

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI FEDERICO II



Facoltà di Ingegneria

***Conversione fotochimica di sostanze
farmaceutiche durante i processi di
sterilizzazione per il riuso di acque.***

Relatore: ***Prof. Roberto Andreozzi***

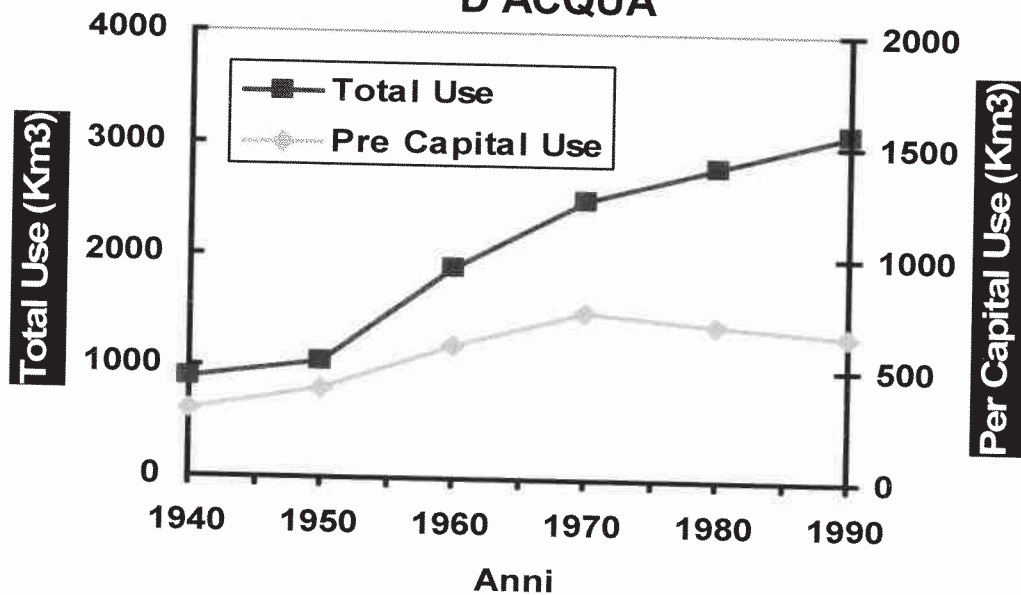
Candidata: ***Valentina Porzio***

Matr. 518/596

Anno Accademico 2008/2009

“IL DOVERE DI TUTELARE E PRESERVARE UNA RISORSA VITALE COME L'ACQUA”

ANDAMENTO DEI CONSUMI GLOBALI D'ACQUA



DAL 1950 AD OGGI IL CONSUMO
TOTALE D'ACQUA E' TRIPLICATO

CAUSE DELL'INCREMENTO DEI CONSUMI:

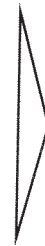
- CRESCITA DEMOGRAFICA
- SVILUPPO ECONOMICO
- INCREMENTO CONSUMO PROCAPITE


INTRODUZIONE DI RISORSE ALTERNATIVE



RIUSO DELLE ACQUE PROVENIENTI DA IMPIANTI DI DEPURAZIONE DI SCARICHI MUNICIPALI (SPT)

Le acque potabili oggi vengono utilizzate per molteplici funzioni, molte di queste in realtà non necessitano delle caratteristiche ottimali di potabilità.



- USO INDUSTRIALE
 - USO COLLETTIVO
 - USO AGRICOLO
- 

Il riutilizzo delle acque reflue potrebbe dimostrarsi una soluzione molto valida e affidabile per il settore rurale, oltre a rappresentare una modalità di smaltimento degli effluenti trattati.

PROBLEMATICHE CONNESSE AL RIUSO



SCARSA AFFIDABILITA' RIGURDO LA
QUALITA' E SICUREZZA DAL PUNTO DI VISTA SANITARIO E
AMBIENTALE DEI REFLUI TRATTATI

① PRESENZA DI MICROINQUINANTI

② GRADO DI EFFICIENZA DEI TRATTAMENTI DI DEPURAZIONE

1 PRESENZA DI MICROINQUINANTI (1/2)

I composti organici che con maggiore probabilità possono causare problemi ambientali e sanitari sono le sostanze di sintesi.

Queste vengono difficilmente mineralizzate nei comuni impianti di trattamento e possono avere effetti tossici sugli esseri umani e sull'ecosistema.

Bioaccumulo dei
microinquinanti nelle piante

Trasferimento dei microinquinanti
agli animali e all'uomo

1 PRESENZA DI MICROINQUINANTI (2/2)

I FARMACI (PPCP): UNA NUOVA E PERICOLOSA CATEGORIA DI MICROINQUINANTI

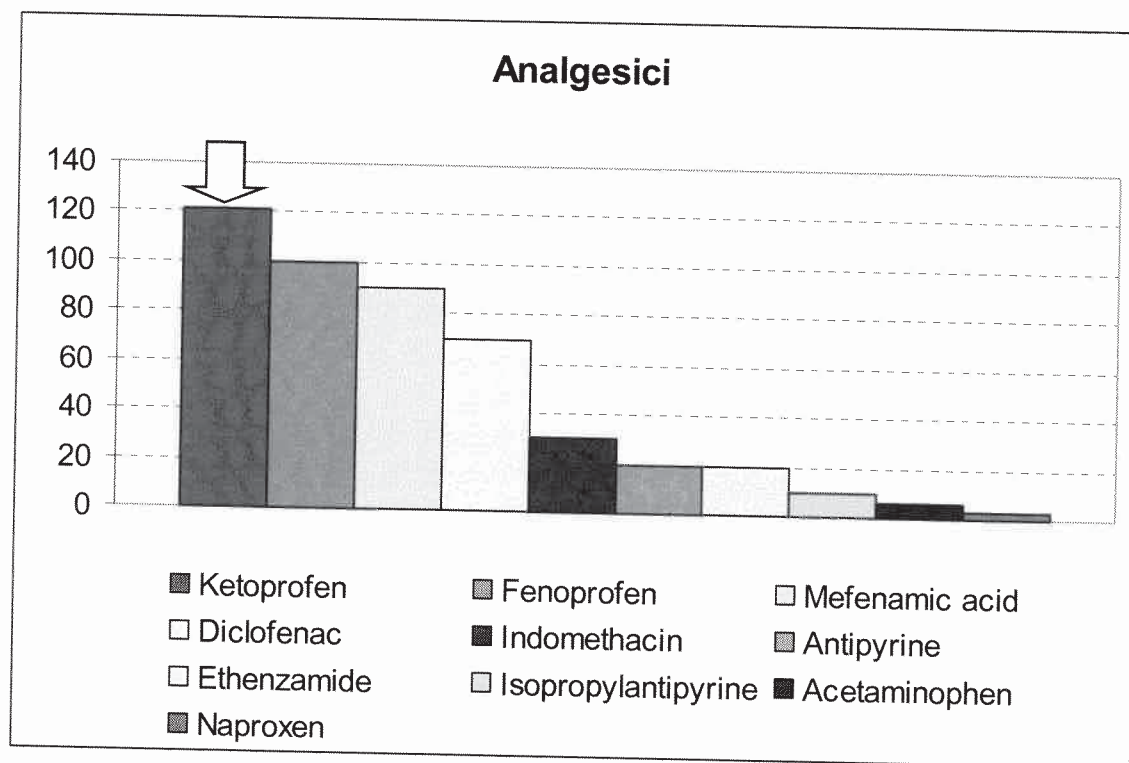
Ogni anno, solo in Europa, vengono vendute migliaia di tonnellate di prodotti farmaceutici (PHARMACEUTICAL AND PERSONAL CARE PRODUCTS) destinati ad un utilizzo sia in campo medico che veterinario.



Ciò causa il rilascio nell'ambiente di queste specie inquinanti o dei relativi metaboliti

OGGETTO DI STUDIO (1/2)

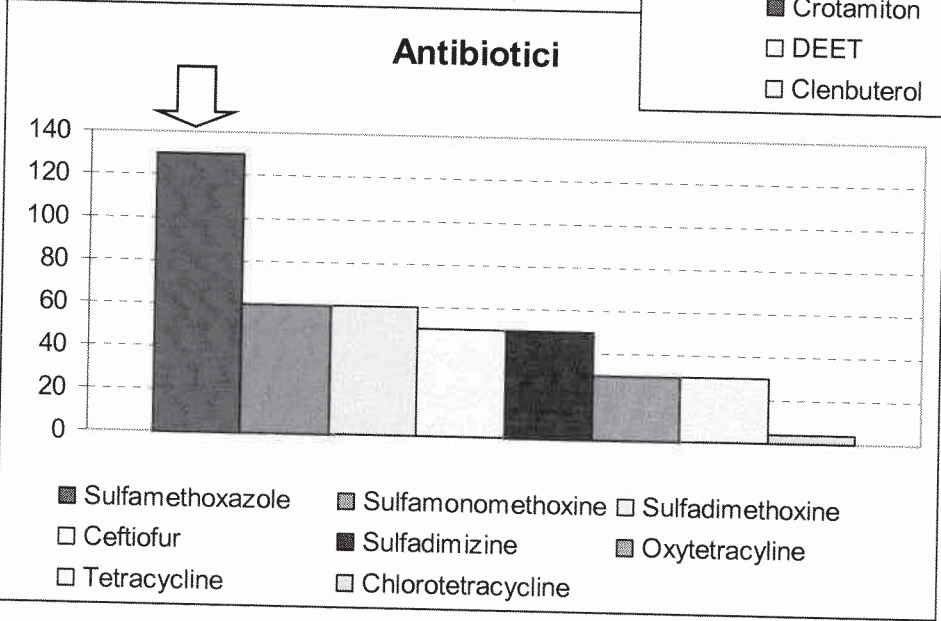
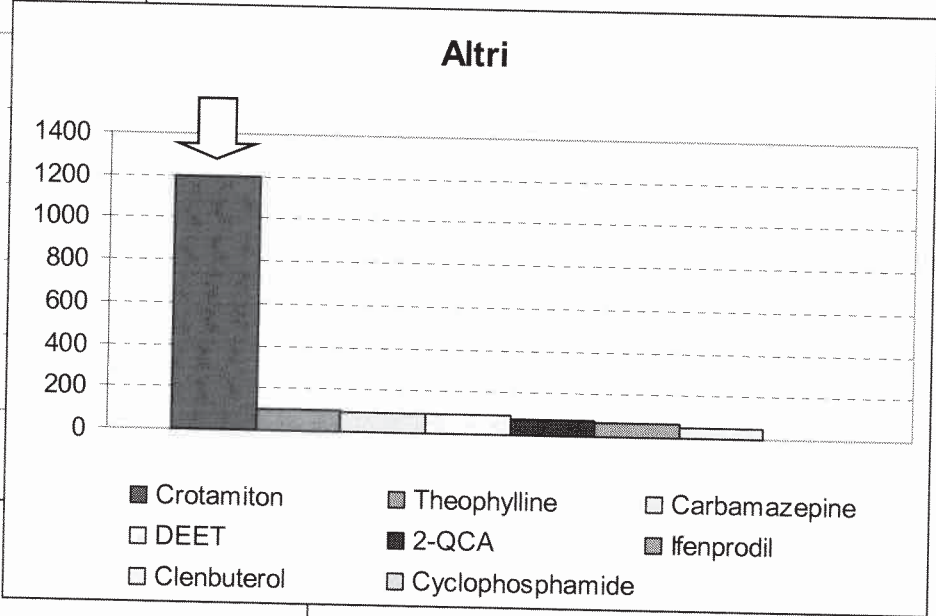
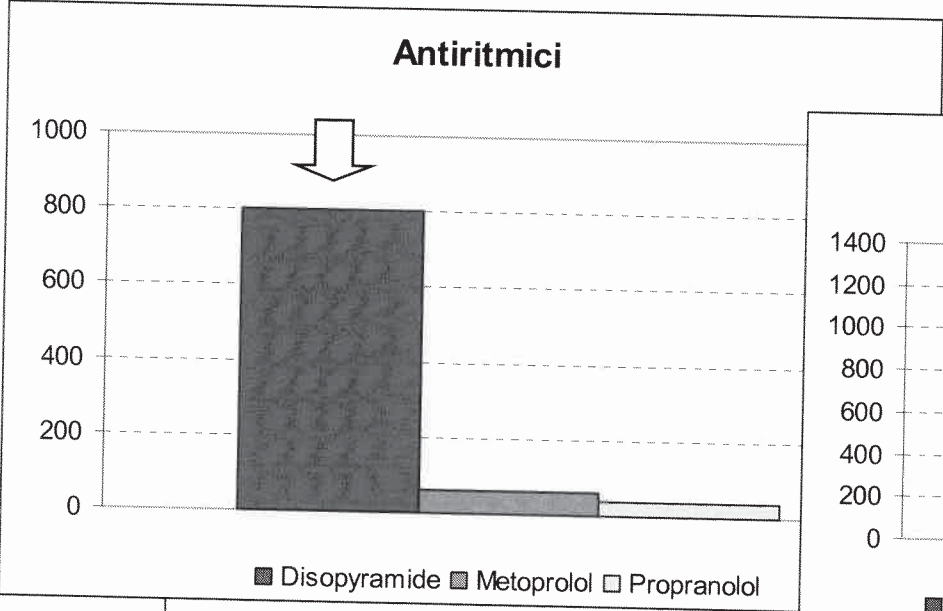
ANALISI DEL COMPORTAMENTO DI 29 FARMACI, SCELTI IN BASE ALLA LORO RILEVANZA IN TERMINI AMBIENTALI E DI CONSUMO.



*Concentrazioni
iniziali (ng/l)
relative ai
ventinove farmaci
oggetto di studio*

Fonte: I.Kim, H.Tanaka; Reserch Center for Environmental Quality Management, Kyoto University

OGGETTO DI STUDIO (2/2)



Concentrazioni iniziali (ng/l)

2 GRADO DI EFFICIENZA DEI TRATTAMENTI DI DEPURAZIONE

TRATTAMENTI di DEPURAZIONE			
RADIAZIONE UV	CLORAZIONE	OZONIZZAZIONE	CH ₃ COOH



Vantaggi	Svantaggi
<ul style="list-style-type: none"> a. Ingombro minimo b. Cinetica di disinfezione veloce c. "Assenza" DBP tossici nel caso di semplice disinfezione. d. Costi contenuti 	<ul style="list-style-type: none"> a. Efficienza dipendente da caratteristiche reflui (torbidità) b. Fotoriattivazione c. Riparazione al buio d. Mancanza di standardizzazione per la scelta della dose UV

CARATTERISTICHE DEL SISTEMA DI RIFERIMENTO

REATTORE CILINDRICO CON
FLUSSO A PISTONE (PFR)

LAMPADA UV A VAPORI DI
MERCURIO A MEDIA
PRESSIONE ($\lambda=254$ nm)

- Diametro (d) : 0,251 m
- Raggio (r): 0,125 m
- Lunghezza (l) : 0,745 m
- Volume (V_R) : 0,0368 m³

- Potenza : 4600 W
- Efficienza : 23%
- Diametro (d) : 0,1 m
- Raggio (r): 0,05 m
- Lunghezza (l) : 0,645 m
- Volume (V_L) : 0,005 m³

$$V_{\text{tot}} = V_R - V_L = 0,0318 \text{ m}^3$$

STEP 1: CALCOLO RENDIMENTI QUANTICI (1/2)

Perché una reazione fotochimica avvenga, si deve avere:

$$\phi \text{ [mol/Einst] } = \frac{\text{NUMERO DI MOLECOLE DECOMPOSTE}}{\text{NUMERO DI FOTONI ASSORBITI}} \neq 0$$

La legge cinetica che descrive il fenomeno di degradazione fotochimica è:

$$-\frac{d}{dt}[A] = \frac{\phi}{V} I_{\text{ass}}$$

$$I_{\text{ass}} = I_0 - I_1$$

Dalla legge di Lambert-Beer si ha:

$$I_1 = I_0 \cdot e^{(-2,3 \cdot \epsilon \cdot c \cdot l)}$$

$$-\frac{d}{dt}[A] = \frac{\phi}{V} I_0 [1 - \exp(-2,3 \cdot l \cdot \sum c_i \epsilon_i)] \cdot \frac{\epsilon_i [A]}{\sum c_i \epsilon_i}$$

Cinetica di pseudo-primo ordine:

$$-\frac{d}{dt}[A] \approx \frac{\phi}{V} I_0 \cdot 2,3 \cdot l \cdot \sum c_i \epsilon_i \frac{\epsilon_i [A]}{\sum c_i \epsilon_i} = (K) [A]$$

STEP 1: CALCOLO RENDIMENTI QUANTICI (2/2)

La costante cinetica K_i relativa all'iesimo composto, nell'ipotesi in cui solo la sostanza di interesse sia presente e assorba la radiazione, è data da:

$$K_i = \phi_i \cdot 2,3 \cdot \varepsilon_i \cdot \frac{I_0 \cdot l}{V}$$

Conoscendo i valori sperimentali, ricavati nelle medesime condizioni per ogni farmaco, di:

COSTANTI CINETICHE K_i	COEFFICIENTI DI ESTINZIONE MOLARE ε_i	RENDIMENTO QUANTICO DEL KETROPROFEN
--------------------------	---	-------------------------------------

Fonte: I.Kim, H.Tanaka; Reserch Center for Environmental Quality Management, Kyoto University

$$\phi_2 = \frac{K_2 \cdot \phi_1 \cdot \varepsilon_1}{K_1 \cdot \varepsilon_2}$$

STEP 1: CALCOLO RENDIMENTI QUANTICI (2/2)

La costante cinetica K_i relativa all'iesimo composto, nell'ipotesi in cui solo la sostanza di interesse sia presente e assorba la radiazione, è data da:

$$K_i = \phi_i \cdot 2,3 \cdot \epsilon_i$$

Conoscendo i valori sperimentali delle costanti cinetiche K_i e i coefficienti molarari ϵ_i per ogni farmaco, di:

COSTANTI CINETICHE K_i	COEFFICIENTI MOLARE ϵ_i

Fonte: I.Kim, H.Tanaka; Reserch Center for E University

FARMACI	$K_{UVLamp}(1/s)$	$\epsilon(M^{-1}cm^{-1})$	$\Phi(mol/Einstein)$
Ketoprofen	2,40E-02	15,155	2,36E-01
Diclofenac	8,40E-03	3465	3,62E-04
Sulfamethoxazole	3,60E-03	7345	7,32E-05
Sulfamonomethoxine	3,50E-03	9558	5,47E-05
Antipyrine	3,20E-03	6626	7,21E-05
Isopropylantipyrine	2,30E-03	7255	4,73E-05
Fenoprofen	2,30E-03	800	4,29E-04
Disopyramide	2,20E-03	3055	1,07E-04
Oxytetracycline	1,60E-03	19,799	1,21E-02
Chlorotetracycline	1,50E-03	18,868	1,19E-02
Sulfadimethoxine	1,40E-03	14,399	1,45E-02
Ifenprodil	1,00E-03	391	3,82E-04
Tetracycline	8,60E-04	4108	3,13E-05
Sulfadimazine	8,10E-04	9519	1,27E-05
Clenbuterol	7,10E-04	7484	1,42E-05
Ceftiofur	6,60E-03	14,66	6,72E-02
Naproxen	5,20E-04	3961	1,96E-05
Indomethacin	5,10E-04	14,848	5,13E-03
Propranolol	4,60E-04	856	8,02E-05
Acetaminophen	3,90E-04	4218	1,38E-05
Crotamiton	3,10E-04	4777	9,69E-06
Metoprolol	2,30E-04	235	1,46E-04
Carbamazepine	2,00E-04	6072	4,92E-06
Mefenamic acid	1,90E-04	4633	6,12E-06
2-QCA	1,20E-04	3623	4,94E-06
DEET	9,20E-05	1205	1,14E-05
Ethenzamide	9,50E-05	743	1,91E-05
Cyclophosphamide	8,30E-05	9	1,38E-03
Theophylline	6,00E-05	12,889	6,95E-04

$$\phi_2 = \frac{K_2}{K_1}$$

STEP 2: ANDAMENTO DELLA CONCENTRAZIONE DEI FARMACI ALL'INTERNO DEL REATTORE (1/3)

MODELLO:

- Bilancio di materia su un elemento infinitesimo del reattore di volume dV :

1. $Q \cdot dc = -r \cdot dV$

$dV: Sdz$

$$r = \frac{\phi}{V} I_0 [1 - \exp(-2,3 \cdot l \cdot \sum c_i \epsilon_i)] \cdot \frac{\epsilon_i [A]}{\sum c_i \epsilon_i}$$

- Variazione della concentrazione al variare della lunghezza del reattore:

2. $\frac{dc}{dz} = \frac{\phi}{V \cdot Q} I_0 [1 - \exp(-2,3 \cdot L \cdot 0,097)] \cdot \frac{\epsilon_i [A]}{0,097} \cdot S$

$$I_0 = \frac{4600 \cdot 0,23}{4,71 \cdot 10^5} = 2,25 \cdot 10^{-3} \frac{Einst}{s}$$

Assorbanza relativa al cammino ottico pari ad un centimetro

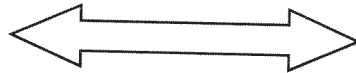
STEP 2: ANDAMENTO DELLA CONCENTRAZIONE DEI FARMACI ALL'INTRENO DEL REATTORE (2/3)

- Tempo di permanenza all'interno del reattore:

$$\tau = \frac{V}{Q}$$

- Al fine di valutare τ consideriamo un'altra relazione caratteristica della sterilizzazione:

$$F = \dot{F} \cdot \tau$$



$$D = C \cdot t$$

- Utilizzando il valore di Fluence più efficace e il valore di Fluence rate relativo alla lampada e al reattore di riferimento:

$$F = 160 \left[\frac{mJ}{cm^2} \right]$$

$$\dot{F} = 44,9 \frac{mJ}{cm^2 s}$$

$$\tau = \frac{F}{\dot{F}}$$

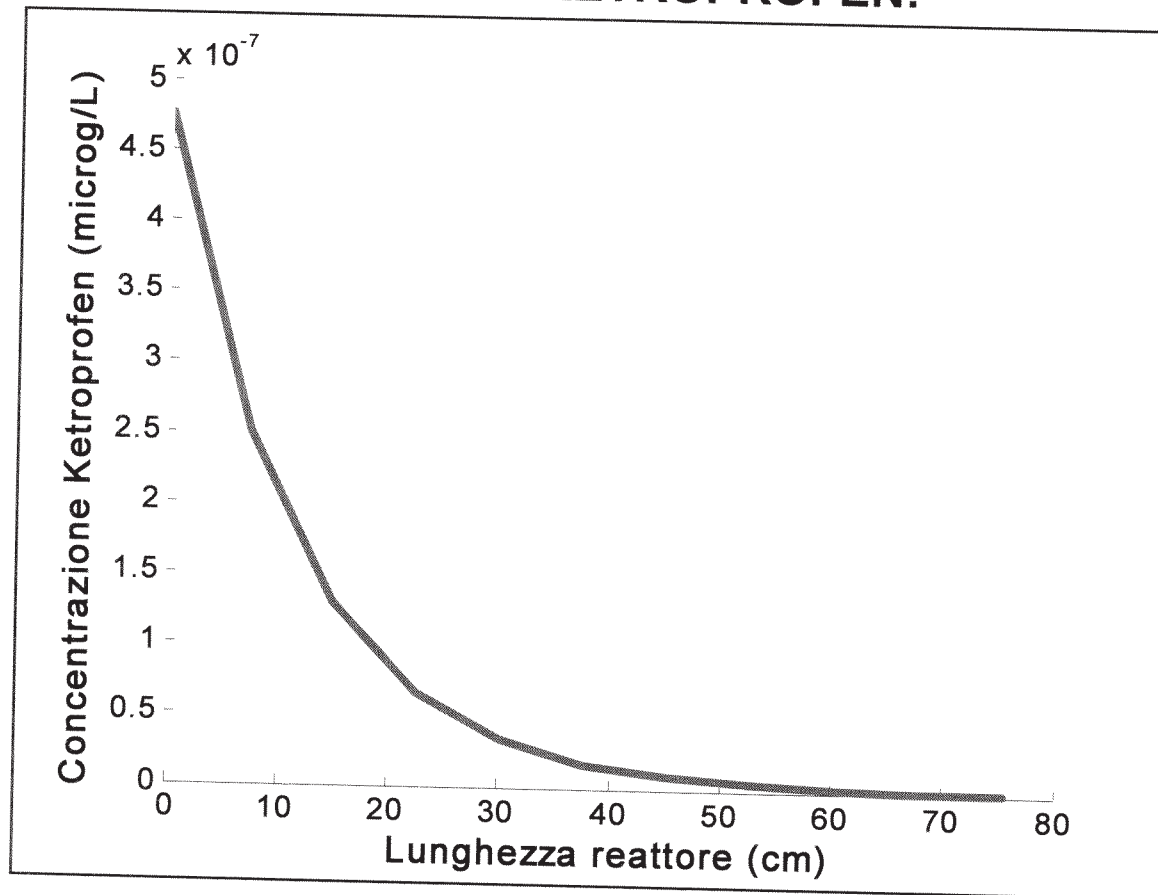


$$\tau = \frac{160}{44,7} = 3,565 s$$

STEP 2°: ANDAMENTO DELLA CONCENTRAZIONE DEI FARMACI ALL'INTERNO DEL REATTORE (3/3)

L'equazione differenziale (2) è stata risolta, per ogni farmaco, mediante l'utilizzo del software di calcolo Matlab.

IL CASO DEL KETROPROFEN:



Basso coefficiente di estinzione molare:

$$\varepsilon = 15,155 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$$

Alto rendimento quantico:

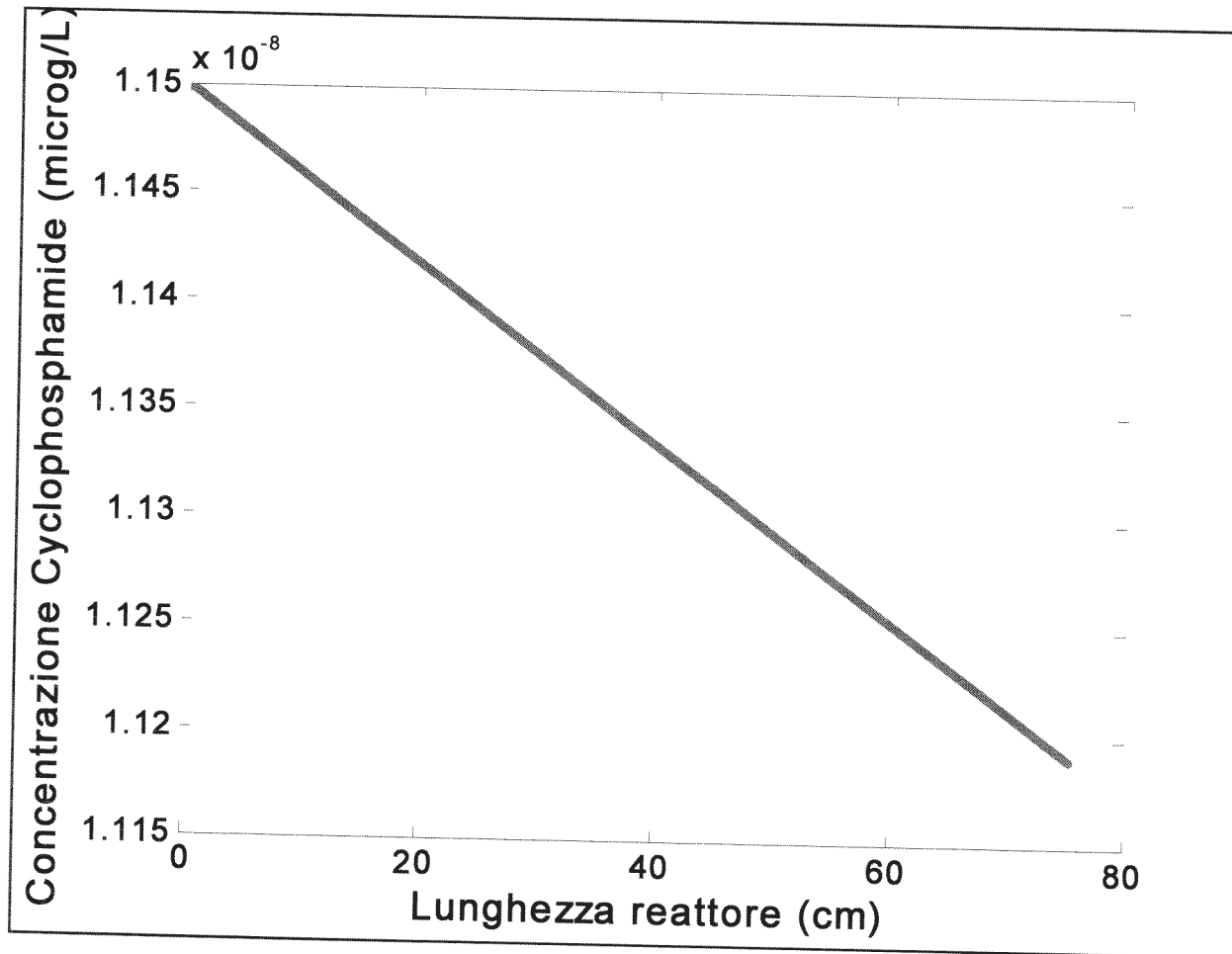
$$\Phi = 0,236 \text{ mol/Einstein}$$

% Abbattimento:

99,87%

STEP 2°: ANDAMENTO DELLA CONCENTRAZIONE DEI FARMACI ALL'INTERNO DEL REATTORE (3/3)

IL CASO DEL CYCLOPHOSPHAMIDE:



Basso coefficiente di estinzione molare:

$$\varepsilon = 9 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$$

Basso rendimento quantico:

$$\Phi = 1,38 \cdot 10^{-3} \text{ mol/Einst}$$

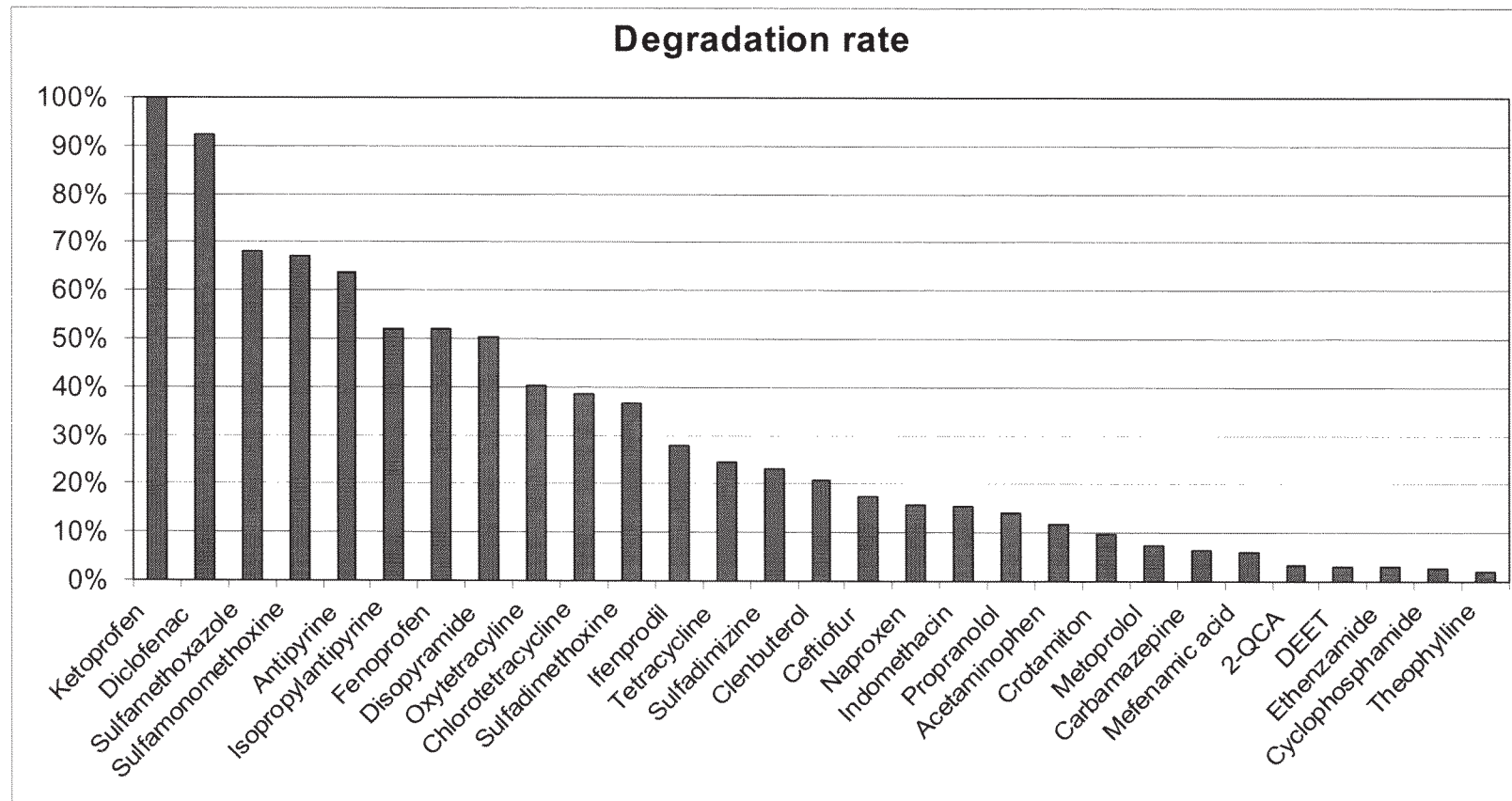
% Abbattimento:

2,61%

RISULTATI

Note le concentrazioni dei farmaci al termine del trattamento UV, è stato valutato il grado di efficienza del trattamento in esame, stimando le percentuali di abbattimento delle concentrazioni dei farmaci:

$$\% \text{ Abbattimento} = \frac{N_0 - N_f}{N_0}$$



CONCLUSIONI

- L'efficacia del processo di sterilizzazione mediante soli UV è limitata ai soli inquinanti con elevati coefficienti di assorbimento molare e/o di rendimento quantico.



- La scelta di utilizzare la sola radiazione UV non garantisce il raggiungimento di un'adeguata sterilizzazione in presenza di queste categorie di microinquinanti. Risultati migliori si possono ottenere associando alla radiazione UV l'impiego di altre sostanze ossidanti.

- I DPB (Disinfection By Products), che si formano in seguito all'utilizzo di radiazione ultravioletta, possono derivare direttamente dai processi fotochimici o, indirettamente, da reazioni degli UV con prodotti di tali processi.