

XIV corso di Tecnologia per Tecnici Cartari
edizione 2006/2007

Il controllo microbico nelle acque di processo

di Biasion Milo

Scuola Interregionale di Tecnologia per Tecnici Cartari

Il corso è realizzato grazie al contributo di:

 **BANCA POPOLARE
DI VERONA**

 **GRUPPO BANCO POPOLARE
DI VERONA E NOVARA**



Camera di Commercio, Industria,
Artigianato e Agricoltura di Verona.



INDICE

Introduzione

1. Le contaminazioni microbiche nel processo di fabbricazione della carta

- 1.1. Dove avviene l'attacco microbico
- 1.2. Le caratteristiche e le tipologie di microrganismi nel ciclo produttivo
- 1.3. Le analisi per la determinazione qualitativa e quantitativa dei microrganismi nel ciclo produttivo

2. L'importanza dei prodotti per il controllo microbico

- 2.1. Tipologie di prodotti per il controllo microbico
- 2.2. Biocidi ossidanti
- 2.3. Biocidi non ossidanti

3. Il beneficio derivante dall'uso di biocidi

- 3.1. Riduzione della flora microbica nel ciclo produttivo
- 3.2. Aumento della resa di produzione

4. Impatto ambientale

5. Conclusioni

6. Bibliografia

INTRODUZIONE

Nel processo di fabbricazione della carta, a conseguenza dell'utilizzo di acqua come vettore principale, si è sempre riscontrata la presenza di microrganismi, in concentrazione però così limitata da non arrecare particolari problemi, tanto che non se ne vedeva la presenza e venivano facilmente e ben presto scaricati.

Progressivamente è stata rivolta una grande attenzione alla razionalizzazione dei consumi dell'acqua con un notevole sviluppo del riciclo delle acque di processo (la cosiddetta "**chiusura dei cicli**"), reso possibile dal miglioramento tecnologico degli impianti e dalla introduzione di nuovi prodotti di supporto; ne è conseguita una sensibile riduzione nei consumi d' acqua ottenendo i seguenti vantaggi:

- riduzione strutturale dell'impianto per il trattamento dell'acqua con conseguente riduzione di volume dell'acqua di processo;
- riduzione della perdita di fibre e cariche;
- riduzione dei costi per l'acquisto dell'acqua nonché per il suo trattamento;
- notevole risparmio energetico in virtù delle minori dimensioni delle apparecchiature e delle minori energie necessarie per i trasporti di massa;
- notevole riduzione delle acque reflue di scarico.

La "**chiusura dei cicli**" ha quindi ridotto il consumo specifico di acqua, migliorando la gestione della risorsa "acqua" in cartiera e portando benefici anche dal punto di vista economico e ambientale.

I biocidi diventano essenziali nelle cartiere che "**chiudono i cicli**", dove i microrganismi rimangono in circolo per ore, riuscendo a riprodursi in maniera esponenziale tanto da creare grossi problemi soprattutto a scapito della produttività.

Successivamente vedremo in quale modo i microrganismi che interessano la cartiera svolgono il loro ciclo vitale a scapito del prodotto finito.

Lo scopo della mia ricerca è quindi di illustrare l'importanza dei biocidi descrivendone il funzionamento e l'impiego all'interno dell'impianto, facendo apprezzare un miglioramento sia produttivo sia qualitativo del prodotto finito.

1. LE CONTAMINAZIONI MICROBICHE NEL PROCESSO DI FABBRICAZIONE DELLA CARTA

1.1. DOVE AVVIENE L'ATTACCO MICROBICO

La proliferazione microbica può avvenire dovunque ci siano le condizioni ottimali per le fasi vitali dei microrganismi.

Per prima cosa deve esserci del nutrimento, quindi già in presenza di acqua non sterile o non trattata con l'apposito biocida ci sarà proliferazione.



Considerando quindi l'acqua come vettore principale di contaminazione microbica, si potranno sviluppare delle colonie di microbi ad esempio nel sotto tela, dove aumenta la presenza di sostanze nutritive come resine e amidi non ritenuti. Se ne troveranno anche nel circuito dell'amido, dove la presenza di questo nutriente darà luogo ad una proliferazione massiccia, e sulle paste che per troppo

tempo sono rimaste in ambiente umido, dalle quali si potranno formare muffe e funghi. Avendo come riferimento tutti questi fattori di contaminazione possiamo supporre che in tutto il nostro circuito, partendo dalla preparazione degli impasti e fino al depuratore, ci sia la presenza di diverse famiglie di microrganismi.

In un complesso impianto industriale come può essere quello di una cartiera i punti di attacco sono quindi molteplici; possiamo però considerare relativamente “non contaminabili” le parti di impianto che presentano:

- elevata pressione
- grande velocità di flusso
- grande turbolenza
- temperature estreme (molto alte o molto basse)
- pH estremi (molto acidi o molto basici)

È comunque necessario tenere in considerazione che alcuni microrganismi sono capaci di riprodursi in condizioni estreme, e che esistono delle forme microbiche latenti come le spore. Una caratteristica fondamentale che differenzia i microrganismi è data dal loro “stile di vita”.

Fondamentalmente si differenziano in:

- PLANCTONICI, che troviamo liberi, che nuotano e galleggiano nell'acqua;
- SESSILI, che tendono formare colonie ancorate alle superfici e tenute insieme da una sostanza gelatinosa chiamata LIMO.

1.2. LE CARATTERISTICHE E LE TIPOLOGIE DI MICRORGANISMI NEL CICLO PRODUTTIVO

Nel paragrafo precedente abbiamo visto che i possibili punti di contaminazione microbica sono di diversa tipologia; di conseguenza troveremo anche diverse tipologie di microrganismi.

Quando si parla di microrganismi normalmente si intendono quelli facenti parte del gruppo dei **MESOFILI**. Essi in effetti svolgono le proprie funzioni vitali in ambiente “normale” ossia a pH neutro e temperatura compresa tra i 20-40°C.

Ne esistono però altre specie che resistono a condizioni di temperatura estreme, da glaciale (**PSICROFILI**) fino all’ebollizione (**TERMOFILI**).

Considerando il pH invece, possiamo trovare microrganismi resistenti in ambiente estremamente basico (**BASOFILI**) oppure resistenti in ambiente estremamente acido (**ACIDOFILI**).

I più comunemente conosciuti sono:

- Batteri:	si dividono in	- Unicellulari	0.1-20 micron
		- Filamentosi	20-200 micron
- Funghi:	si dividono in	- Muffe	50-300 micron
		- Lieviti	50-80 micron
- Alghe:	si dividono in	- Giallo-brune	
		- Blù	
		- Rosse	20-200 micron
		- Verdi	
- Protozoi:	sono:	- Unicellulari	30-600 micron

Purtroppo per noi tutti i microrganismi hanno un ciclo di vita molto breve e di conseguenza anche una veloce riproduzione. Considerando il tempo di permanenza nel circuito di fabbricazione, ***per un microrganismo che entra nel ciclo di cartiera, è suo nipote che esce attraverso le acque di scarico.***

I batteri in particolare hanno un ciclo di riproduzione molto veloce; se seminati in brodo di coltura a batch hanno un andamento vitale come nel grafico in figura 8.

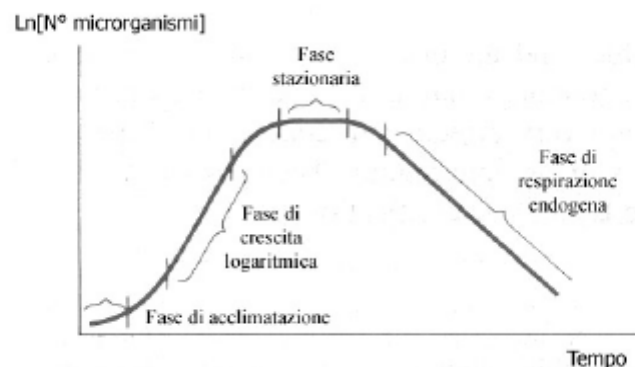


Figura 8. Andamento della crescita batterica in batch. (fonte: Metcalf & Eddy Wastewater engineering – Mc Graw Hill)

La **fase di acclimatazione** è caratterizzata da crescita praticamente nulla; la durata di questa fase dipende dal tipo di substrato e dal tipo di biomassa.

La **fase di crescita logaritmica** è caratterizzata da velocità di crescita indipendente dalla concentrazione di substrato, che è ancora in eccesso rispetto al fabbisogno della biomassa.

Durante la **fase stazionaria** il numero di microrganismi si mantiene costante nel tempo. Tale fenomeno può avere due diverse spiegazioni:

- esaurimento del substrato necessario per la crescita;
- equilibrio tra crescita e scomparsa dei microrganismi (il bilancio netto fra crescita e scomparsa è nullo).

Durante la **fase di respirazione endogena** il numero di microrganismi si riduce a causa della carenza di cibo e quindi dell'auto-ossidazione del protoplasma cellulare; in questa fase i microrganismi possono utilizzare come cibo anche le sostanze che fuoriescono dalle cellule morte per **lisi cellulare**.

Oltre alla riproduzione e al ciclo vitale dobbiamo tenere in considerazione anche il tipo di respirazione per capire a quale livello bisogna agire.

In particolare i batteri si dividono in:

- **aerobi**, cioè aventi bisogno di ossigeno per espletare le funzioni vitali; conservano un metabolismo **ossidativo**.
- **anaerobi**, cioè aventi bisogno di carenza di ossigeno per espletare le funzioni vitali; conservano un metabolismo **fermentativo**.
- **facoltativi**, cioè aventi metabolismo **ossidativo/fermentativo**.

Le forme batteriche aerobiche sono strettamente legate alle forme anaerobiche e viceversa, ciascuno formandosi alla morte dell'altro e trovando nutrimento dagli scarti del concorrente.

I facoltativi invece riescono a sopravvivere in entrambe le condizioni, proliferando maggiormente nella condizione a loro più congeniale.

Le figure qui di seguito mostrano alcuni esempi di comuni forme batteriche:



A

Nella figura **A** vediamo dei batteri con classica forma cellulare allungata



B

Nella figura **B** invece si vede la forma allungata dei batteri filamentosi, tendenti a formare colonie anch'esse di forma allungata di tipo stallagmitico.



C

Nella figura **C** vediamo la forma allungata della Salmonella Typhosa.



D

Nella figura **D** vediamo l'Escherichia Coli, non particolarmente dannoso per il ciclo di cartiera.

I microrganismi rappresentati nelle figure C e D contribuiscono solo in minima parte alla formazione di colonie dannose per la produttività della macchina continua, ma creano problemi nelle cartiere che producono carte ad uso alimentare, nelle quali la loro presenza indica contaminazioni fecali nel caso di Escherichia Coli o addirittura patogene nel caso di Salmonella. Questi batteri vanno quindi assolutamente eliminati.

La maggior parte delle forme microbiche che si possono trovare nel ciclo di fabbricazione sono di tipo batterico, di conseguenza si tenderà ad adoperare un biocida adattato prevalentemente ad agire su queste forme dannose con dei meccanismi interferenti alle loro esigenze vitali.

Questo genere di batteri sono microrganismi unicellulari detti “protisti inferiori” e le loro caratteristiche principali sono:

- nucleo che appare come un corpo semplice e omogeneo, costituito da un unico cromosoma nudo sprovvisto di membrana nucleare che lo separi dal citoplasma.
- presenza di membrane interne che isolano i sistemi enzimatici, respiratori e fotosintetici; i sistemi respiratori batterici sono quindi situati per la maggior parte nella membrana citoplasmatica periferica.
- presenza di una parete cellulare più complessa delle cellule animali, con una struttura comprendente come maggior costituente un mucopeptide che rende il battere resistente a diverse condizioni ambientali.

Anche i funghi (muffe e lieviti) possono intaccare il processo produttivo; anche se presenti in quantità ridotta, questi microrganismi possono dar luogo ad una contaminazione in grado di danneggiare la produttività. Sono definiti “protisti superiori”, sono ubiquitari (suolo, aria, acqua) e la loro crescita è favorita da ambiente umido e pH acido. La loro struttura cellulare è eucariotica, con un nucleo provvisto di membrana e un citoplasma organizzato come quello delle cellule animali. Dal punto di vista metabolico sono chemiosintetici: ricavano energia dall'ossidazione di composti chimici e sono privi di clorofilla e di altri pigmenti capaci di utilizzare l'energia solare.



Questa immagine rappresenta dei lieviti unicellulari per lo più innocui ma, formando biofilm, danno seguito a dei distacchi e conseguentemente a macchie o a rotture.



Anche le alghe sono delle forme microbiche; si formano normalmente in quantità esigua, a meno che la cartiera non si serva di acqua fresca di lago o di fiume senza effettuare trattamenti adeguati.

Un'altra grande forma di resistenza microbica è determinata dalle spore, il cui processo di trasformazione non comporta una moltiplicazione, in quanto ogni cellula

forma solo una spora e nella successiva germinazione ciascuna spora produce un'unica forma vegetativa.

La spora quindi è composta dal citoplasma e da materiale nucleare proveniente dalla propria forma vegetativa, racchiuso da una corteccia che a sua volta è racchiusa da alcuni mantelli di proteine complesse che, avendo una struttura particolare, proteggono la spora dalle condizioni esterne. Queste forme riescono a rimanere in vita per diversi anni in condizioni estreme, anche se disidratate.

Altre specie batteriche particolarmente pericolose in cartiera sono quelle che producono limo gelatinoso, composto soprattutto da polisaccaridi, i quali non servono solo ad intrappolare altri materiali che si aggiungono alla massa del deposito, ma a fornire nutrimento per altri microrganismi e anche a proteggerli dall'azione degli agenti chimico-fisici.

Esistono poi dei microrganismi che formano il "limo rosa" o altrimenti colorato, generato da pigmenti secreti da loro stessi; questo limo va ad incrementare lo sporco che si deposita nelle macchine, ma soprattutto può causare alterazioni del colore o del grado di bianco della carta.

1.3. LE ANALISI PER LA DETERMINAZIONE QUALITATIVA E QUANTITATIVA DEI MICRORGANISMI NEL CICLO PRODUTTIVO

Per avere una chiara e concreta risposta biocida si deve avere un'idea precisa della proliferazione che avviene nel ciclo di produzione.

Innanzitutto bisogna dare uno sguardo allo schema dell'impianto, per determinare i possibili punti di deposito del biofilm.

Come già specificato, in questa fase si tende ad escludere le parti di impianto che presentano condizioni estreme, dove la proliferazione microbica è difficilmente attuabile.

Si effettuano quindi dei prelievi nei punti più probabilmente intaccabili, andando a determinare, servendosi di terreni di coltura appropriati, di che tipologia e in quale quantità la contaminazione è presente sulla linea di produzione.

La scelta del terreno di coltura varia in funzione degli indizi che ci fornisce l'esame visivo del campione prelevato; per identificare le popolazioni si fanno crescere i microrganismi in condizioni definite, coltivandoli su terreni di coltura specifici che contengono tutti i nutrienti a loro necessari, dosati nelle quantità appropriate.

Una metodologia più rapida per la determinazione quantitativa (ma non qualitativa) dell'attività microbica è la tecnica di bioluminescenza "Bio Lime": la quantità di luce

misurata dall' apposito strumento è proporzionale al numero di microrganismi presenti nel campione.

Il microscopio rimane tuttavia il mezzo di identificazione più importante; infatti soltanto grazie ad esso è possibile identificare molte di quelle specie che non sono in grado di crescere su normali terreni di coltura (alghe, protozoi, alcuni gruppi filamentosi).

Supponendo che nel campione sia presente una specie ben precisa di microrganismo, riconoscibile ad occhio nudo dalle colonie prodotte, si allestiranno terreni di coltura atti a facilitare l'isolamento di quella specifica specie.

In via generale, si devono far crescere tutte le forme batteriche presenti in un campione, servendosi di terreni di coltura di tipo generico.

Per separare le varie specie si passa all'utilizzo di terreni selettivi la cui funzione è di ostacolare lo sviluppo di alcune specie microbiche e aumentare le probabilità di accrescimento di altre.

Per ultimo viene utilizzato il terreno di identificazione, nel quale sono contenuti rivelatori di attività biochimiche caratteristiche di ciascuna specie batterica.

Nel caso in cui ci sia un'eziologia batterica casuale conviene seminare il campione in una serie di terreni universali (agar nutritivo, GYCA, KB) tali da avere la possibilità di isolare la più vasta gamma di fitopatogeni.

Per isolare un microrganismo, conoscendone le caratteristiche vitali, si dovranno scegliere per la preparazione del terreno la concentrazione e la tipologia di zuccheri, sali, proteine e pH.

Seguono alcuni esempi di preparazione di terreni universali:

AN (Agar nutritivo)

Estratto di carne	1,0 g	Cloruro di sodio	5,0 g
Peptone	5,0 g	Estratto di lievito	2,0 g
Agar tecnico	15,0 g		pH 7,2 - 7,4

Mentre per il KB:

KB (substrato B di King *et al.*)

Peptone	20,0 g
Glicerolo	10,0 ml
K ₂ HPO ₄	1,5 g
MgSO ₄ -7H ₂ O	1,5 g
Agar tecnico	15,0 g
Acqua distillata	1 L
Aggiustare il pH a 7.2	

L'allestimento dei terreni colturali secondo formule e modalità rigorosamente definite è di primaria importanza per assicurare la ripetibilità e la comparabilità dei risultati ottenuti. A questo scopo è consigliabile utilizzare i terreni forniti in forma disidratata, in polvere o in granuli, disponibili in commercio. Essi sono meno soggetti a modificazioni nella composizione rispetto a quelle che possono verificarsi quando si vengono a pesare i singoli ingredienti. In più, oltre a fornire una maggiore uniformità nella composizione, vengono anche ridotti significativamente i tempi ed i costi di preparazione.

In generale, vengono utilizzati terreni a formulazione completa. In alcuni casi, tuttavia, vengono forniti terreni-base da integrare al momento della preparazione con l'aggiunta dei componenti mancanti (antibiotici, alcoli, ecc.).

In ogni caso la preparazione di ciascun terreno deve essere effettuata secondo specifiche indicazioni.

Recentemente si sta diffondendo anche l'uso di terreni già pronti (in piastre o tubi) e di substrati (in fiale) a cui aggiungere direttamente il campione da analizzare. In alcuni casi si tratta di terreni non riproducibili in laboratorio per la presenza di componenti specifici (es. cromogeni) non distribuiti in commercio.

I terreni forniti sotto forma disidratata rimangono stabili per tempi definiti. Alcuni componenti possono alterarsi, modificando così le caratteristiche del terreno stesso. È necessario evitare che vengano conservati in ambienti umidi, in quanto igroscopici. Anche l'imperfetta chiusura del contenitore può comportare una modifica del tenore di umidità.

Un terreno in polvere, lasciato a lungo in ambiente umido, diventa compatto o, in alcuni casi, assume una consistenza viscosa e una diversa colorazione. In ogni caso, il terreno può fornire risultati modificati in funzione delle alterazioni biochimiche subite. Pertanto la fornitura del laboratorio di terreni disidratati dovrebbe essere rinnovata ogni anno ed in ogni caso è consigliabile rifornirsi di limitate quantità di terreno.

I terreni disidratati sono ricostituiti aggiungendo ad un quantitativo specifico di polvere uno specifico volume di acqua distillata, esente da tracce di metalli e di sostanze batteriostatiche o battericide e comunque prive di sostanze in grado di inibire la crescita di microrganismi nelle condizioni di prova.

Il terreno viene sciolto agitandolo e portandolo a completa soluzione.

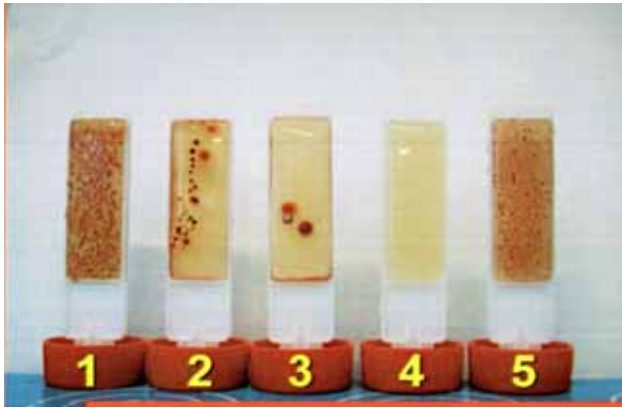
In alcuni casi, si può verificare l'evenienza di preparare terreni di coltura a partire dai singoli componenti. In questo caso è necessario che questi siano di buona qualità e che i terreni allestiti diano risultati analoghi a quelli ottenibili con i terreni disidratati di riferimento. Tutte le sostanze impiegate, inclusi gli zuccheri e i coloranti, dovranno

possedere i necessari requisiti di qualità e di purezza che dovranno essere valutati possibilmente in prove preliminari.

I terreni preparati possono essere conservati in beuta, tubi e piastre di Petri, in un luogo al riparo dalla luce diretta e refrigerati o a temperatura ambiente. In ogni caso, lunghi tempi di conservazione possono alterare le caratteristiche del terreno e favorirne la contaminazione.

Si consiglia, per controllare l'affidabilità e la conformità alle specifiche richieste di effettuare i seguenti controlli:

- Controllo del pH prima della sterilizzazione: confrontare il valore misurato mediante pH-metro tarato con quello dichiarato in etichetta; se lo scostamento è superiore a quello ammesso modificare il pH mediante aggiunte di NaOH o HCl 0,1 N. Controllo da effettuare ad ogni preparazione del terreno.
- Controllo della sterilità: porre ad incubare una piastra o un tubo contenenti il terreno da testare, secondo le modalità previste dal metodo analitico, e verificare la completa assenza di crescita batterica e fungina. In caso contrario scartare tutto il lotto preparato e controllare le procedure di sterilizzazione e preparazione. Controllo da effettuare ad ogni preparazione del terreno.
- Controllo della fertilità del terreno, cioè della sua idoneità alla crescita del microrganismo: strisciare sulla superficie del terreno solido o inoculare nel brodo un'ansata di una brodocoltura allestita con un ceppo puro certificato di riferimento. Incubare con le modalità previste dal metodo analitico e verificare la crescita di colonie con le caratteristiche morfologiche tipiche. Ogni laboratorio dovrà stabilire la frequenza di esecuzione di questo controllo.
- Controllo della selettività del terreno da testare mediante l'inibizione di crescita di un microrganismo opportunamente scelto: strisciare sul terreno solido o inoculare nel brodo un'ansata di brodocoltura allestita a partire da un ceppo puro certificato la cui crescita dovrebbe essere inibita nel substrato in esame; incubare con le stesse modalità indicate dal metodo analitico e verificare l'assenza di crescita di colonie. Seminando quindi il campione, diluito a concentrazione nota, nel terreno appropriato si otterrà un valore numerico, se si parla di numero di colonie, oppure visivo se si deve quantificare una variazione di colore o di formazione di gas, sempre aventi campioni di riferimento.



In questa immagine vediamo come cambia il numero di colonie in relazione alla concentrazione del campione esaminato riuscendo quindi a determinare la concentrazione microbica totale nel sito di prelievo.



In questa immagine notiamo che la concentrazione di microrganismi è direttamente proporzionale all'intensità dell'annerimento del terreno contenuto nella provetta numerabile al confronto con una scala cromatica di riferimento.

2. L'IMPORTANZA DEI PRODOTTI PER IL CONTROLLO MICROBICO

2.1. TIPOLOGIE DI PRODOTTI PER IL CONTROLLO MICROBICO

Le tipologie di prodotto per il controllo microbico sono molteplici e diversamente classificate, partendo dalle classificazioni chimiche fino a quelle aziendali (nome commerciale).

Si tratta per lo più di prodotti chimici di sintesi e in alcuni casi ancora di origine naturale; in ogni caso la loro funzione principale è quella di impedire o di controllare la contaminazione microbica con svariate metodiche atte a mantenere il controllo microbico per tutto il tempo che serve per produrre un determinato lotto, senza interruzioni fino alla fermata successiva.

L'azione biocida primaria è determinata dalla pulizia di tele, feltri e di tutto il ciclo di produzione; quanto più tale pulizia sarà accurata, tanto più a lungo si riuscirà a godere dei suoi benefici.

Molto importanti sono i lavaggi chimici in continuo che consentono di asportare le formazioni di eventuali depositi.

Ma la resa maggiore è data dall'inserimento di veri e propri biocidi; se all'interno della cartiera se ne utilizzeranno di diverse tipologie, la loro azione sarà differenziata in modo da amplificare la resa.

Essendo i biocidi composti chimici tossici per i microrganismi presenti, sono solitamente alimentati al sistema per avere una riduzione efficace e rapida della popolazione dalla quale i microrganismi non possono facilmente riprendersi.

Esistono vari tipi diversi di pesticidi, alcuni dei quali hanno una vasta gamma di effetti su molti tipi diversi di batteri.

In generale questi prodotti si differenziano in:

- BIOCIDI OSSIDANTI
- BIOCIDI NON OSSIDANTI

2.2. BIOCIDI OSSIDANTI

In questa categoria di biocidi troviamo dei chimici, che per la loro forte tendenza a ridursi, ossidano con notevole intensità e velocità tutti i composti organici che trovano nel loro raggio d'azione.

Data la “voracità” di questi biocidi, la loro funzione si esaurisce in breve tempo diventando quindi, dopo essersi ridotti, dei composti stabili che non creano nessun problema nel ciclo delle acque. L’azione biocida dei composti ossidanti va a bloccare la sintesi delle proteine, attacca la parete cellulare e inibisce l’attività enzimatica del microrganismo uccidendolo. Questo avviene indistintamente per tutti i microrganismi senza distinzioni tra le specie.

Anche se l’efficacia di questi ossidanti è molto alta si deve monitorare con molta precisione il dosaggio dei reagenti cercando di evitare la formazione di sottoprodotti indesiderati che potrebbero causare problemi o danneggiamenti alle strutture.

Se si riesce a bilanciare la reazione, ottenendo un’efficienza alta e di conseguenza una bassa o inesistente produzione di sottoprodotti, questo meccanismo può diventare un’arma efficace ed economica contro la proliferazione microbica.

Sul mercato possiamo trovare molte tipologie di biocidi ossidanti, aventi lo stesso comportamento in fase di ossidazione ma con “voracità” diverse che variano in base all’elettronegatività e al grado di ossidazione del composto stesso.

Ogni azienda adotta il composto che per le caratteristiche o per il costo soddisfa maggiormente le sue esigenze.

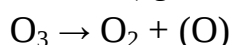
I prodotti ossidanti più diffusi in commercio sono:

- CLORO GAS
- BIOSSIDO DI CLORO
- IPOCLORITO DI SODIO
- PEROSSIDO DI IDROGENO
- OZONO
- ACIDO PERACETICO
- ACIDO IPOBROMOSO

Un prodotto ossidante considerato invece particolare è l’OZONO: può essere usato come potente agente ossidante ma per produrlo si deve necessariamente usare un reattore; essendo quindi di difficile realizzazione e tenendo in considerazione che si parla di un composto instabile possiamo capire il motivo della sua difficile gestione e quindi del suo raro utilizzo.

Come pesticida esso si comporta più o meno allo stesso modo del cloro, disturbando la formazione dell’ATP in modo da rendere difficile la respirazione delle cellule dei microrganismi che, durante l’ossidazione con ozono, muoiono solitamente a causa della perdita di citoplasma che sostiene la vita.

Durante il processo di ossidazione l’ozono si trasforma in molecole di ossigeno e ossigeno nascente (agente ossidante):



Un certo numero di fattori determinano la quantità di ozono richiesta durante l'ossidazione; questi sono: pH, temperatura, prodotti organici e solventi.

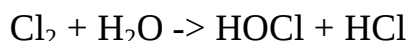
L'ozono ha un minore impatto ambientale rispetto al cloro, in quanto lo scarto di reazione è totalmente atossico.

IL CLORO GAS

Il cloro è il pesticida industriale oggi più ampiamente usato per la disinfezione dei rifornimenti idrici domestici e per la rimozione di sapori e odori dall'acqua.

La quantità di cloro che deve essere aggiunta ad un corpo idrico è determinata da parecchi fattori quali: tempo di contatto, pH e temperatura dell'acqua, volume dell'acqua e quantità di cloro perso durante l'aerazione.

Quando il cloro gassoso entra in un rifornimento idrico si idrolizza e va a formare l'acido ipocloroso e l'acido cloridrico; quest'ultimo è responsabile dell'attività biocida. Questo processo avviene secondo la seguente reazione:



L'acido cloridrico è responsabile delle reazioni di ossidazione del citoplasma dei microrganismi dopo aver attraversato la parete cellulare. Il cloro può inibire la produzione dell'ATP (trifosfato di adenosina), un composto essenziale per la respirazione dei microrganismi.

I batteri vanno incontro a morte derivata dai problemi causati alla respirazione.

BIOSSIDO DI CLORO

Diversamente dal cloro, l'azione del biossido non viene influenzata dal pH o per lo meno ha effetto in un intervallo molto più ampio che spazia da un pH 4 fino a 10, anche se la sua efficacia aumenta in presenza di pH neutro-alcalini.

Il biossido di cloro è immagazzinabile al meglio in forma liquida a 4°C; in questo modo lo si rende stabile. Non può essere tuttavia immagazzinato per troppo tempo, in quanto si dissocia lentamente in cloro ed ossigeno.

Viene immagazzinato raramente in forma gassosa, in quanto sotto pressione è esplosivo.

In soluzione acquosa il biossido di cloro rimane stabile e solubile, quindi in concentrazione di circa l'1% può essere immagazzinato in sicurezza, avendo però cura di proteggerlo dall'effetto di calore e luce.

Per questi motivi si cerca sempre di produrre questo ossidante dove nella sede di utilizzo. La Fedrigoni Verona ha adottato un sistema al biossido di cloro (Cl O₂) che

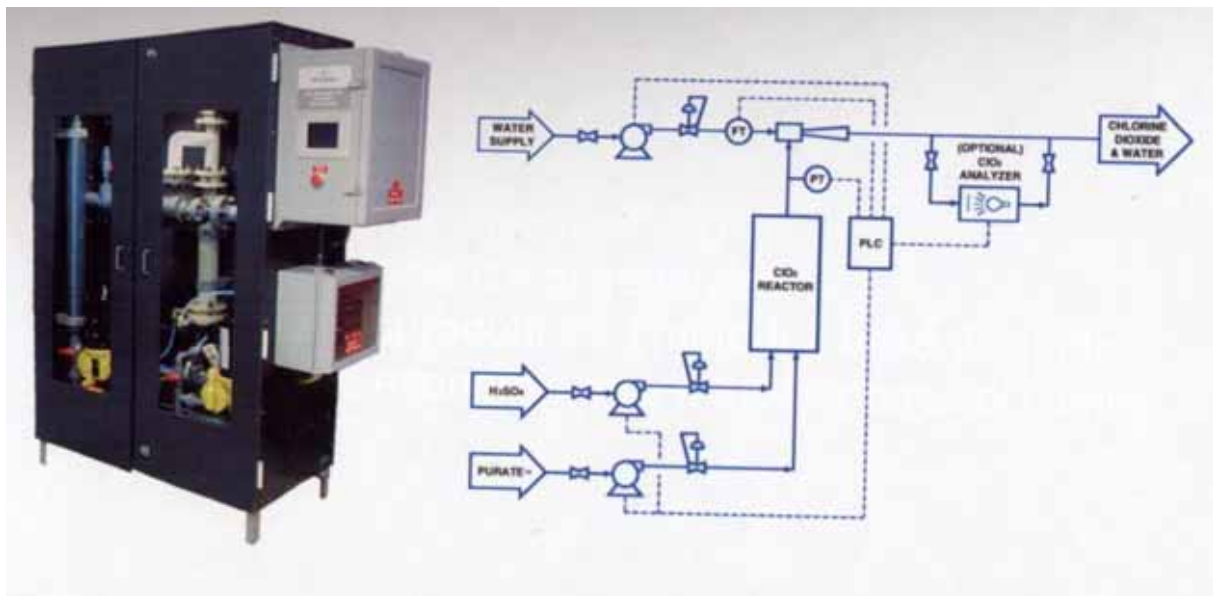
per le caratteristiche della reazione e dei reagenti con cui viene prodotto tende ad avere un'ottima efficienza.

La reazione si basa sulla concentrazione dell'acido solforico (H_2SO_4) che viene immesso al 78% e sull'uso di un reagente chiamato PURATE.

Quest'ultimo, reagendo con l'acido solforico, dà luogo alla formazione di biossido di cloro.

Il punto focale della reazione non è tanto la produzione di biossido ma l'efficienza della stessa, che in questo caso è portata al 95% con uno scarto minimo di acido solforico che, così diluito, non dà luogo a nessun tipo di corrosione.

Il controllo della corrosione viene mantenuto tramite delle provette di rame metallico inserite in pozzetti d'ispezione nel ciclo dell'acqua; essendo il rame un metallo più tenero del ferro o dell'acciaio, tali provette fungono da campanello d'allarme in caso di corrosione.



Con questo macchinario vengono mescolati i reagenti fino ad arrivare a una camera di reazione dove si forma il biossido di cloro che viene poi immesso nel circuito, il tutto gestito da un PLC.

Il PLC inoltre varia le dosi in entrata dei reagenti all'aumentare della domanda di acqua mantenendo costante la concentrazione in ppm di biossido impostatagli precedentemente e tenuta sotto controllo da un analizzatore ottico.

2.3. BIOCIDI NON OSSIDANTI

I biocidi non ossidanti hanno sistemi di azione più specifici e chimicamente sono generalmente più complessi rispetto agli ossidanti.

Le conseguenze della loro azione sono diverse, tra cui le più devastanti sono:

- rottura della membrana cellulare del microrganismo, facendone fuoriuscire il citoplasma e il nucleo, e interrompendone così le funzioni vitali;
- creazione di interferenze con i composti organo-metallici, come Carbonio, Fosforo e Azoto, essenziali per la vita dei microrganismi;
- interferenza con le attività enzimatiche, alterando le proteine essenziali e gli acidi nucleici;
- interferenza sulla replicazione del DNA;
- blocco della sintesi della parete cellulare.

Poiché i non ossidanti sono molto specifici nella loro azione, saranno sicuramente efficaci per un range limitato di generi microbici.

È pertanto fondamentale scegliere un prodotto che abbia un vasto spettro d'azione; per questo motivo, infatti, questi prodotti hanno formulazioni contenenti più principi attivi.

L'uso di questi prodotti è efficace solo a due condizioni:

- la loro concentrazione deve essere ben superiore alla cosiddetta “concentrazione di soglia”.
- deve esserci un contatto microrganismo/biocida per un tempo sufficiente a far sì che il prodotto agisca.



La punta del grafico in questo caso è a tutti gli effetti l'azione biocida del nostro prodotto.

Se non si hanno il tempo e la concentrazione necessari, il biocida non darà il risultato voluto.

Tra i non ossidanti troviamo:

- **sali d'ammonio quaternari**
- **isotiazoloni**
- **clorofenoli**
- **agenti chelanti**

I sali d'ammonio quaternari hanno ampio spettro d'azione ma sono inibiti dalle sostanze organiche e incompatibili con i detergenti anionici.

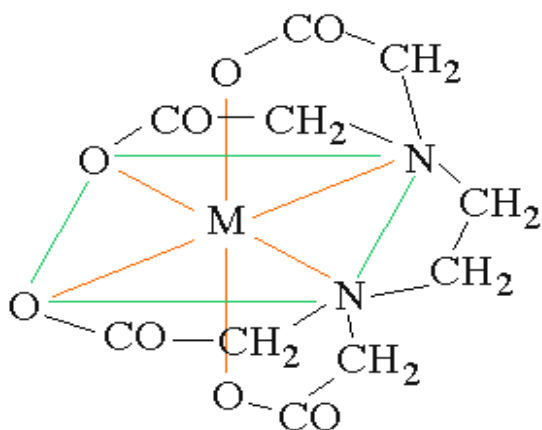
L'isotiazolone è, tra i biocidi non ossidanti, il più specifico per la prevenzione alla formazione di alghe.

I clorofenoli invece sono da sempre usati per il trattamento del legno data la loro efficacia come fungicidi.

Particolarmente interessante è l'azione degli agenti chelanti. Avendo un comportamento non propriamente biocida, i chelanti inglobano atomi metallici occupandone tutti i possibili punti di legami con altre molecole.

Usati in innumerevoli applicazioni, nell'ambito microbico i chelanti si utilizzano per occupare gli ioni metallici necessari per il metabolismo batterico.

Uno ione metallico M complessato da una molecola di EDTA; i sei atomi - due di azoto, quattro di ossigeno - che coordinano lo ione M sono disposti ai vertici di una bipyramide a base quadrata che ha M al centro, L'EDTA può anche coordinare solamente con due o quattro ossigeni.



In ogni caso con il passare del tempo tutte le forme microbiche continuano ad aumentare la loro resistenza agli "antibiotici".

Ci potrebbe essere però, una terza variabile data dal limo, sostanza gelatinosa secreta dal microrganismo che ingloba particelle di colla, fini, cariche, ecc.

Questa sostanza genera una barriera che protegge i microrganismi o ne limita i danni dall'attacco biocida.

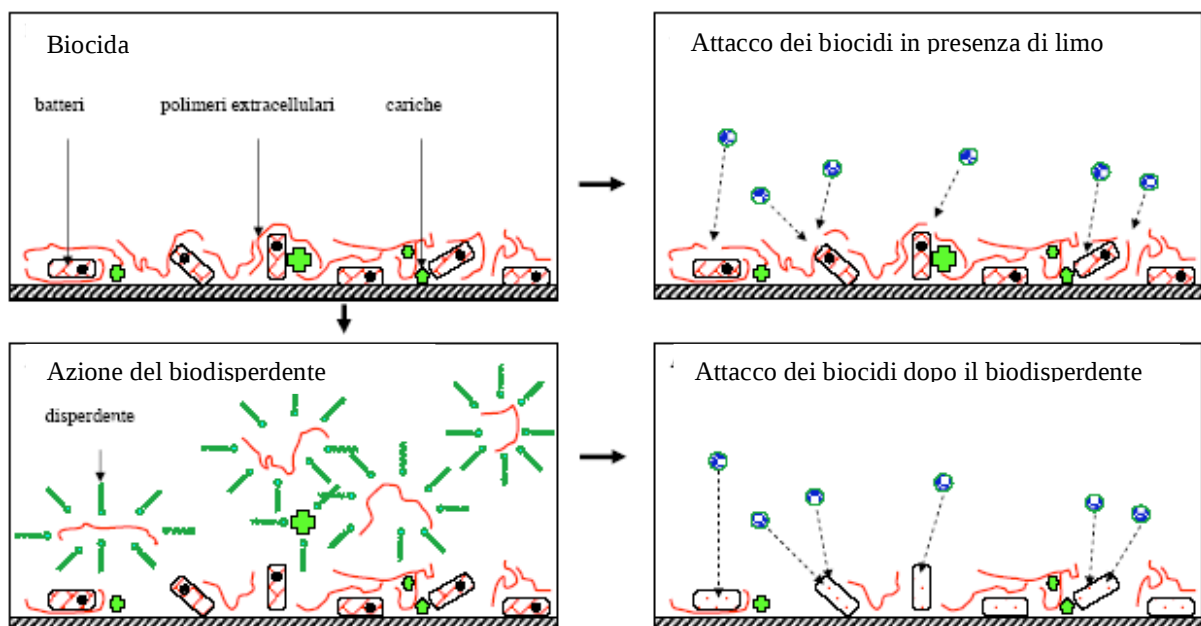
In questo caso si usano delle sostanze chiamate generalmente biodisperdenti, la cui azione è di non lasciare che si formino depositi di limo, impedendone l'agglomerazione tra le particelle ma anche con le superfici.

I biodisperdenti sono composti che contengono molecole con terminali idrofobi, che si legano con la materia organica che costituisce il biofilm, e terminali idrofili che consentono all'acqua di asportare gradualmente ciascuna molecola di biodisperdente col suo "bottino" di sostanza asportata.

In questo modo il biofilm raggiunge un graduale equilibrio formazione-rimozione che non gli consente mai di crescere in modo eccessivo, mentre i biocidi, potendo operare direttamente sui microrganismi senza dover superare la barriera organica che li difende, diventano molto più efficaci. Questo vale sia per i biocidi ossidanti che per quelli non ossidanti. In questa slide possiamo vedere come i batteri si ricoprono di secrezioni che a loro volta inglobano le particelle presenti nel ciclo di fabbricazione.

I biocidi, non riuscendo ad oltrepassare questa barriera, necessitano dell'intervento del biodisperdente che elimina l'impedimento dato dal limo.

Ora i biocidi hanno la possibilità di agire direttamente con il battere.



Una categoria intermedia è quella dei BIOSTATICI che a differenza dei biocidi non uccidono il microrganismo ma lo controllano, generalmente impedendone la riproduzione. A volte biocidi e biostatici sono rappresentati dallo stesso prodotto che inibisce, se utilizzato a basse concentrazioni, mentre ad alte concentrazioni uccide.

3. IL BENEFICIO DERIVANTE DALL'USO DEI BIOCIDI

3.1. RIDUZIONE DELLA FLORA MICROBICA NEL CICLO PRODUTTIVO

Viste tutte le considerazioni fatte precedentemente, possiamo dedurre che l'avvento dei biocidi per l'industria cartaria ha portato un'enorme innovazione ed ha sicuramente contribuito ad eliminare un “ *grosso problema* ”.

Ma, come di consueto, per le aziende quello che conta sono i numeri; quindi per capire meglio di cosa si parla è utile confrontare dei dati.

Gli esempi riportati nelle tabelle sottostanti servono ad indicare la resa dell'utilizzo di biocidi in relazione alle esigenze dell'impianto in esame (CARTIERA X).

La tabella seguente, completata dopo l'analisi microbica dell'impianto in assenza di prodotti biocidi, serve per avere un'idea qualitativa e quantitativa dell'attacco microbico presente nel sito di esame. Partendo con questa prima serie di dati si può procedere alla realizzazione di un circuito combinato di diverse tipologie di biocidi che, opportunamente dosati, andranno ad agire nei siti in cui sono stati prelevati i campioni analizzati. Le quantità e le concentrazioni di biocida saranno stimate sia in base alle concentrazioni microbiche sia in base alle portate dell'impianto.

I biocidi verranno dunque dosati cercando il giusto equilibrio, considerando le pressioni e le turbolenze in esercizio nei punti prescelti.

Prelievo campione	Batteri aerobi	Batteri anaerobi	Batteri solfato-riduttori*	Funghi *	Lieviti*
Tina A	10^7	10^6	9	6	2
Tina B	5×10^6	10^6	10	5	5
C.livello	5×10^6	10^6	9	5	3
C. Afflusso	10^4	5×10^3	0	1	1
S. tela	10^4	10^3	0	0	0

In quest'altra tabella sono rappresentate le concentrazioni microbiche dopo X giorni (ad esempio 30 - 40) dal primo prelievo. Questi dati servono essenzialmente per valutare se i biocidi usati in questo lasso di tempo hanno svolto la loro funzione.

Solitamente l'unico parametro che non si modifica è il tipo di biocidi; possono essere invece variati le concentrazioni e i punti di dosaggio.

Prelievo campione	Batteri aerobi	Batteri anaerobi	Batteri solfato-riduttori*	Funghi*	Lieviti*
Tina A	10^4	10^4	2	1	1
Tina B	10^5	10^4	2	2	1
C. livello	10^4	10^4	1	0	0
C. Afflusso	10^4	5×10^3	0	0	0
S. tela	5×10^2	10^2	0	0	0

Si continueranno a fare delle prove di questo genere fino ad arrivare ad un punto di equilibrio che comprende il minor uso di biocida e la sua massima resa.

È sconsigliato aumentare la dose di biocida oltre il punto di equilibrio, in quanto la sua resa sarebbe decisamente bassa rispetto al costo del biocida utilizzato.

Si arriva quindi ad un prelievo “finale” con il quale possiamo vedere come l'utilizzo ottimale di questi prodotti riesce a garantirci nel tempo un abbassamento accettabile della flora microbica tale da consentirci di lavorare in tranquillità tra una fermata e l'altra.

Prelievo campione	Batteri aerobi	Batteri anaerobi	Batteri solfato-riduttori*	Funghi*	Lieviti*
Tina A	10^3	10^3	1	0	1
Tina B	10^4	10^3	2	1	1
C. livello	10^4	10^2	0	0	0
C. Afflusso	10^4	5×10^2	0	0	0
S. tela	10^2	10^2	0	0	0

3.2. AUMENTO DELLA RESA DI PRODUZIONE

Con l'introduzione dei sistemi biocidi abbiamo ottenuto una reale riduzione della popolazione microbica con il parziale ma pur significativo abbassamento dei difetti e delle rotture in fase di produzione.

L'aumento della resa quindi è sicuramente determinato anche dalla presenza o meno dei microrganismi.

Soprattutto nelle cartiere mono-prodotto, la resa è ampiamente evidenziata dalla diminuzione delle rotture dovute al distacco di colonie microbiche, dalla diminuzione delle fermate per la pulizia dei feltri e dalla diminuzione della formazione di macchie che provocano difettosità sul foglio (e quindi mancata produzione).

La **FEDRIGONI VERONA** non si può avvalere di stime concrete riguardanti l'aumento di resa delle macchine continue; questo a causa delle numerose fermate necessarie per i cambi di tipologie e tinte di carta. Il rendimento si può comunque considerare aumentato vista la diminuzione delle rotture della carta e vista la diminuzione delle difettosità dovute ad accumuli di sporcizia. È migliorata inoltre la pulizia dei feltri e di tutta la macchina continua.

4. IMPATTO AMBIENTALE

In merito ai prodotti biocidi, è di fondamentale importanza valutare l'impatto ambientale dato dal loro utilizzo.

Benché l'uso dei biocidi sia finalizzato a garantire il benessere dell'uomo e la corretta conservazione di molti prodotti, le sostanze chimiche in essi contenute possono presentare effetti dannosi per l'ambiente e la salute umana.

In particolare, le sostanze attive contenute nei biocidi, ovvero le sostanze che esercitano la loro azione tossica nei confronti delle specie da combattere, possono danneggiare altri organismi che costituiscono in taluni casi elementi essenziali degli ecosistemi.

Inoltre, la loro dispersione nell'ambiente può comportare fenomeni di accumulo nel biota e nei comparti ambientali esposti (acque superficiali, acque sotterranee, suolo, aria).

In merito a quanto discusso precedentemente sull'equilibrio tra consumo e resa biocida, è da considerare fondamentale la consapevolezza nell'accurata misurazione di questi prodotti: dosandoli leggermente in difetto, il principio attivo verrà consumato completamente prima di essere scaricato nell'ecosistema, consentendo comunque un buon controllo del sistema microbico interno dell'azienda.

Personalmente ritengo importante sottolineare questo punto, essendo certo che ciascuno di noi è responsabile della salute dell'ecosistema.

5. CONCLUSIONI

In questo percorso sono state illustrate le potenzialità e le problematiche dei prodotti biocidi.

Per mantenere la propria competitività sul mercato, al giorno d'oggi, è necessario che ogni azienda sperimenti nuove metodologie al fine di aumentare la resa totale della fabbrica.

Per questo motivo credo che sia diventato ormai indispensabile far uso di prodotti biocidi che, oltre ad assicurarci una maggiore pulizia, alzano la resa di produzione e aiutano a diminuire gli scarti.

I biocidi sono usati ormai per moltissimi scopi:

- prodotti destinati a contrastare l'azione di organismi e microrganismi che provocherebbero altrimenti danni significativi a beni e manufatti di diverso genere (es. preservanti per legno, preservanti per fibre, cuoio e gomma, preservanti per liquidi utilizzati nei sistemi di raffreddamento, antifouling per imbarcazioni, ecc.);
- prodotti destinati a contenere l'azione e la diffusione di microrganismi pericolosi per la salute umana e animale (es. disinfettanti per superfici, per materiali e attrezzature, disinfettanti per sistemi di condizionamento, disinfettanti per l'igiene umana e veterinaria);
- prodotti destinati alla disinfestazione e al controllo di animali nocivi (es. prodotti utilizzati per il controllo di roditori e altri animali nocivi, insetticidi e acaricidi per uso domestico e civile, repellenti);

Nell'utilizzare tutti questi prodotti è a mio avviso obbligatorio, oltre che a livello legale anche a livello morale, adoperare ogni mezzo per evitare impatti ambientali dannosi che possono provocare in futuro seri danni anche a noi stessi.

6. BIBLIOGRAFIA

- materiale generale	Dott. L. Paccagnella - Aquaflex
- microrganismi in cartiera	Dott. Riccardo Panerai - Nalco
- azione biocidi	Dott. Arianna Bonetti - Lamberti
- documentazione varia	Giovanni Cott - Fedrigoni (VR)