

DOMANDA DI INVENZIONE NUMERO	102021000030128
Data Deposito	29/11/2021
Data Pubblicazione	29/05/2023

Classifiche IPC

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	02	F	1	72

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	02	F	1	66

Titolo

SOLUZIONE DI ACIDO PEROSSIIACETICO E PEROSSIDO DI IDROGENO PER LA DISINFEZIONE DI ACQUE IN USCITA DA DEPURATORI BIOLOGICI

Descrizione dell'invenzione industriale dal titolo:

“SOLUZIONE DI ACIDO PEROSSIACETICO E PEROSSIDO DI IDROGENO PER LA DISINFEZIONE DI ACQUE IN USCITA DA DEPURATORI BIOLOGICI”

5 **CAMPO DELL'INVENZIONE**

La presente invenzione riguarda una soluzione acquosa di nuova formulazione, contenente come componenti attivi acido perossiacetico e perossido di idrogeno, per disinfettare acque reflue in uscita dai depuratori biologici. L'invenzione riguarda anche il metodo per la disinfezione delle acque in uscita da depuratori biologici tramite l'impiego della nuova soluzione acquosa a base di acido perossiacetico.

STATO DELLA TECNICA

Le soluzioni di acido perossiacetico (anche noto come acido peracetico e indicato nel settore con l'abbreviazione PAA) vengono impiegate dall'inizio degli anni '90 per disinfettare le acque in uscita dai depuratori biologici. I vantaggi dell'uso del PAA sono:

- 15 - assenza di residui tossici al termine della sua decomposizione;
- ampio spettro di azione nei confronti dei microrganismi;
- scarsa influenza sulla disinfezione dei residui organici presenti nelle acque (solidi sospesi);
- semplicità d'uso.

20 La soluzione di PAA comunemente impiegata per questa applicazione è una soluzione all'equilibrio chimico contenente, in peso:

- acido perossiacetico 15%;
- perossido d'idrogeno (H_2O_2) 23%;
- acido acetico ($AcOH$) 17%;
25 - acqua 45%.

Questa soluzione viene aggiunta ad acqua precedentemente depurata in quantità generalmente compresa tra 5 e 10 grammi di soluzione per metro cubo di acqua da trattare; l'acqua addizionata di soluzione permane in una vasca di contatto per un tempo di circa trenta minuti, e viene poi rilasciata nell'ambiente.

Durante la permanenza nella vasca di contatto il PAA reagisce con i batteri e le impurezze, riducendo la sua quantità di oltre il 99%; il perossido di idrogeno è intrinsecamente più stabile, si riduce di circa il 93%. Alcuni studi nel settore hanno evidenziato che a 20 °C il perossido di idrogeno ha una semi-vita di 89 minuti, mentre il PAA ha una semi-vita inferiore a 5 minuti.

Utilizzando, per esempio, 10 g di soluzione di PAA per metro cubo di acqua da trattare, e assumendo una conversione di PAA durante il trattamento > 99% e una conversione media di H₂O₂ pari a circa il 93%, si troveranno pertanto nell'effluente:

- acido perossiacetico tra $8,94 \times 10^{-9}$ e $3,66 \times 10^{-5}$ g/m³;

- perossido d'idrogeno $1,44 \times 10^{-1}$ e $1,82 \times 10^{-1}$ g/m³;

- acido acetico tra 2,83 e 2,93 g/m³.

Nel corso dei trent'anni dall'introduzione dell'uso del PAA in questa applicazione, è stata costantemente valutata la tossicità delle acque depurate e disinfettate con questo composto seguendo i metodi ufficiali previsti dalle normative vigenti (si vedano ad esempio le "OECD Guidelines for the Testing of Chemicals", e lo standard ISO 8692), che comprendono test di ecotossicità su *Daphnia magna* e su batteri luminescenti, senza mai trovarne traccia.

La Direttiva Biocidi 98/8/CE e le sue successive integrazioni hanno introdotto numerose limitazioni sulla produzione e sull'uso dei biocidi.

Secondo lo studio "Peracetic acid 15% early life stage toxicity test with zebrafish (*Danio rerio*) under flow-through conditions", D. Scheerbaum (2007), il PAA risulterebbe particolarmente tossico per gli embrioni di pesce zebra (*Danio rerio*), piccolo pesce d'acqua dolce originario dell'Asia. La tossicità rilevata nello studio è dovuta alla somma delle quantità di PAA e di perossido di idrogeno ancora presenti all'uscita dalla vasca di contatto.

Gli studi effettuati sul pesce zebra sono particolarmente importanti per vari motivi: i suoi embrioni sono quasi trasparenti, il che consente ai ricercatori di esaminare facilmente lo sviluppo delle strutture interne; ha una struttura genetica simile a quella umana, condividendone il 70% dei geni; l'84% dei geni noti per essere associati a malattie umane ha una controparte nel pesce zebra; infine, il genoma del pesce zebra è stato completamente

sequenziato con una qualità molto elevata, il che consente agli scienziati di creare mutazioni in più di 14.000 geni per studiarne la funzione.

Dal lavoro di Scheerbaum si ricava che il valore di concentrazione di PAA, nelle acque a valle di un trattamento di disinfezione, per cui non si hanno più effetti tossici sul pesce zebra è di $6,9 \times 10^{-5}$ mg/l (dato inserito anche nel “Peracetic Acid Assessment Report 2015”); questo valore massimo ammissibile è indicato nel settore come PNEC (dall’inglese “Predicted No Effect Concentration”).

Anche per H_2O_2 , in seguito a studi su *Daphnia magna* riportati nel “Hydrogen Peroxide Assessment Report 2015”, sono stati identificati effetti tossici; in questo caso il valore di PNEC risulta essere $1,26 \times 10^{-2}$ mg/l.

In seguito a questi studi, gli enti competenti hanno espresso riserve sulla possibilità di utilizzare le soluzioni di PAA attualmente in commercio per la disinfezione di acque.

Scopo della presente invenzione è di fornire una soluzione acquosa a base di acido perossiacetico di nuova formulazione per disinfettare acque in uscita dai depuratori biologici, che abbia efficacia di disinfezione comparabile con le soluzioni attualmente in uso ma tossicità ridotta o nulla, così come di fornire il metodo per l’impiego della soluzione acquosa nella disinfezione di dette acque.

SOMMARIO DELL’INVENZIONE

Questi scopi vengono ottenuti secondo la presente invenzione, che in un suo primo aspetto riguarda una soluzione contenente acido perossiacetico e perossido di idrogeno in rapporti differenti da quelli delle soluzioni note, comprendente, in peso:

- da 1 a 35% di acido perossiacetico;
- da 0,05 a 3,9% di perossido di idrogeno;
- da 50 a 98,5% di acido acetico;
- bilancio a 100% di acqua e almeno uno stabilizzante dei perossidi;

con la condizione che la percentuale in peso di acido perossiacetico calcolata sulla somma di pesi di acido perossiacetico e perossido di idrogeno sia pari almeno a:

- 95,0% per una soluzione da impiegare per un tempo di trattamento di 30 minuti;
- 90,0% per una soluzione da impiegare per un tempo di trattamento di 45 minuti;

- 88,5% per una soluzione da impiegare per un tempo di trattamento di 60 minuti; e
- 86,5% per una soluzione da impiegare per un tempo di trattamento di 90 minuti.

Nel suo secondo aspetto l'invenzione riguarda un metodo per la disinfezione delle acque in uscita da depuratori biologici tramite l'impiego della soluzione sopra descritta, che
5 consiste nel dosare una quantità prefissata di soluzione nell'acqua da trattare, lasciare l'acqua così addizionata in una vasca di trattamento/contenimento per un tempo compreso tra 30 e 90 minuti, preferibilmente tra 30 e 60 minuti, e di seguito scaricare la vasca.

DESCRIZIONE DETTAGLIATA DELL'INVENZIONE

10 Nella descrizione che segue, tutte le percentuali sono da intendere in peso se non diversamente indicato.

L'invenzione si basa sull'osservazione degli inventori che l'effetto battericida di queste soluzioni dipende essenzialmente solo dal PAA, mentre la tossicità delle acque reflue a valle del trattamento dipende anche, se non soprattutto, dal perossido di idrogeno. Le soluzioni dell'invenzione vengono impiegate in quantità tali da mantenere essenzialmente
15 costante la quantità di PAA per metro cubo di acqua impiegata nei metodi noti.

Come parametro per la valutazione degli effetti di composti chimici, nel settore degli studi ambientali viene impiegato il rapporto PEC/PNEC, dove PEC sta per "Predicted Environmental Concentration" (si veda per esempio il report dell'Environmental Risk Management System "From PEC_PNEC ratio to quantitative risk level using Species
20 Sensitivity Distribution" del 2005, disponibile online al link: https://www.sintef.no/globalassets/project/erms/reports/erms-report-no-10_pec_pnec-to-risk-ssd_tno.pdf). Perché soluzioni di PAA producano, a valle del trattamento, concentrazioni non tossiche delle specie PAA e H₂O₂, deve essere soddisfatta la condizione $PEC/PNEC < 1$, dove i valori di PEC e PNEC considerati sono quelli cumulativi per le due
25 specie sopra indicate.

Gli inventori hanno osservato che le soluzioni dell'invenzione risultano in grado di ottenere l'effetto disinfettante desiderato, producendo però nell'acqua a valle del trattamento concentrazioni di PAA e H₂O₂ tali da soddisfare la condizione $PEC/PNEC < 1$.

Soluzioni preferite per gli scopi della presente invenzione comprendono, in peso:

- da 5 a 32% di acido perossiacetico;
- da 0,1 a 3,6% di perossido di idrogeno;
- da 55 a 93% di acido acetico;
- bilancio a 100% di acqua e almeno uno stabilizzante dei perossidi.

5 Ancora più preferibilmente, le soluzioni dell'invenzione comprendono, in peso:

- da 9 a 25% di acido perossiacetico;
- da 0,8 a 2,8% di perossido di idrogeno;
- da 65 a 85% di acido acetico;
- bilancio a 100% di acqua e almeno uno stabilizzante dei perossidi.

10 In particolare, la composizione preferita dell'invenzione comprende, in peso:

- 12,1% di acido perossiacetico;
- 1,0% di perossido di idrogeno;
- 79,1% di acido acetico;
- 7,8% di acqua e almeno uno stabilizzante dei perossidi.

15 Gli stabilizzanti di perossidi che possono essere usati nell'invenzione sono quelli noti in chimica allo scopo, e possono essere per esempio una miscela di acido dipicolinico e acido idrossi-etilen-difosfonico in quantità inferiore allo 0,5% in peso nella soluzione, in presenza di un acido minerale in quantità inferiore allo 0,5% in peso nella soluzione.

Nella preparazione delle soluzioni dell'invenzione si deve operare in modo da evitare
20 di entrare nel campo di esplosività della miscela; allo scopo, si aggiunge il perossido di idrogeno all'acido acetico, e la miscela così ottenuta viene poi unita al PAA.

Nella Tabella 1 si riportano come esempio le quantità di soluzione standard della tecnica nota e di una soluzione della presente invenzione necessarie per aggiungere 1,5 g di acido perossiacetico ad un metro cubo di acqua in uscita da un depuratore biologico. La
25 soluzione standard contiene 15% di acido perossiacetico, 23% di perossido d'idrogeno e 17% di acido acetico (bilancio acqua e stabilizzanti noti di perossidi); la soluzione dell'invenzione contiene 12,1% di acido perossiacetico, 1% di perossido di idrogeno e 79,1% di acido acetico (bilancio acqua e stabilizzanti noti di perossidi). Nella tabella si riportano le quantità di PAA, di perossido di idrogeno e di acido acetico che vengono aggiunte all'acqua

tramite queste soluzioni. Si riportano anche i valori percentuali del rapporto in peso PAA/(PAA+H₂O₂) per le due soluzioni

Tabella 1

	Quantità (g)	
	Soluzione tecnica nota	Soluzione invenzione
Soluzione completa	10,0	12,5
PAA	1,5	1,5
H ₂ O ₂	2,3	0,13
AcOH	1,7	9,9
PAA/(PAA+H ₂ O ₂)	39,5%	92,0%

Nella Tabella 2 si riportano invece le quantità stimate di PAA, H₂O₂ e AcOH che vengono rilasciate insieme alla soluzione trattata, assumendo una conversione di PAA durante il trattamento pari a 99% e una conversione media di H₂O₂ pari a 93%, e considerando un tempo di trattamento di 45 minuti e un fattore di diluizione pari a 10; il fattore di diluizione è determinato (con una stima conservativa) dal flusso delle acque reflue trattate nel corso d'acqua o bacino idrico (es: fiume) in cui queste vengono infine scaricate.

Nelle ultime righe della tabella si riportano anche i valori del rapporto PEC/PNEC, per le singole specie PAA e H₂O₂ e totale, ottenuti con le due soluzioni.

Tabella 2

	Quantità (g)	
	Soluzione tecnica nota	Soluzione invenzione
PAA	$5,72 \times 10^{-7}$	$5,72 \times 10^{-7}$
H ₂ O ₂	$1,62 \times 10^{-1}$	$8,73 \times 10^{-3}$
AcOH	2,88	11,08
PEC/PNEC PAA	0,01	0,01
PEC/PNEC H ₂ O ₂	12,86	0,69
PEC/PNEC TOT	12,87	0,70

Le quantità di AcOH in uscita dal trattamento sono superiori rispetto a quelle iniziali per la frazione derivante dalla decomposizione del PAA.

Come si può notare dai dati in Tabella 2, impiegando le soluzioni dell'invenzione, a parità di PAA aggiunto e quindi di effetto battericida, il valore di PEC/PNEC TOT è molto maggiore di 1 nel caso della soluzione nota e inferiore a 1 nel caso dell'invenzione, indice dell'assenza di effetti tossici di quest'ultima.

Nel suo secondo aspetto, l'invenzione riguarda il metodo per l'impiego delle soluzioni sopra descritte per la disinfezione delle acque in uscita da depuratori biologici. Il metodo consiste nel dosare una quantità desiderata di soluzione nell'acqua da trattare; tipicamente questa quantità è compresa tra 5 e 10 g di soluzione dell'invenzione per metro cubo di acqua. Il trattamento consiste nel lasciare l'acqua così addizionata in una vasca di trattamento per un tempo compreso tra 30 e 60 minuti, e di seguito scaricare la vasca; questi tempi di trattamento vengono generalmente ottenuti con vasche con un sistema a "labirinto" per garantire il tempo di contatto voluto tra le acque di scarico e il PAA.

L'invenzione verrà ulteriormente illustrata tramite i seguenti esempi.

ESEMPIO 1

Questo esempio si riferisce alla verifica delle proprietà biocide di una soluzione dell'invenzione e, per confronto, di una soluzione standard della tecnica nota.

Le soluzioni testate sono le stesse riportate nella Tabella 1 precedente. Per l'esecuzione delle prove le soluzioni sono state diluite rispettivamente alla concentrazione di 0,0012% (soluzione dell'invenzione) e 0,001 % (soluzione della tecnica nota) in peso con acqua dura, ottenendo due soluzioni ad uguale concentrazione di PAA; ad ogni contenitore sono poi stati
5 aggiunti separatamente i microrganismi di prova.

Le sospensioni dei microrganismi di prova sono state standardizzate per diluizione utilizzando una soluzione fisiologica di Triptone (precedentemente sterilizzata a 121 °C per 15 minuti) e portando la concentrazione finale dell'inoculo di batteri a contatto con il prodotto, come segue:

- 10 - Coliformi totali 10^5 CFU/100 ml,
 - *Escherichia coli* 10^4 CFU/100 ml,
 - *Streptococchi fecali* 10^4 CFU/100 ml.

È stata svolta una prova con le due soluzioni per ognuna delle colture batteriche sopra indicate e per ognuno dei tempi predefiniti di contatto, riportati di seguito, tra soluzioni e
15 dette colture.

Un campione di controllo delle colture è stato raccolto immediatamente e rappresenta la concentrazione presente all'inizio della prova, o tempo zero. A intervalli di tempo di 6, 12, 18, 36, 42, 54 e 60 minuti un'aliquota da 100 ml è stata omogeneizzata per agitazione e trasferita in un'apparecchiatura di filtrazione equipaggiata con una membrana di porosità
20 0,45 μm ed immediatamente filtrata. Nell'apparecchiatura per filtrazione sono stati successivamente trasferiti 200 ml di liquido di risciacquo ed immediatamente filtrati. La procedura di filtrazione è stata completata con una filtrazione con 50 ml di acqua sterile. Dopo filtrazione la membrana è stata depositata sulla superficie della piastra Petri contenente Agar. Le piastre sono state incubate a $32.5\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ per 3 giorni. Dopo l'incubazione,
25 utilizzando le concentrazioni calcolate di CFU/100 ml presenti all'inizio della prova e concentrazione di CFU/100 ml per ciascun microrganismo dopo gli intervalli di prova, le riduzioni percentuali di microrganismi sono state calcolate confrontando le concentrazioni microbiche iniziali con le concentrazioni microbiche finali; la riduzione percentuale è stata

calcolata con la formula $(X - Y)/X \times 100$, in cui X = numero di CFU/100 ml nel controllo immediatamente dopo l'inoculo e Y = numero di CFU/100 ml dopo il tempo di contatto.

I risultati delle prove sono riportati nelle tabelle 3, 4 e 5 rispettivamente per Coliformi totali, *Escherichia coli* e *Streptococchi fecali*.

5

Tabella 3

CFU/100 ml iniziali	Tempo di contatto (min)	% Riduzione	
		Soluzione invenzione	Soluzione tecnica nota
$1,3 \times 10^5$	6	82,31	89,48
$2,0 \times 10^5$	12	97,75	99,84
$1,6 \times 10^5$	18	99,06	99,96
$2,1 \times 10^5$	36	99,74	99,99
$1,8 \times 10^5$	42	99,94	> 99,99
$1,7 \times 10^5$	54	99,96	> 99,99
$1,4 \times 10^5$	60	99,98	> 99,99

Tabella 4

CFU/100 ml iniziali	Tempo di contatto (min)	% Riduzione	
		Soluzione invenzione	Soluzione tecnica nota
$2,7 \times 10^4$	6	18,52	42,22
$2,4 \times 10^4$	12	67,92	99,36
$2,9 \times 10^4$	18	78,62	99,59
$3,0 \times 10^4$	36	97,33	99,84
$2,3 \times 10^4$	42	99,13	> 99,99
$2,6 \times 10^4$	54	> 99,99	> 99,99
$2,4 \times 10^4$	60	> 99,99	> 99,99

Tabella 5

CFU/100 ml iniziali	Tempo di contatto (min)	% Riduzione	
		Soluzione invenzione	Soluzione tecnica nota
$4,6 \times 10^4$	6	13,04	65,85
$4,8 \times 10^4$	12	27,98	66,67
$4,3 \times 10^4$	18	53,49	73,24
$5,0 \times 10^4$	36	84,00	86,44
$5,2 \times 10^4$	42	88,46	88,68
$4,7 \times 10^4$	54	99,46	n.a.
$4,4 \times 10^4$	60	99,96	n.a.

ESEMPIO 2

Questo esempio si riferisce alla verifica delle proprietà di tossicità di soluzioni contenenti differenti concentrazioni di perossido di idrogeno.

- 5 Sono state preparate due soluzioni, una dell'invenzione e una di confronto. La soluzione dell'invenzione aveva essenzialmente la stessa composizione della soluzione impiegata per la prova della tabella 1, cioè 12,1% di acido perossiacetico, 1,0% di perossido di idrogeno e 79,2% di acido acetico, con bilancio a 100% di acqua e stabilizzanti noti di perossidi. Per mettere in evidenza gli effetti del perossido di idrogeno, la soluzione di
- 10 confronto presentava una concentrazione elevata di questo composto; la composizione di questa soluzione era 2,8% di acido perossiacetico, 64,3% di perossido di idrogeno e 0,7% di acido acetico, con bilancio a 100% di acqua e stabilizzanti noti di perossidi.

- Le due soluzioni sono state dosate in acqua in quantità rispettivamente di 23 mg/l e 100 mg/l, per avere la stessa concentrazione di acido perossiacetico, 2,8 mg/l, nella soluzione
- 15 risultante.

Le due soluzioni così ottenute sono state impiegate per prove di tossicità su embrioni di pesce zebra (*Danio rerio*), eseguite secondo lo standard OECD 236:2013, in un arco temporale di 96 ore. I risultati delle due prove sono stati una mortalità di embrioni di pesce

zebra pari al 65% nel caso della soluzione di confronto, e pari al 10% nel caso della soluzione dell'invenzione.

Commento ai risultati

Come si nota dai dati nelle Tabelle 3-5, le soluzioni dell'invenzione hanno proprietà battericide essenzialmente comparabili a quelle della soluzione della tecnica nota, ma con un contenuto di H_2O_2 inferiore o nettamente inferiore; ciò conferma che H_2O_2 è essenzialmente ininfluenza sulle proprietà di abbattimento della carica batterica, mentre la sua riduzione secondo la presente invenzione consente di ridurre la tossicità delle acque rilasciate a valle del trattamento antibatterico, come testimoniato dai dati di valori PEC/PNEC riportati in Tabella 2.

Inoltre, le prove tossicologiche dell'Esempio 2 hanno evidenziato la maggior tossicità di soluzioni a più alto contenuto di perossido di idrogeno; la possibilità, offerta dalla presente invenzione, di ottenere proprietà battericide essenzialmente comparabili a quelle della soluzione della tecnica nota, ma con una tossicità inferiore sugli animali superiori, rappresenta un notevole vantaggio offerto dall'invenzione.

RIVENDICAZIONI

1. Soluzione acquosa comprendente, in peso:
 - da 1 a 35% di acido perossiacetico;
 - da 0,05 a 3,9% di perossido di idrogeno;
 - da 50 a 98,5% di acido acetico;
 - bilancio a 100% di acqua,con la condizione che la percentuale in peso di acido perossiacetico calcolata sulla somma di pesi di acido perossiacetico e perossido di idrogeno sia pari almeno a:
 - 95,0% per una soluzione da impiegare per un tempo di trattamento di 30 minuti;
 - 90,0% per una soluzione da impiegare per un tempo di trattamento di 45 minuti;
 - 88,5% per una soluzione da impiegare per un tempo di trattamento di 60 minuti; e
 - 86,5% per una soluzione da impiegare per un tempo di trattamento di 90 minuti.
2. Soluzione acquosa secondo la rivendicazione 1, comprendente in peso:
 - da 5 a 32% di acido perossiacetico;
 - da 0,1 a 3,6% di perossido di idrogeno;
 - da 55 a 93% di acido acetico;
 - bilancio a 100% di acqua.
3. Soluzione acquosa secondo la rivendicazione 2, comprendente in peso:
 - da 9 a 25% di acido perossiacetico;
 - da 0,8 a 2,8% di perossido di idrogeno;
 - da 65 a 85% di acido acetico;
 - bilancio a 100% di acqua.
4. Soluzione acquosa secondo la rivendicazione 3, comprendente in peso:
 - 12,1% di acido perossiacetico;
 - 1,0% di perossido di idrogeno;

- 79,1% di acido acetico;
- 7,8% di acqua.

5. Metodo per la disinfezione delle acque in uscita da depuratori biologici che consiste in:
- dosare nell'acqua da trattare una soluzione di una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 4, in quantità compresa tra 5 e 16 g di soluzione per metro cubo di acqua;
 - lasciare l'acqua così addizionata in una vasca di trattamento per un tempo compreso tra 30 e 60 minuti;
 - di seguito scaricare la vasca.