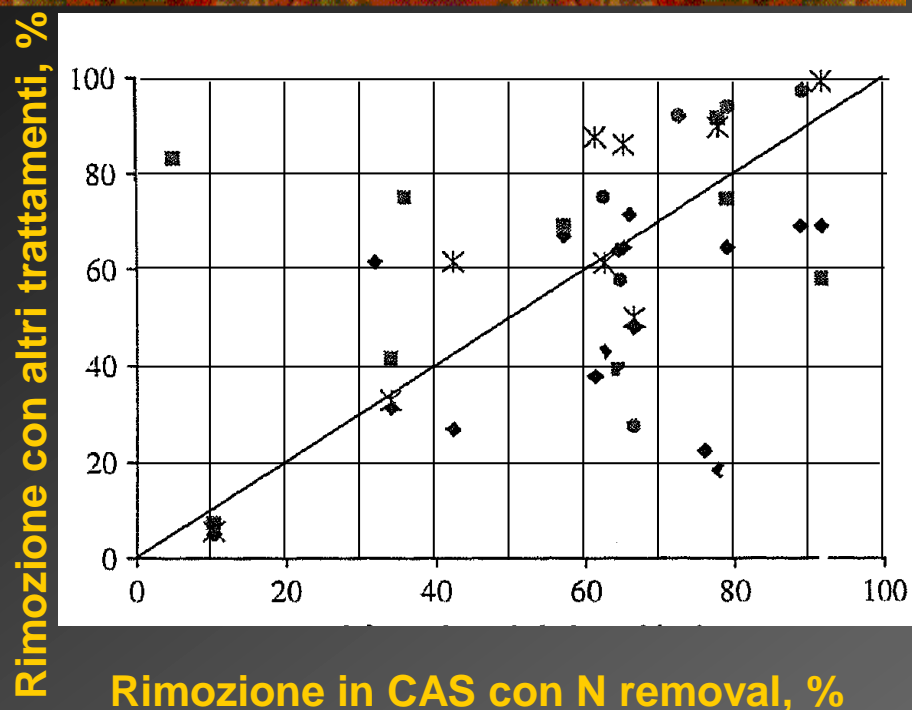
bezafibrato

CAS E MBR: limiti e potenzialità

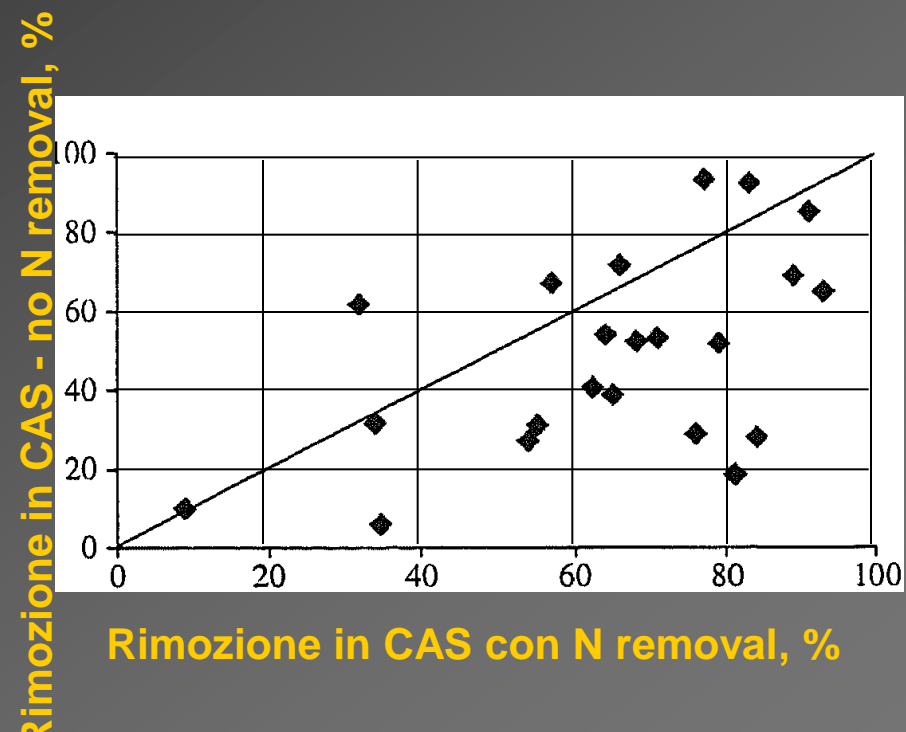
- Concentrazione biomassa in vasca
- Età del fango
- *Washout* del fango (fughe)
- Sedimentabilità del fango (*bulking*)
- MBR: maggiore età del fango e minore F/M favoriscono lo sviluppo di colonie batteriche in grado di aggredire anche composti recalcitranti. Flocchi più piccoli del fango dell'MBR favoriscono il contatto con i microinquinanti e ne stimolano la degradazione.
- Meccanismi di rimozione: **biodegradazione**, anche co-metabolica, e **adsorbimento** sul fango. → Trattamenti più spinti per i fanghi.



Trattamenti biologici: limiti e potenzialità

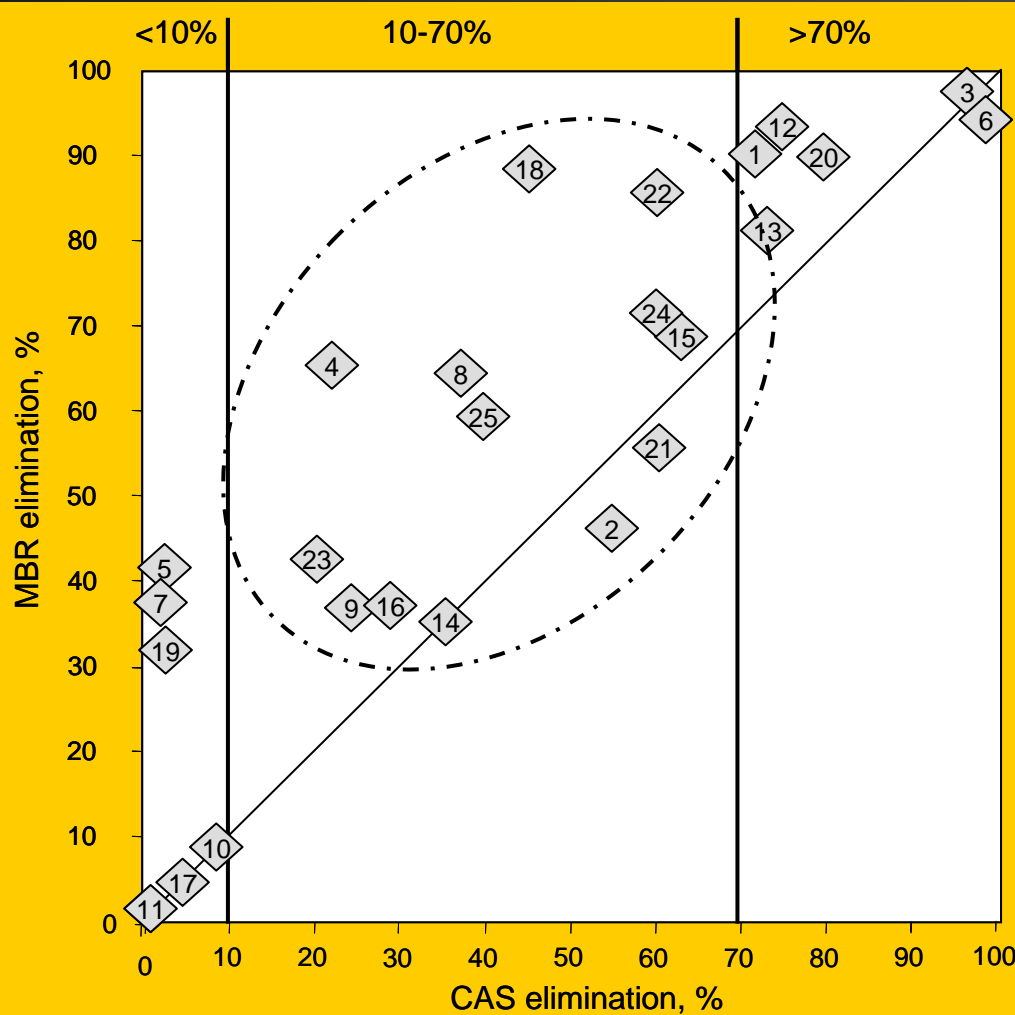


- ◆ CAS senza rimoz N
- CAS con rimozione di N e P
- Filtri sommersi, reatt. a biom. fissa
- * MBR



I batteri nitrificanti hanno mostrato buone capacità di co-metabolizzare un elevato numero di composti refrattari, inclusi antibiotici scarsamente rimossi da CAS convenzionali (basso SRT). Anche la scarsità della fonte di C o di N può indurre ad attaccare i composti recalcitranti. Ambienti anossici-aerobici-anaerobici favoriscono diversi meccanismi e pertanto le rimozioni sono più alte.

Confronto CAS e MBR



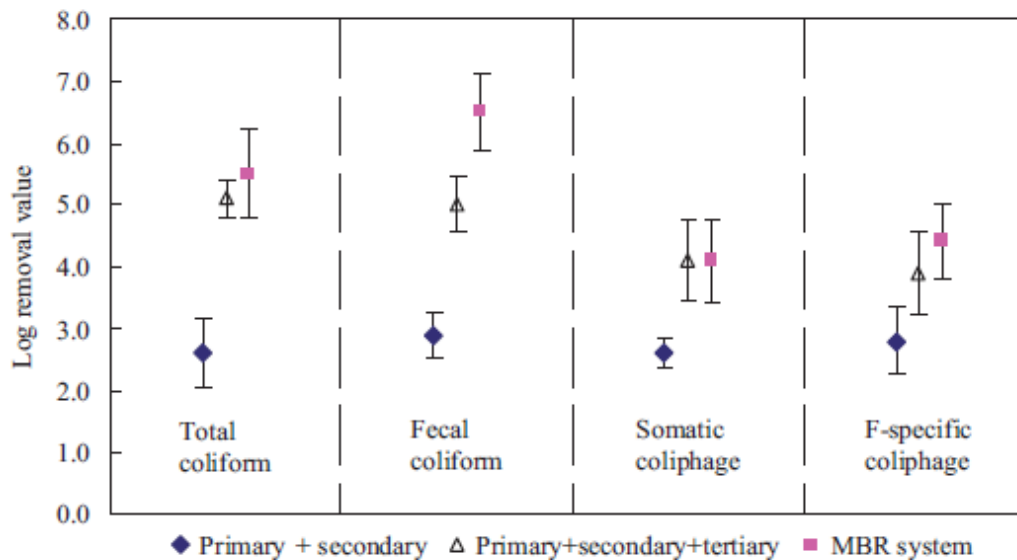
The eliminations presented for MBR are given as mean values of the removals of each compound obtained in the HF and FS MBR pilot-scale reactors.

1-naproxen, 2-ketoprofen, 3-ibuprofen, 4-diclofenac, 5-indomethacin, 6-acetaminophen, 7-mefenamic acid, 8-propyphenazone, 9-ranitidine, 10-loratidine, 11-carbamazepine, 12-ofloxacin, 13-sulfamethoxazole, 14-erythromycin, 15-atenolol, 16-metoprolol, 17-hydrochlorothiazide, 18-glibenclamide, 19-gemfibrozil, 20-bezafibrate, 21-famotidine, 22-pravastatin, 23-sotalol, 24-propranolol, 25-trimethoprim.

Comparison of the mean removals of encountered pharmaceuticals in full-scale CAS and pilot-scale MBRs.

MBR: rimozione dei virus

Virus	Dimensioni	Virus	Dimensioni
Enterovirus	20-30 nm	Norwalk	27-40 nm
Adenovirus	70-80 nm	Astrovirus	27-32
Rotavirus	60-80 nm	Calicivirus	30-40 nm
Parvovirus	20 nm	Coronavirus	80-160 nm
Reovirus	60-80 nm		



Batteriofagi: virus che infettano i batteri. I colifagi sono quelli che infettano *E. coli*. Tre tipi sono stati indicati come buoni indicatori di virus: somatic coliphages, F-specific coliphages, *bacteroides fragilis* phages.

In Cina con la SARS e adesso...

- I reflui ospedalieri venivano solitamente trattati con trattamenti convenzionali + disinfezione con composti del cloro.
- Elevato consumo di cloro (fino a 128 mg/L di cloro residuo) per riuscire ad essere efficace nella disinfezione.
- Rimozione scarsa di molti virus e problemi di ecotossità, mutagenicità nell'ambiente.
- Tecnologia adottata: MBR + blanda disinfezione (1 mg/L di NaClO e 1-2 min di contatto).

Sperimentazioni condotte in collaborazione con USL, HERA Ferrara, ATO6, CADF, Dip di chimica e Dip. di chimica ambientale di Barcellona, CH2MHill

- **Caratterizzazione reflui ospedalieri campioni compositi sulle 24 ore in termini di macro e microparametri**
- **Caratterizzazione reflui in ingresso al depuratore, dopo trattamento secondario e dopo affinamento con fitodepurazione**
- **Valutazione dell'efficacia di rimozione con trattamenti secondari e di affinamento**

Alcuni risultati del gruppo di ricerca

Improvement in Porto Marghera plant by MBR to

S. Cattaneo, F. Mar and C. Zaffaroni

ABSTRACT

This paper deals with the technology in the world: it of the petrochemical site t tested on September 2006 discusses the removal of micropollutants. The plant industrial WWTP, in order associate removal of ten r most important interventi membrane biological reac the special law issued to r 10 forbidden compounds. confirmed the respect of t required removal rates for declared agreeing with th

Key words | MBR, microp

INTRODUCTION

The removal of pers has gained worldwide 1996; Jones & de Vo 2005; Barrios-Martínez include a wide numb physical and chemical tility, solubility, polarit ent as well their fat treatment plant (WW difficult to predict the are chemical degrad co-precipitation and

doi: 10.2166/wst.2008.531

Management of hospital effluent of a large hospit

Paola Verlicchi, Alessio Galletti

ABSTRACT

Hospitals are the main source of pharmac environment. Generally, they discharges a in a decrement of the recalcitrant compo dilution. However, as many PhCs resist no This paper compares the chemical charac the basis of an experimental investigation A membrane biological reactor pilot plant the feasibility of treating these kinds of w presents the possible scenarios in the ma a small town. In particular, it reports on a effluent of the 900 bed hospital in Ferrara. Finally, costs for the intervention are give

Key words | best technologies, costs anal hospital wastewater, pharma

INTRODUCTION

Hospital wastewaters (HWWs) are effluents of three different services: (kitchen, internal laundry, heating a (ii) diagnostic services (laboratories, r outpatient departments, transfusion ce (general medicine, surgery, specialities In Italy and in many other countries from specific wards or services (such a histological laboratories) that contain anatomical parts cannot be discharg sewage network, but must be collected baskets and given to authorized di Romagna Region Guidelines 2009).

By law, HWWs are often consid pollutant nature as domestic wastewa they are generally discharged into (r works, collected at a wastewater trea

doi: 10.2166/wst.2010.158



Review Paper

Hospital effluents as a source of emerging pollutants: An micropollutants and sustainable treatment options

P. Verlicchi^{a,*}, A. Galletti^a, M. Petrovic^{b,c}, D. Barceló^{b,d}

^a Dept. of Engineering, University of Ferrara, Via Saragat 1, I-44100 Ferrara, Italy
^b Dept. of Environmental Chemistry, Institute of Environmental Assessment and Water Studies (IDAEA), Spanish Council of Jordi Girona 18-26, E-08034 Barcelona, Spain
^c Catalan Institution for Research and Advanced Studies (ICREA), Barcelona, Spain
^d Catalan Institute for Water Research (ICRA), Girona, Spain

ARTICLE INFO

Article history:
Received 9 December 2009
Received in revised form 1 June 2010
Accepted 4 June 2010

This manuscript was handled by L. Charlet, Editor-in-Chief, with the assistance of Edy V. Zeng, Associate Editor

Keywords:
Emerging pollutants
Hospital effluents
Macropollutants
Pharmaceuticals
Sustainable treatment options
Urban wastewaters

Contents

1. Introduction	416
2. Water consumption in hospital structures	417
3. Chemical and microbiological characteristics of HWWs and UWWs	418
3.1. Common macropollutants	418
3.2. Micropollutants	419
3.2.1. Concentrations of emerging contaminants in hospital effluents and in domestic w	419
3.2.2. Concentrations over the course of the day	420
4. Overview of treatment options	421
4.1. Physico-chemical treatments	421
4.2. Biological treatments	422
4.3. Reverse osmosis (RO)	423
4.4. Nanofiltration (NF)	423
4.5. Ozonation and advanced oxidation processes (AOPs)	424
4.6. Disinfection	424
4.7. Natural polishing treatment by constructed wetlands (CWS)	425

* Corresponding author. Tel.: +39 532 974938; fax: +39 532 974870.

E-mail addresses: paola.verlicchi@unife.it (P. Verlicchi), alessio.galletti@unife.it (A. Galletti), mpegam@icid.csic.es (M. Petrovic), dbarcelo@iqab.csic.es (D. Barceló).

0022-1694/\$ - see front matter © 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.
doi:10.1016/j.jhydrol.2010.06.005



Removal and accumulation of Cu, Ni and Zn in horizontal subsurface flow constructed wetlands: Contribution of vegetation and filling medium

Alessio Galletti^a, Paola Verlicchi^b

^a Department of Engineering, University of Ferrara, Italy
^b Department of Environmental Engineering

ARTICLE INFO

Article history:
Received 22 February 2010
Received in revised form 26 June 2010
Accepted 17 July 2010
Available online 6 August 2010

Keywords:
Analysis of plant tissues
Contaminated site
Experimental investigation
Heavy metals
Constructed wetlands
Horizontal subsurface flow beds
Plant uptake and accumulation

1. Introduction

Constructed wetlands with a h are commonly used for domestic w further applications for other types from food processing, abattoirs, j textile industries as well as munic leachate. In general, H-SF system macropollutants, including BOD₅ and phosphorus compounds and by Vymazal et al., 1998; Sundaravadi

Fewer studies have looked at t although lately there has been a g systems ability and reliability in re larly heavy metals (HMs), from dor (Scholz and Xu, 2002; Vymazal and landfill leachate (Peverly et al., 195 acid mine drainage (Mays and Edw In recent years, some studies h plants in the presence of HMs. Am and Hassan et al. (2007) exami

* Corresponding author. Tel.: +39 0532 1 E-mail addresses: alessio.galletti@unife.it (P. Verlicchi), eranieier@ipab.it (E. Ranieri).

0048-5097/\$ - see front matter © 2010 Els doi:10.1016/j.scitotenv.2010.07.045

Efficacy and Reliability of Upgraded Industrial Treatment Plant at Porto Marghera, near Venice, Italy, in Removing Nutrients and Dangerous Micropollutants from Petrochemical Wastewaters

Verlicchi P*, Cattaneo S*, Marciano F.A., Masotti L*, Vecchiato G.A., Zaffaroni C.*

*CH2M HILL S.r.l. – Via XXV Aprile, 2 I-20097 S. Donato Milanese, Italy
(E-mail: Serena.Cattaneo@ch2m.it; Carlo.Zaffaroni@ch2m.it)
*Servizi Porto Marghera SPM – Via della Chimica 5 - Porto Marghera, Italy
(E-mail: Ferdinando.marciano@servizispm.it; giuseppe.vecchiato@servizispm.it)
* Department of Engineering, University of Ferrara, I-44122 Ferrara, Italy
(E-mail: paola.verlicchi@unife.it; luigimasotti@unife.it)

Abstract

Chemical and petrochemical wastewaters contain a host of contaminants whose removal necessitates different treatment strategies. Indeed, regulations concerning the final discharge from industrial wastewater treatment plants (WWTPs) have set more and more stringent limits as regards macro- and micropollutant content in recent decades, meaning that many WWTPs have had to be upgraded. In particular, this article discusses the WWTP for the petrochemical site at Porto Marghera, Italy, which has recently undergone modification following these legislative changes.

Due to the strict legal limits governing macropollutants and micropollutants, and conditioned by the lack of space necessary for a full-scale plant overhaul, the existing activated sludge tank was converted into a membrane biological reactor.

The paper presents experimental data collected during a five-month investigation showing the removal rates achieved by the upgraded plant for macropollutants (in particular nitrogen compounds) as well micropollutants (heavy metals, organic and inorganic dangerous compounds).

Keywords

MBR; nutrients; micropollutants; petrochemical wastewater; plant upgrading; Venice Lagoon.

1 INTRODUCTION

Until the 1970s, wastewater (WW) management in the chemical and petrochemical industries was limited to the reduction of BOD and SS by biological treatments. During the decades that followed, industrialized nations began to pass increasingly strict legislation regarding volatile organic carbons, aquatic toxicity and priority pollutants, in addition to making significant changes to nitrogen WW management (Eckenfelder, 1994).

These regulations have since had a knock-on effect on a variety of other areas, paving the way to developments in regulatory and legal limits, environmental management systems, analytical and biological methodologies for characterization of toxicity, ecotoxicity assessment evaluations, source reduction and waste minimization, best available technologies (BAT), innovative treatment techniques and residual management (Okawa et al., 1988; Eckenfelder and Englande, 1996; Italian decree DM 26/5/99). Such critical changes in the field necessitated a thorough investigation of the impact of the discharge from chemical and petrochemical wastewater treatment plants (WWTPs) on the receiving water environment.



Alcune comunicazioni a convegni

Pharmaceuticals removal in a H-SSF treating a secondary domestic wastewater – an experimental investigation

Galletti A.^{*}, Al Aukidi M.^{*}, Verlicchi P.^{*}, Petrovic M.^{*,^}, Barcelò D.^{*,^^}

^{*} Dept of Engineering, University of Ferrara, Via Saragat 1, I-44122 Ferrara Italy, (alessio.galletti@unife.it, mustafata.alaukidy@student.unife.it, paola.verlicchi@unife.it)

[^] Dept. of Environmental Chemistry, Institute of Environmental Assessment and Water Studies (IDAEA), Spanish Council of Scientific Research (CSIC), Jordi Girona 18-26, E-08034 Barcelona, Spain (mpeqam@cid.csic.es, dbcqam@iiqab.csic.es)



Specialist
Conferences



Evaluation of sulphamethoxazole, ciprofloxacin and trimethoprim removal in a H-SSF system: an experimental investigation

Verlicchi P.^{*}, Galletti A.^{*}, Al Aukidi M.^{*}, Pasti L.[°], Marchetti N.[°]

^{*} Dept of Engineering, University of Ferrara, Via Saragat 1, I-44122 Ferrara Italy, (paola.verlicchi@unife.it, alessio.galletti@unife.it, mustafata.alaukidy@student.unife.it)

[°] Dept of Chemistry, University of Ferrara, Via Borsari, 42, I-44121 Ferrara, Italy (luisa.pasti@unife.it, nicola.marchetti@unife.it)

IWA MTWR 2010

IWA Regional Conference and
Exhibition on Membrane Technology and Water Reuse
October 18-22, 2010, Istanbul – Turkey



Hospital as a source of emerging contaminants (pharmaceuticals): results of an investigation on its final effluent chemical characteristics

Galletti A.^{*}, Verlicchi P.^{*}, Al Aukidi M.^{*}, Petrovic M.^{*,^}, Barcelò D.^{*,^^}

^{*} Dept of Engineering, University of Ferrara, Via Saragat 1, I-44122 Ferrara Italy, (alessio.galletti@unife.it, paola.verlicchi@unife.it, mustafakether.alaukidi@unife.it)

[^] Dept. of Environmental Chemistry, Institute of Environmental Assessment and Water Studies (IDAEA), Spanish Council of Scientific Research (CSIC), Jordi Girona 18-26, E-08034 Barcelona, Spain (mpeqam@cid.csic.es, dbcqam@iiqab.csic.es)

^{^^} Catalan Institution for Research and Advanced Studies (ICREA), Barcelona, Spain

[^] Catalan Institute for Water Research (ICRA), Girona, Spain

Use of MBR for xenobiotics removal from civil and industrial wastewaters: first results from an Italian national research project

F. Conti^{*}, E. Lanciotti^{**}, F. Malpei^{***}, G. Mancini^{****}, F. Pirozzi^{*****}, P. Verlicchi^{*****} and R. Vismara^{***}

^{*} Department of Environmental Health Safety, University of Insubria, Via G. B. Vico 46, 21100 Varese, Italy (E-mail: fabio.conti@uninsubria.it)

^{**} Department of Public Health, University of Firenze, Viale Morgagni 48, 50134 Firenze, Italy (E-mail: eudes.lanciotti@unifi.it)

^{***} Department of Environmental, Hydraulic, Infrastructures and Surveying Engineering, Politecnico di Milano, Piazza Leonardo da Vinci 32, 20133 Milano, Italy

(E-mail: francesca.malpei@polimi.it, renato.vismara@polimi.it)

^{****} Department of Civil and Environmental Engineering, University of Catania, Viale Andrea Doria 6, 95125 Catania, Italy

(E-mail: g.mancini@dica.unict.it)

^{*****} Department of Hydraulic Geotechnical and Environmental Engineering, University of Napoli Federico II, Via Claudio 21, 80010 Napoli, Italy

(E-mail: francesco.pirozzi@unina.it)

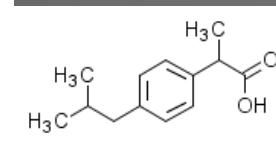
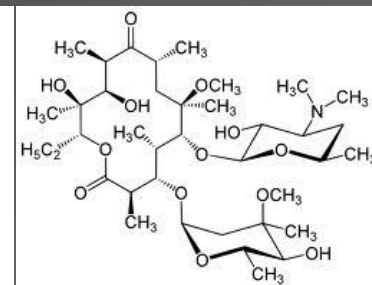
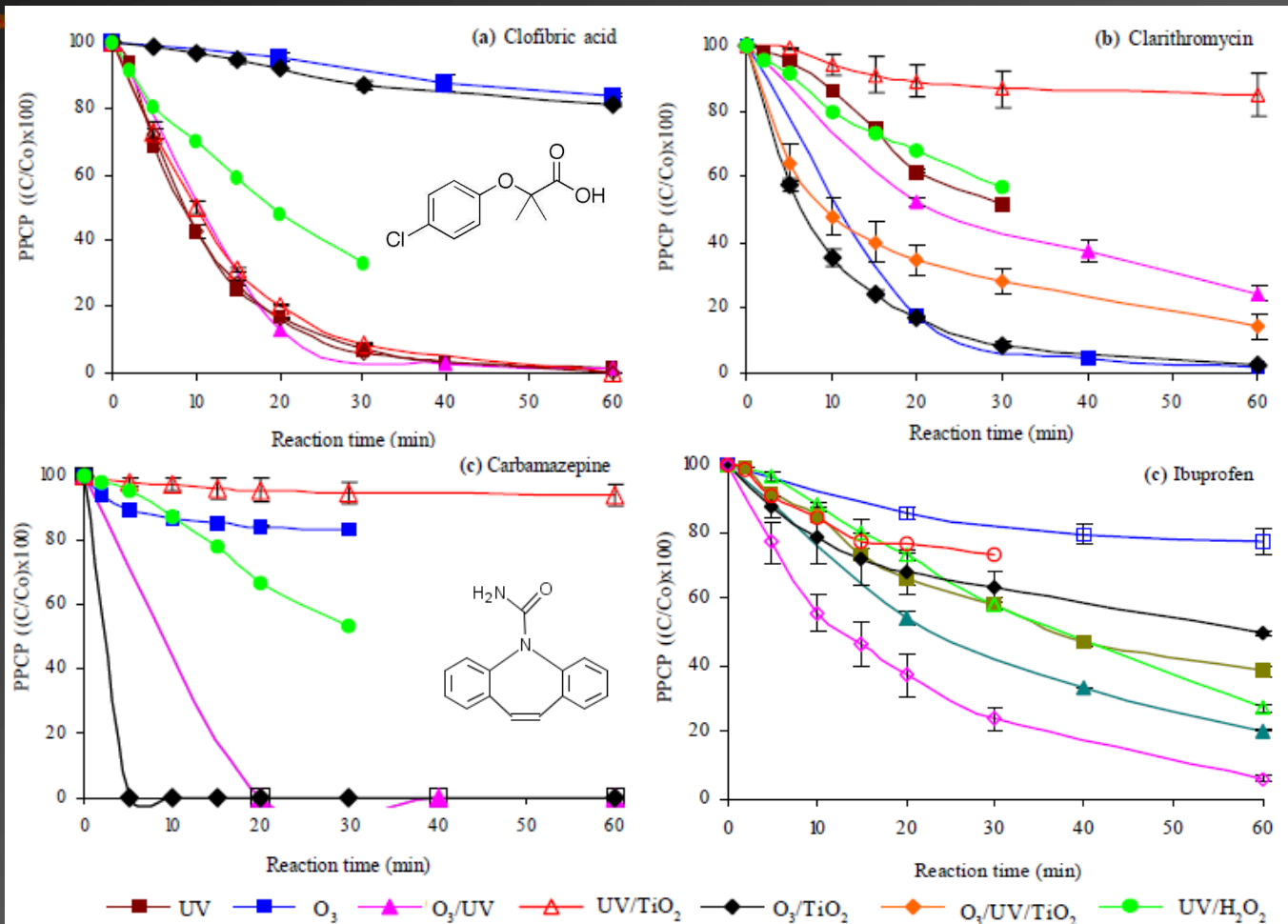
^{*****} Department of Engineering, University of Ferrara, Via Saragat 1, 44100 Ferrara, Italy (E-mail: paola.verlicchi@unife.it)

CEST2011:
12th Inter. Conference on
Environmental
Science and Technology

AOPs

- Processi che generano radicali liberi, soprattutto OH° , capaci di attaccare e distruggere i microinquinanti per via chimica ($\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), fotochimica ($\text{UV-C}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{UV-C}/\text{O}_3$, $\text{UV-A}/\text{TiO}_2$) o attraverso processi radiolitici (raggi electron beam).
- I processi fotocatalitici sono efficaci anche nella rimozione dei composti alogenati, ma hanno lo svantaggio di richiedere elevate efficienze energetiche, non sempre possibili.

AOPs confronto nella rimozione di composti target



AOPs più promettenti

- IBP e PB resistenti alla degradazione con qualsiasi AOP.
- Non esiste un trattamento in grado di rimuovere tutti i composti testati.
- La migliore tecnica sembrerebbe O₃/UV.
- Ottimizzare condizioni operative: pH e caratteristiche chimico-fisiche delle molecole.

Ozonazione

- Molti composti sono attaccati da ozono (10 mg/L e 18 min di contatto). Le prime reazioni distruggono la potenza biologica dei composti e aumentano la biodegradibilità (cresce BOD/COD).
 - Completa il trattamento una filtrazione su sabbia.
 - In generale cresce la polarità delle molecole.
 - Avviene una contemporanea disinfezione.
 - Ozono permette una *parziale* ossidazione con formazione di *sottoprodotti* non tutti noti e/o studiati (che caratteristiche hanno?)
-

Ozonazione (e AOP: $O_3-H_2O_2$, O_3/UV)

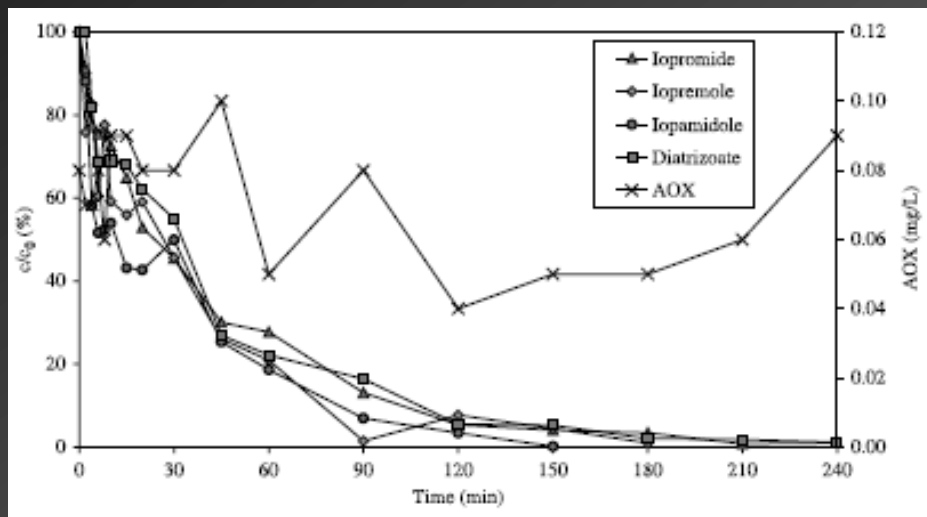
Table 3
Removal of X-ray contrast media in the STP effluent by ozonation and AOPs

	Mean STP effluent ($n = 6$) ($\mu g l^{-1}$)	$5 mg l^{-1} O_3$ (%)	$10 mg l^{-1} O_3$ (%)	$10 mg l^{-1} O_3/H_2O_2$ (%)	$15 mg l^{-1} O_3$ (%)	$15 mg l^{-1} O_3/UV$ (%)
Iopamidol	1.1 ± 0.1	33	57	80	84	88
Iopromide	5.2 ± 0.8	42	80	89	91	90
Diatrizoate	5.7 ± 1.4	none	13	25	14	36
Iomeprol	2.3 ± 0.1	34	73	85	90	88

- Costi di Investimento + gestione Ozono ($10^4 - 5 \cdot 10^5$ AE) = 0.05-0.15 €/m³.

AOP: limiti...

Alcuni composti non sono degradabili:



Curve di degradazione di 4 agenti di contrasto (100 µg/L) con UV media pressione e 32 g H₂O₂/h

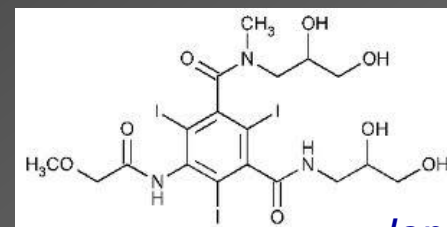
Composti analizzati:

Iopromide

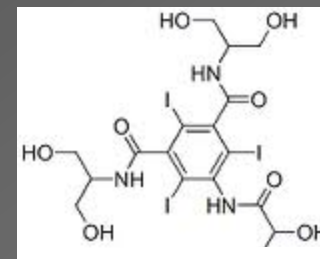
Iopamidol

Diatrizoato

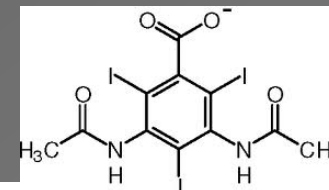
AOX



Iopromide



Iopamidol



Diatrizoato

E' necessario lo sviluppo di altre tecnologie o nuovi processi per la rimozione di composti rilevanti quali i composti diagnostici

Ozonazione e carboni attivi

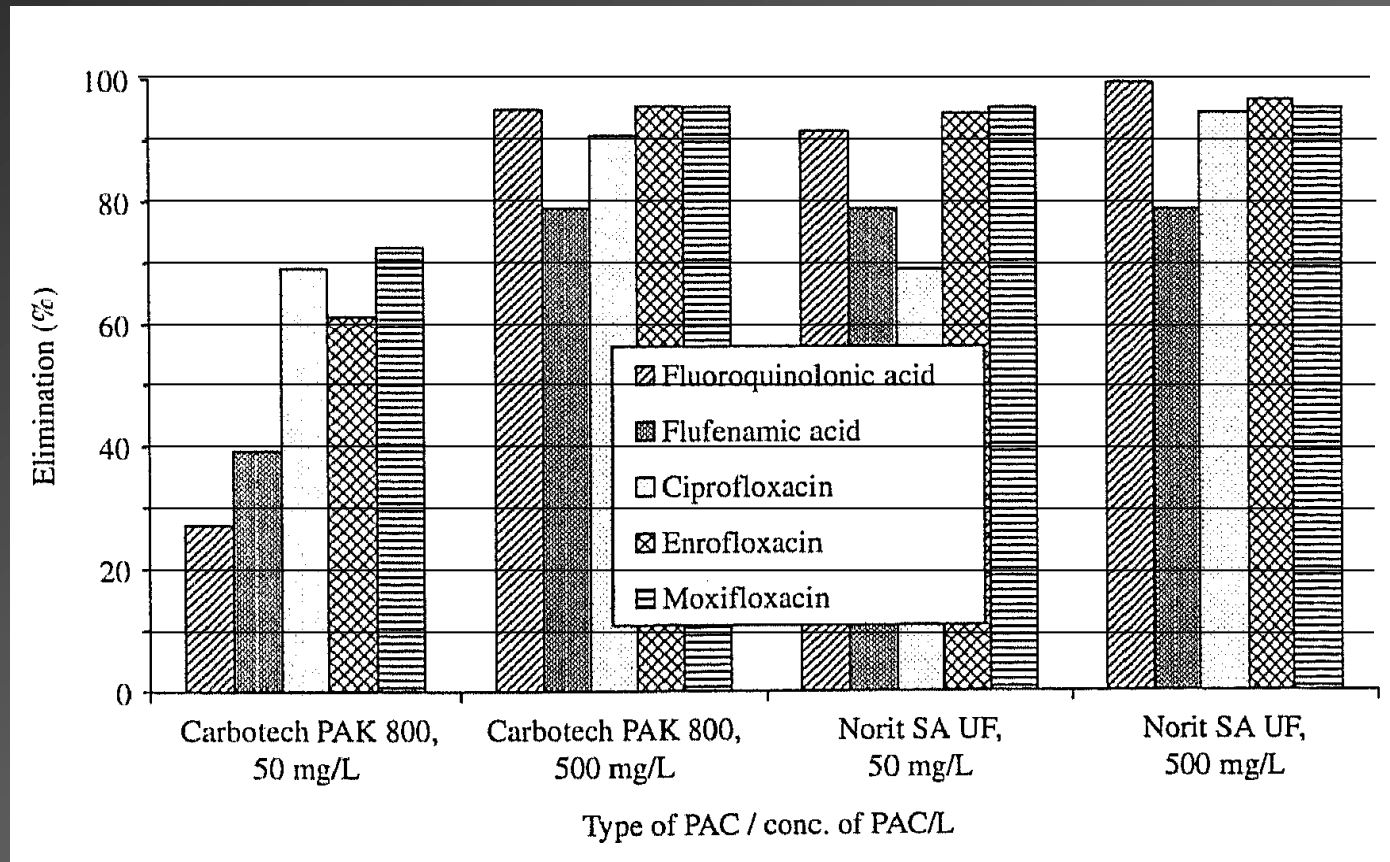
Carboni attivi

- Vantaggio principale: non dà sottoprodotti di reazione ed elimina definitivamente dalle acque il microinquinante.
- Per CA in polvere dosi sufficienti di 10-20 mg/L

(MF)-MBR + carboni attivi

Rimozione di composti apolari

PAC aggiunto al campione di permeato, la sospensione viene agitata per 15 min e poi analizzata



Nanofiltrazione NF

- Meccanismi di rimozione: adsorbimento, ritenzione per esclusione sterica, repulsione elettrostatica
- Dimensioni pori membrana: 0.001-0.01 μm

Materiale rimosso

Solidi sospesi



Batteri



Emulsioni



Macromolecole



Colloidi



Virus



Proteine



Composti basso P.M.



Ioni

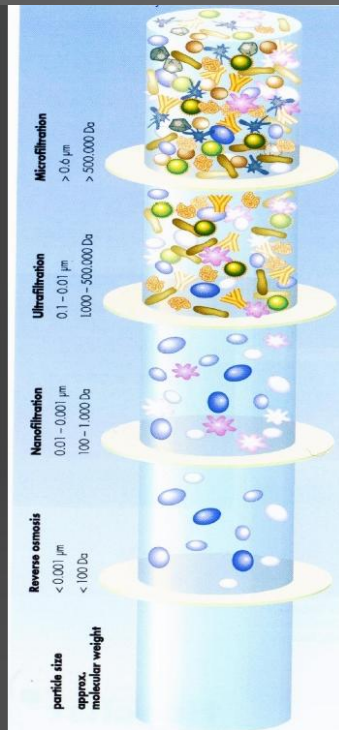


microfiltrazione

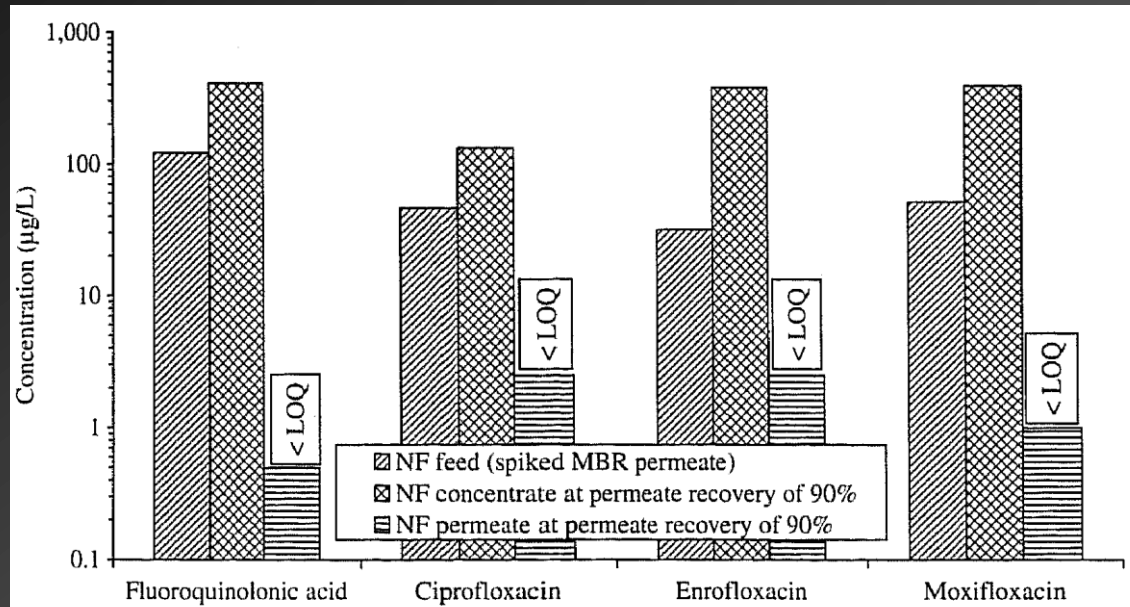
ultrafiltrazione

nanofiltrazione

osmosi inversa



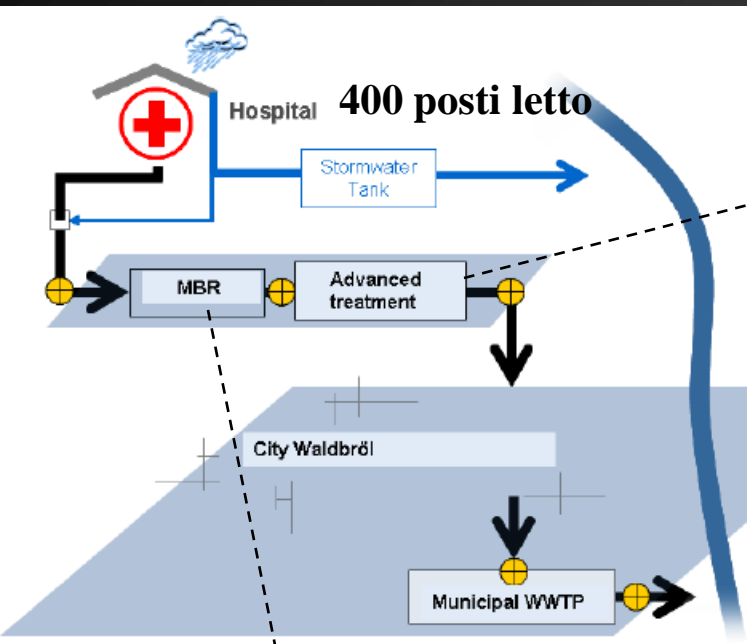
MF-MBR + NF



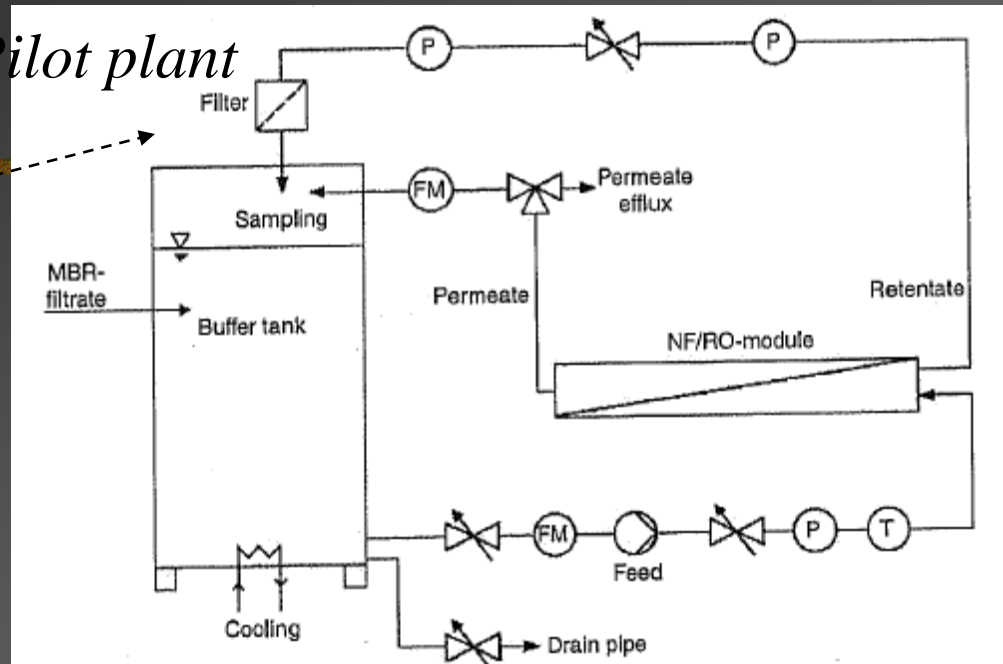
Water quality data from UF/RO pilot

Parameter	Unit	Tertiary	UF EFF	RO EFF
Aluminum	µg/L	16.4	13.3	ND
Alkalinity	mg/L	146	147	9.01
Arsenic	µg/L	2.03	1.93	ND
Boron	µg/L	365	353	283
Chloride	mg/L	268	276	7.93
Conductivity	µmh/cm	2420	2550	0.91
Hardness	mg/L	352	356	4.4
Manganese	µg/L	119	115	ND
Silica	mg/L	18.4	18.2	0.714
Sulfate	mg/L	233	234	0.769
TOC	mg/L	8.13	7.8	ND
TDS	mg/L	934	1020	77
Turbidity	NTU	–	0.25	0.1

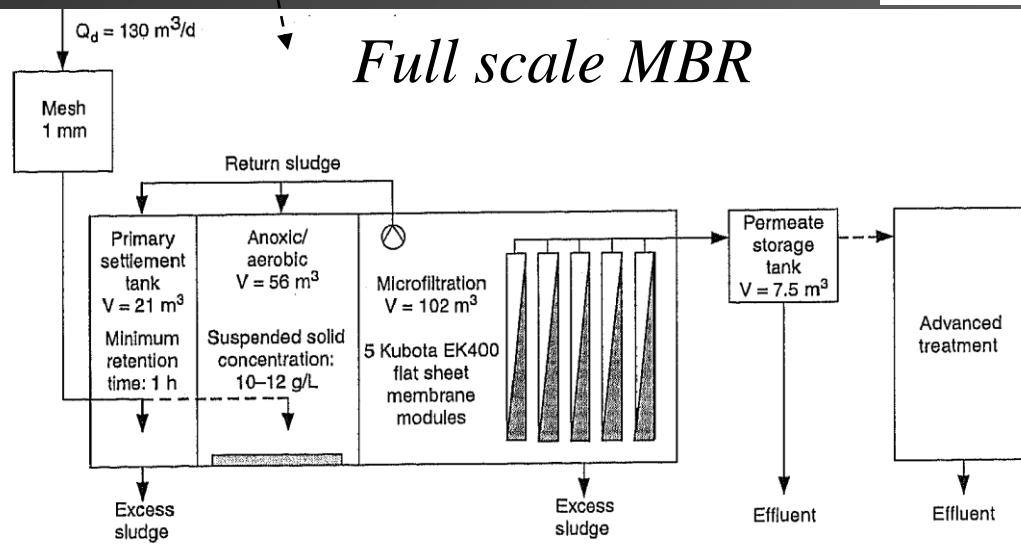
Esperienze in Germania: MBR + NF/RO



Pilot plant



Full scale MBR



NF: peso molecolare di cut off 300-400 Da
RO: peso molecolare di cut off 100-150 Da

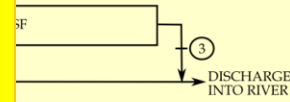
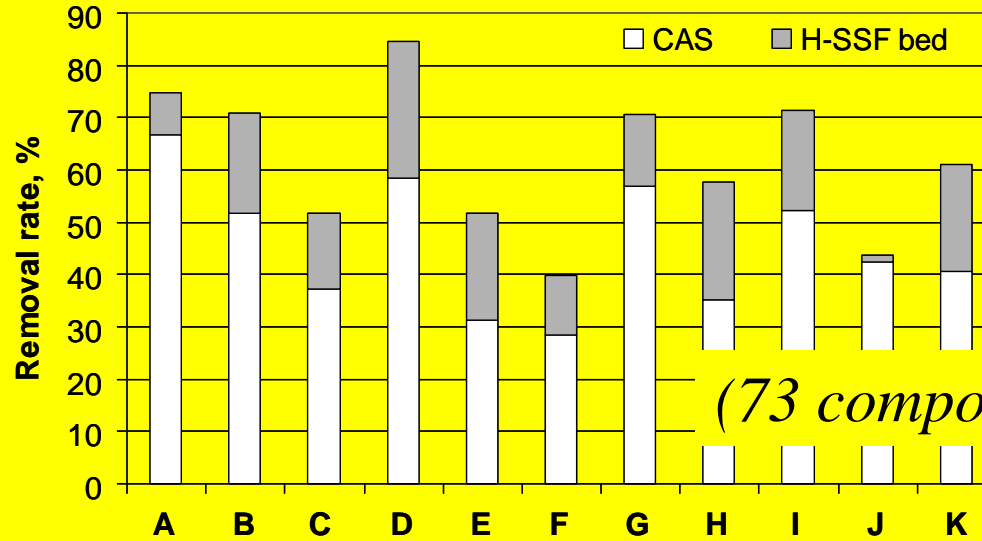
Peso molecolare di cut off: peso molecolare di molecole con rimozione fra il 60 e il 90%

Risultati impianto tedesco e nostri

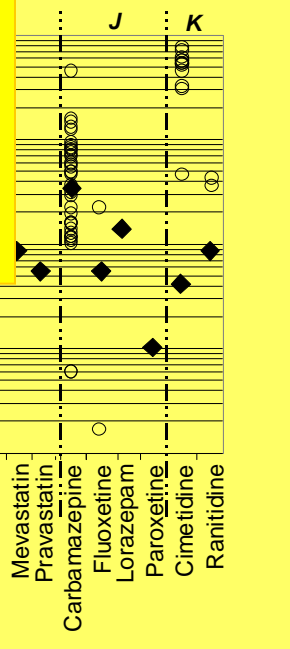
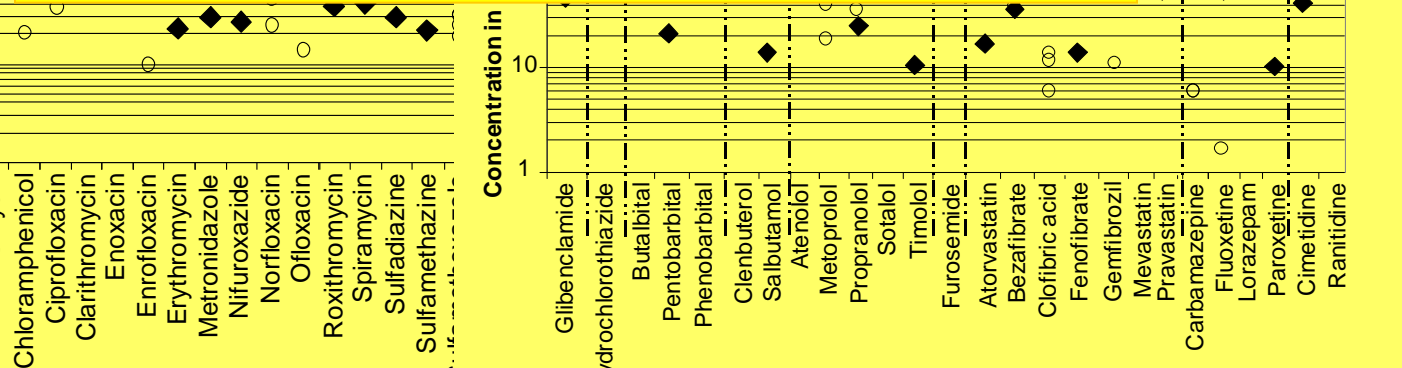
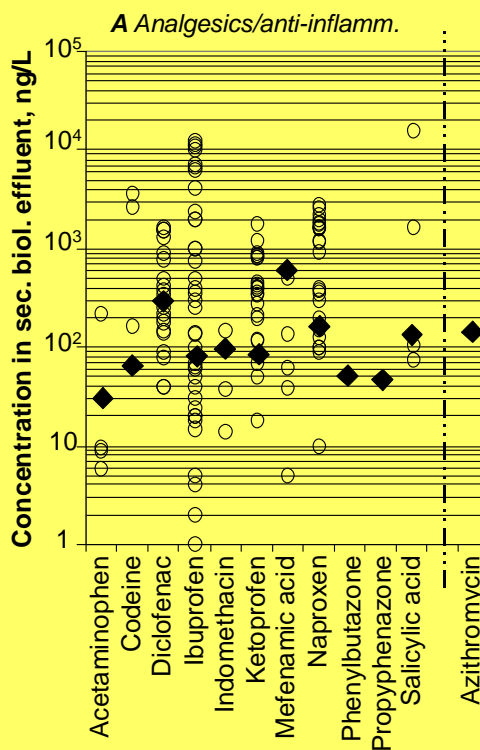
Substance	Removal efficiency in % Removal by NF Yield		Removal by RO Yield	
	70%	90%	70%	90%
Bezafibrate	*	*	99.50	99.50
Bisoprolol	91.07	91.07	98.99	98.99
Carbamazepine	88.65	80.87		
Clarithromycin	*	*		
Ciprofloxacin	97.22	98.09		
Diclofenac	99.74	99.74		
Ibuprofen	85.71	85.71		
Metronidazole	*	*		
Moxifloxacin	98.46	97.70		
Telmisartan	96.48	96.48		

Legend: 1: raw influent; 2: H-SSF bed influent (= WWTP secondary effluent);

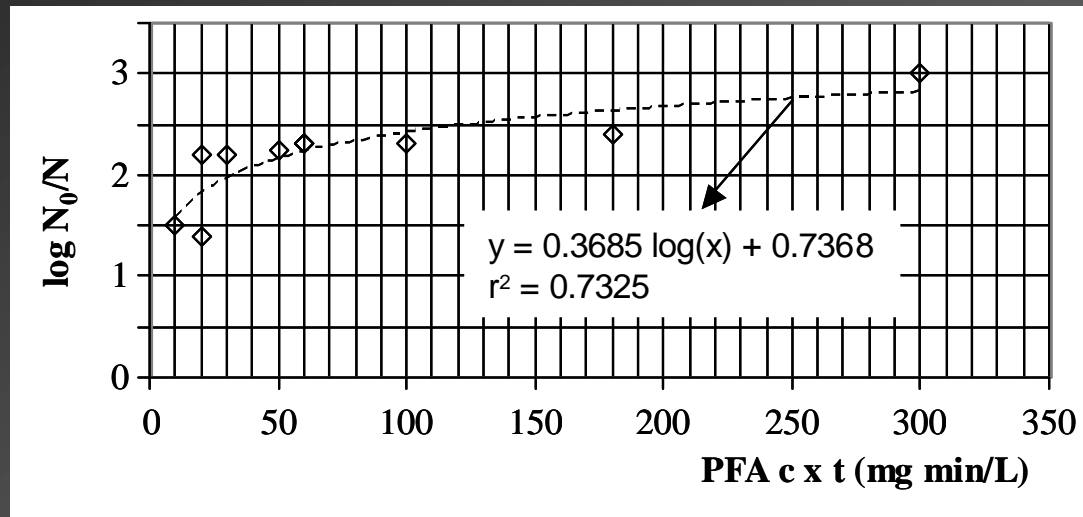
Legend: **A** analgesics/anti-inflammatories; **B** antibiotics; **C** anti-diabetics; **D** antihypertensives; **E** barbitures; **F** beta-agonists; **G** beta-blockers; **H** diuretics, **I** lipid regulators; **J** psychiatric drugs; **K** receptor antagonists



G beta-blockers; H diuretics,
 culture data; ♦ this study



Sistemi di disinfezione con acido performico



FC removal by means of different PFA doses in secondary effluents, featuring interpolating line between $\log(N_0/N)$ and applied dose (--), corresponding equation and r^2 value.

Costi sistemi di affinamento

- Costi Investimento + gestione **Ozono** (10-15 mg/L) (10^4 - 10^5 AE) = 0.05-0.15 €/m³.
- Costi di investimento e gestione GAC (10-20 mg/L) = 0.08-0.20 €/m³

	Unit	Ozonation	PAC
Additional energy consumption WWTP (without sand filtration)	kWh/m ³	0.05–0.15	< 0.005
Additional energy consumption WWTP	kWh/m ³	0.1–0.2	0.05
Increase in energy consumption WWTP	%	20–50	10–20
Primary energy	kWh/m ³	0.3–0.5	0.4–0.7
Costs small WWTP < 15,000 PE	CHF/m ³	0.32–0.36*	0.42–0.47*
Costs small WWTP < 15,000 PE	CHF/PE/a	32–36	42–47
Costs large WWTP > 100,000 PE	CHF/m ³	0.09–0.11*	0.15–0.20
Costs large WWTP > 100,000 PE	CHF/PE/a	10–15	15–20

*Average wastewater volume per PE: 100 m³ per year.

Overview of energy consumption and costs for downstream ozonation or PAC adsorption. The values include sand filtration except otherwise noted. Primary energy represents total energy consumption, including production and transport of the agents required (oxygen, PAC). The costs are given for small (< 15,000 PE = population equivalents) and large (> 100,000 PE) wastewater treatment plants (WWTP) and comprise investment and operating costs [4].

Conclusioni

- Nella rimozione dei microinquinanti persistenti, i sistemi di trattamento biologici restano efficaci, con rimozioni variabili a seconda del composto.
 - Ad oggi i trattamenti di affinamento più efficaci e promettenti sono i ozonazione e AOP (O₃ /UV).
 - Per piccole potenzialità anche i sistemi di fitodepurazione si sono mostrati efficaci.
 - Importanza dei processi di autodepurazione naturale (fotocalisi indotta dalla radiazione)
 - Caso per caso va attentamente studiato.
 - Importante valutare limiti e potenzialità di ogni *step* di trattamento.
-

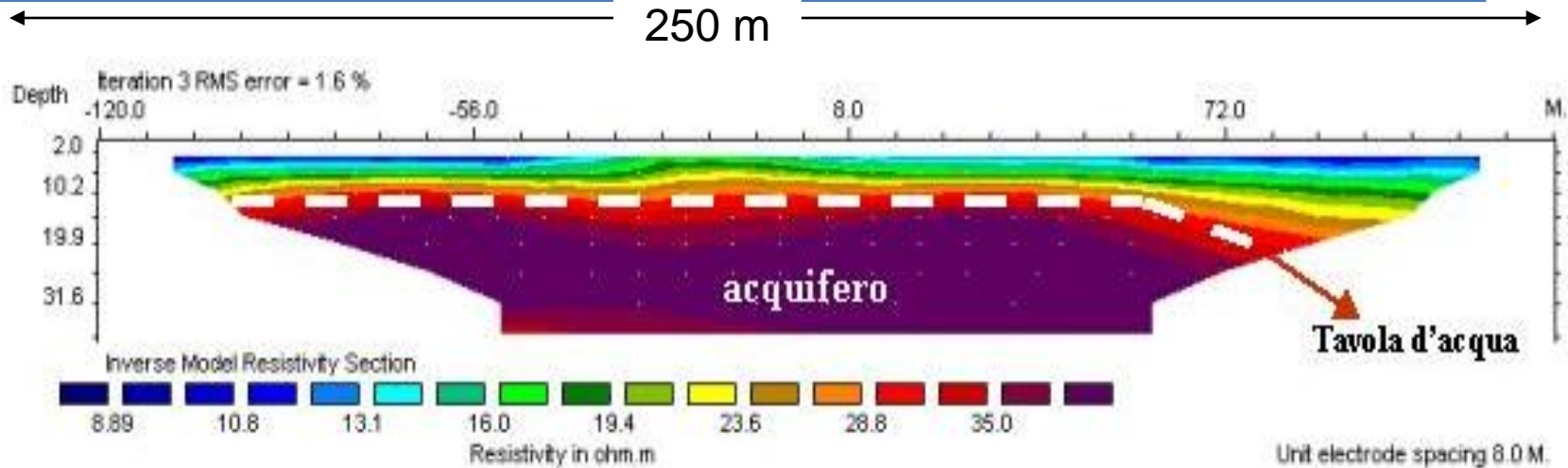
Conclusioni 2

- Nella scelta della sequenza favorire trattamenti che attivino diversi meccanismi di rimozione così da favorire le condizioni di rimozione di composti dalle caratteristiche e dai comportamenti più diversi.
- Altre misure di intervento consistono nella *segregazione* delle acque reflue alla sorgente. Nel caso dei reflui ospedalieri per esempio la separazione delle urine dei reparti più impattanti. I farmaci vengono escreti prevalentemente con le urine che rappresentano la minore frazione di acqua reflua, pertanto raggiungono concentrazioni sono 100-500 volte maggiori.
- Un'altra misura per la riduzione degli impatti consiste nella *decentralizzazione dei trattamenti*, in relazione alle caratteristiche delle catchement areas e a quelli del corpo idrico ricettore, favorendo anche *onsite treatments*.

L'unità di **Geofisica Applicata** ha maturato competenze:
nelle metodiche d'indagine indiretta per la **Geologia**, **le**
Risorse Naturali (Idrogeologia a diverse scale) e
l'Ambiente

1. Ricerca di corpi acquiferi, anche profondi
2. Controllo di qualità dei corpi idrici sotterranei e dei suoli (salinizzazione, inquinamento chimico),
3. Definizione di corpi di discarica e controllo degli sversamenti di percolato,
4. **Monitoraggio indiretto,**
5. Modellistica numerica e sviluppo tecniche per l'elaborazione dei dati geofisici

Tomografia della resistività elettrica - ERT

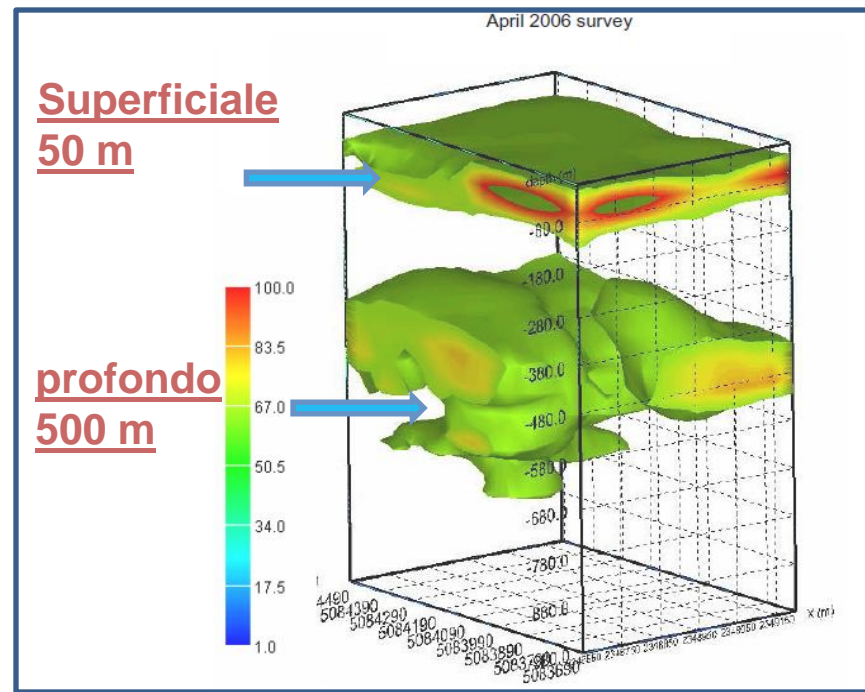


Metodo TDEM

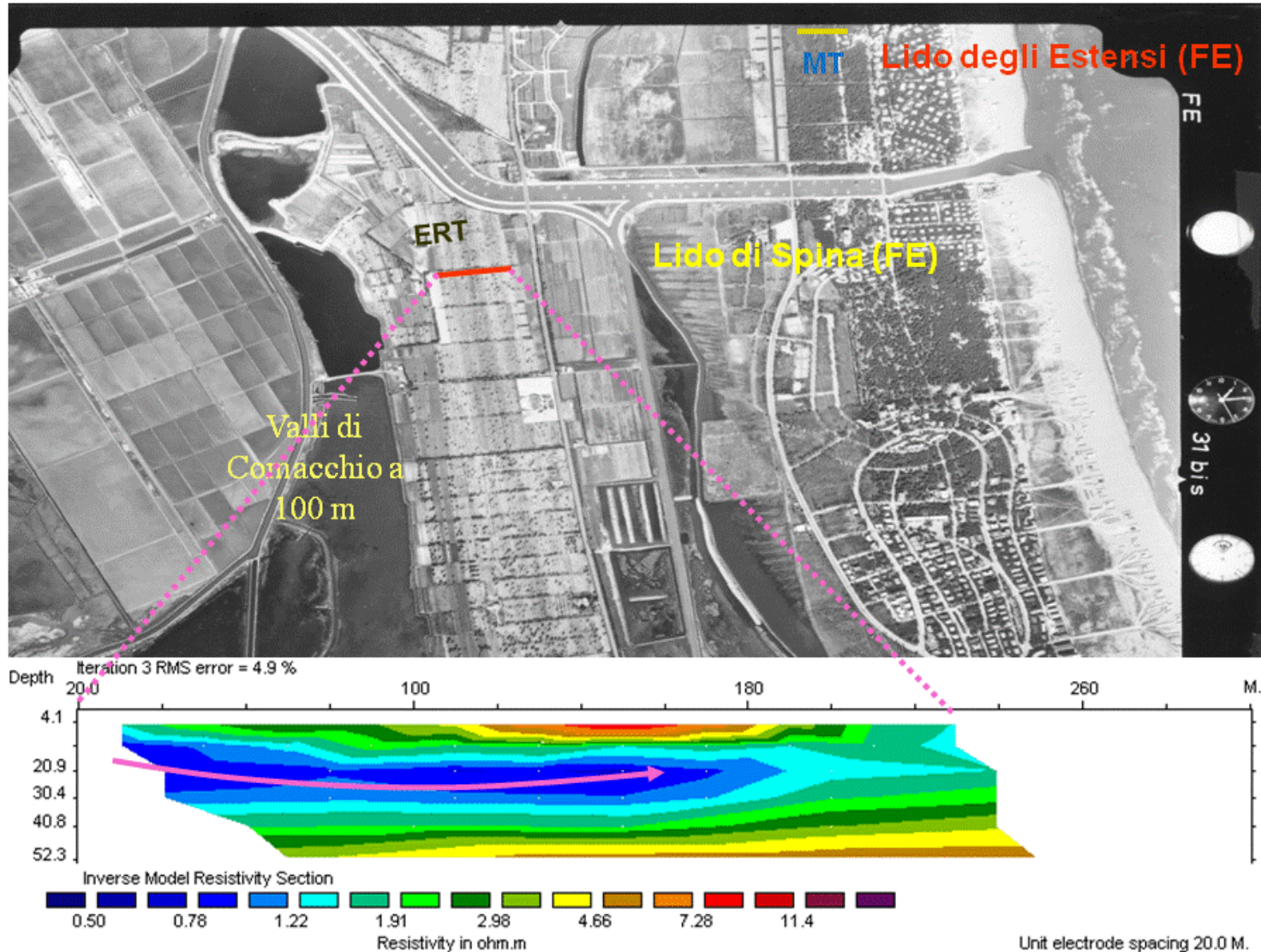
**Area: S. Vito al
Tagliamento (FVG)**

D. RAPTI-CAPUTO, A. BRATUS, G. SANTARATO:
Geophysical exploration integrated with hydrogeological data of
a deep multiaquifer system: results from a pilot site.

Hydrogeology Journal., 2009



Caratterizzazione di suoli e di acquiferi costieri (intrusione salina in falda)

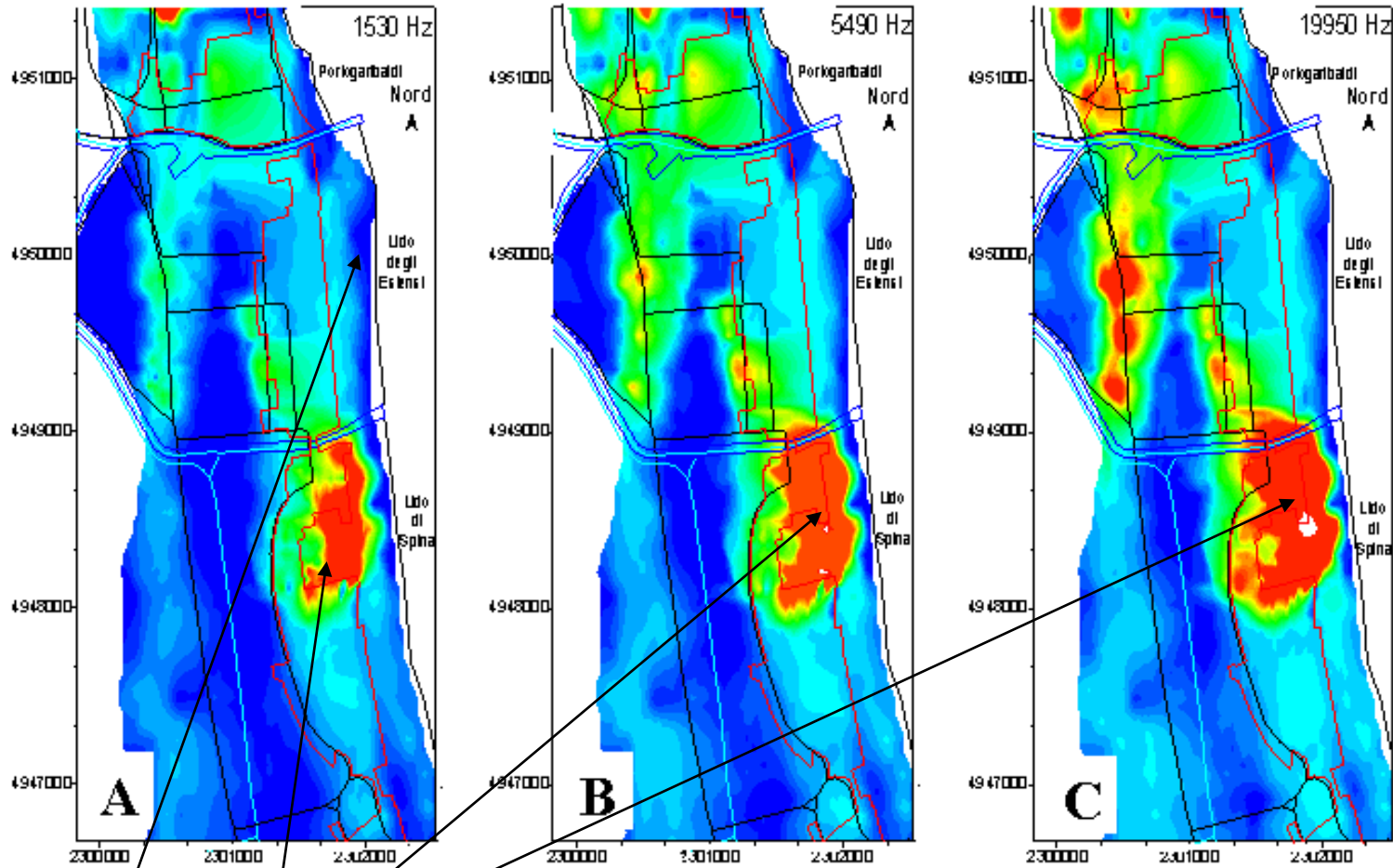


Monitoraggio di acquiferi costieri

6 – 8 m

4 – 6 m

circa 2 m



Resistività apparente (Ωm)

salmastra
salata dolce

Mappe di resistività apparente

Individuazione delle litologie permeabili in acqua salata

On the correspondence between resistivity and texture of loose sediments, saturated with salt water

N. Abu-Zeid* and G. Santarato

Dipartimento di Scienze della Terra, Università de Ferrara, Corso Ercole I d'Este 32, 44100 Ferrara, Italy

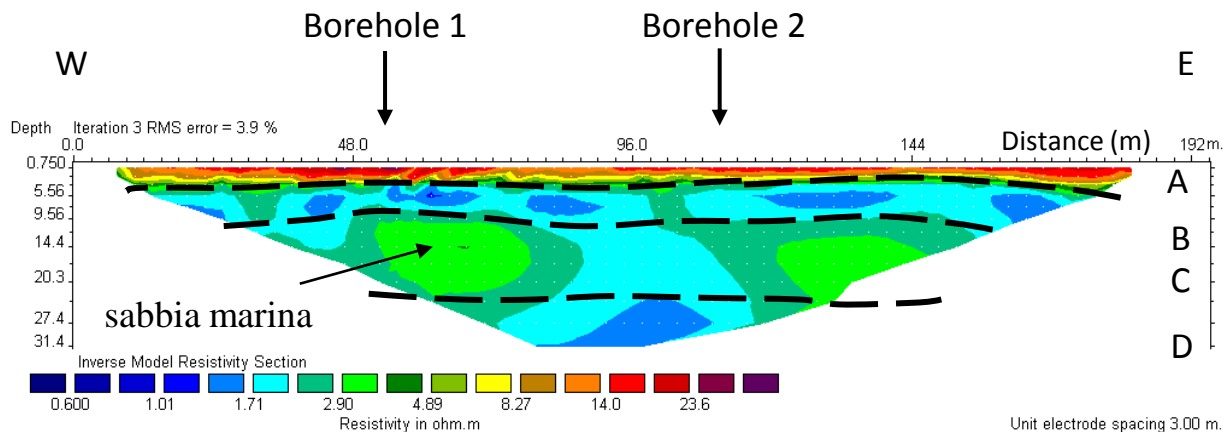
Received November 2002, revision accepted April 2004

Possibilità di definire "pathways" d'ingressione in modalità NON INVASIVA

TABLE 1

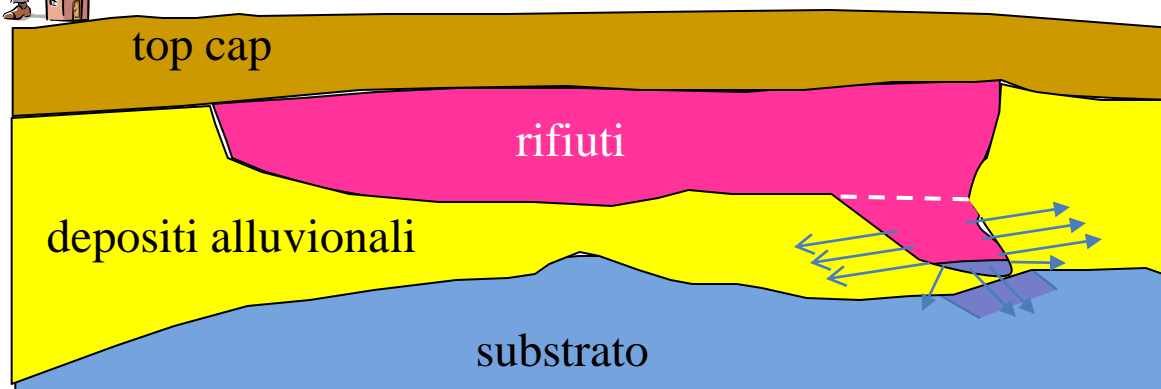
Clastic sediment type	Resistivity range
Marine sands	2.5 - 3 Ω m
Silts, clays deposited in marine environment	1.5 - 2 Ω m
Continental sands, re-saturated with salt water	0.7 - 1 Ω m

Esempio: area costiera ferrarese



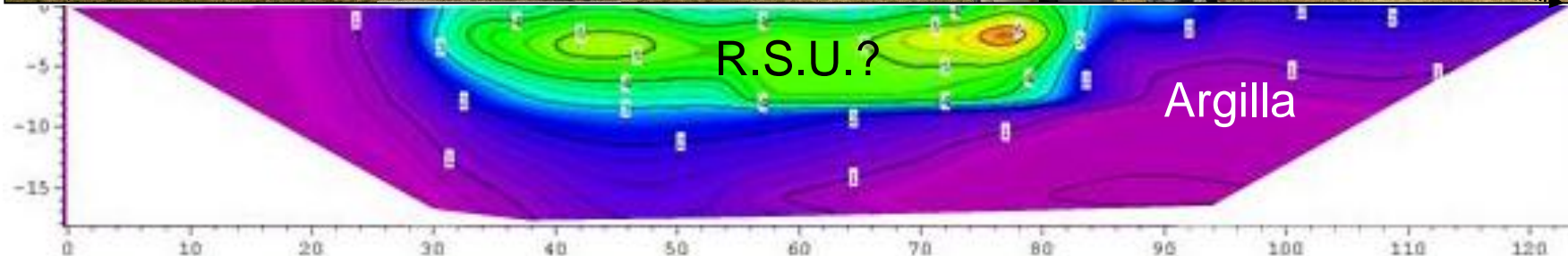
- A:** argille organiche in acqua dolce
- B:** limi e argille in acqua salmastra
- C:** sabbie marine
- D:** sedimenti alluvionali pre-olocenici

Caratterizzazione e Monitoraggio del sottosuolo di siti contaminati

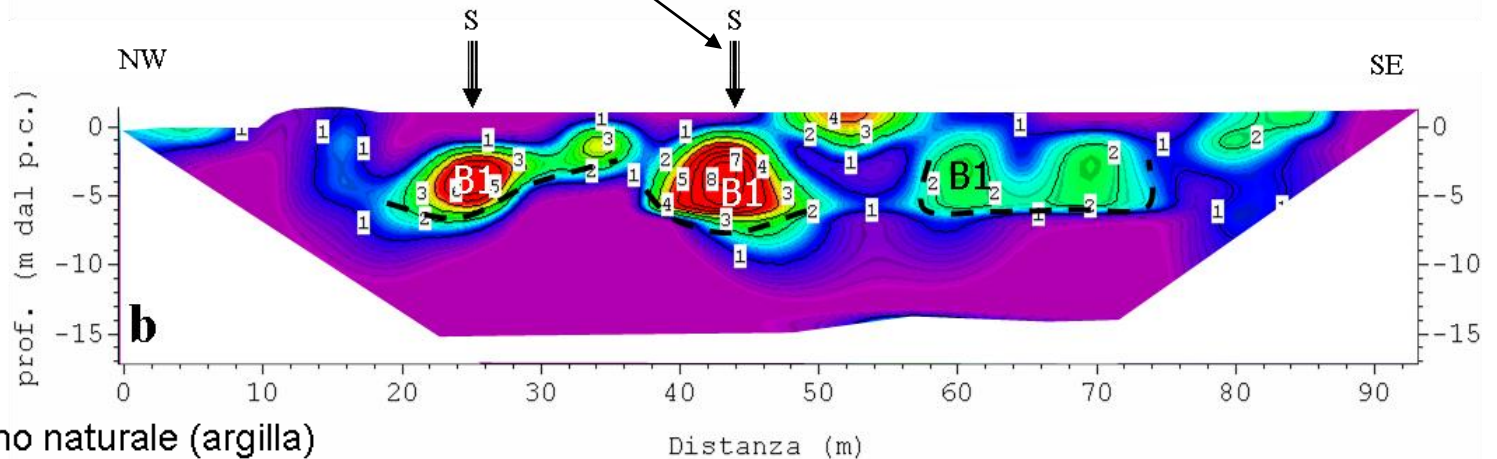
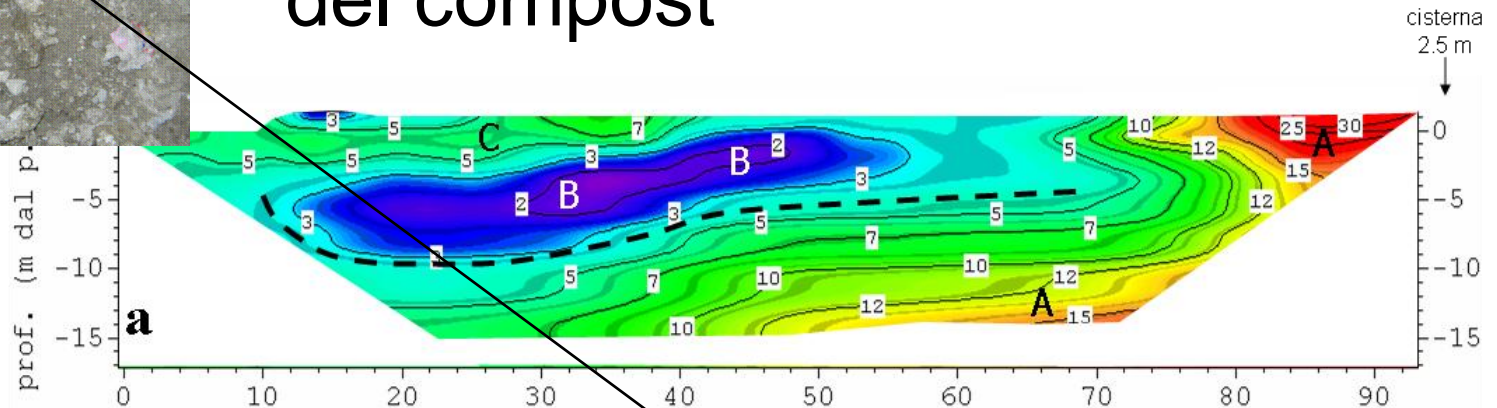


Interruzione barriera di protezione

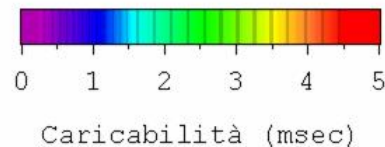
Indagine geofisica applicata all'ambiente
Mediante ERT. Area di Pianura



rilevamento presenza di percolato In discarica di avanzo lavorazione del compost



- A : terreno naturale (argilla)
- B/B1 : materiale di rifiuto con probabile ristagno di fluidi ad elevata EC e tracce di metalli
- C : materiale di rifiuto privo di ristagni di fluidi conduttivi
- : posizione suggerita per l'indagine diretta



DISCARICHE

Contaminanti inorganici (percolati)

Mappatura di corpi di discarica:

base permeabile in area costiera (FE)

