

# Controllo dei composti organici volatili mediante filtro biotrickling e un fotobioreattore tubolare

LUCIANO ROMANO<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Affiliation not available

## Abstract

Attualmente si è continuamente esposti a sostanze potenzialmente tossiche per la salute, come nel caso dei composti organici volatili (COV); in questo lavoro sono state individuate le origini di queste sostanze, i possibili danni derivati dall'esposizione con esse, oltre ad alcune tipologie di trattamento per il loro abbattimento. Ci si è soprattutto soffermati sul confronto tra una tecnologia biologica convenzionale, con filtro biotrickling (BTF) ed una innovativa, rappresentata da un fotobioreattore tubolare algale-batterico (TPBR), prendendo in esame l'abbattimento del toluene, uno dei COV più diffusi, appartenente alla famiglia dei BTEX. Il BTF ha supportato efficienze di rimozione medie vicine a quelle ottenute nel TPBR al carico in ingresso più elevato e al tempo di permanenza del gas più basso. Il BTF risulta influenzato dalla presenza di metaboliti secondari, a questo proposito, integrazione fotosintetica di O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> il consumo di microalghe ha migliorato le prestazioni di abbattimento del toluene e la stabilità del processo.

## Composti organici volatili: natura, rischi e controllo

I composti organici volatili (COV o VOC) sono tra le sostanze più nocive presenti al mondo e nel nostro caso poniamo l'attenzione ad un sottoinsieme, quello dei BTEX in particolare il toluene. Il toluene è un composto organico volatile di tipo aromatico, appartenente alla classe degli alchilbenzeni<sup>1</sup>. A temperatura ambiente e a 1 atm si presenta come un liquido incolore, dall'odore

pungente. Inoltre, presenta una temperatura di ebollizione pari a 110.8 °C e il suo peso molecolare è pari a 92,13 g/mol <sup>2</sup>. Possiamo trovare i COV sia in natura, in zone umide, foreste, oceani, vulcani ma soprattutto creati da attività antropiche, come le industrie manifatturiere, petrolchimiche e trattamento di acque reflue <sup>3</sup>. L'inquinamento di BTEX in acqua è dovuto invece a scarichi di acque reflue da processi industriali, rilascio di prodotti di serbatoi di stoccaggio e uso di solventi<sup>4</sup>. Questi composti arrivano all'uomo tramite ingestione, inalazione ed esposizione cutanea e possono provocare danni come: debolezza, affaticamento, perdita di appetito, confusione e nausea, irritazione della pelle, degli occhi, delle mucose e carenza del sistema nervoso, fino ad insorgenza di anemia e leucemia.

Tra i contesti industriali che utilizzano ampiamente nei processi lavorativi sostanze organiche volatili, esistono diverse tipologie di intervento che permettono di ridurre le emissioni di questi composti in atmosfera e possono essere sintetizzate in quattro punti fondamentali<sup>5</sup>, come di seguito elencati:

- Riduzione alla fonte: utilizzo di sostanze meno inquinanti o processi produttivi che non generano impatto ambientale come ad esempio l'uso di vernici a base acquosa;
- Utilizzo razionale: in presenza di strutture obsolete o poco efficienti si deve pensare ad una manutenzione preventiva o rinnovo degli impianti e si deve formare il personale al fine di ottimizzare il consumo delle sostanze impattanti;
- Confinamento: è necessario confinare la manipolazione di determinate sostanze ad alcune aree dello stabilimento;
- Abbattimento: utilizzare tecniche per il trattamento degli effluenti gassosi contenenti composti nocivi laddove esistano metodiche economicamente sostenibili in modo da ridurre i quantitativi di inquinante immesso nell'ambiente.

Le tecnologie usate per l'abbattimento dei BTEX e del toluene in particolare possono essere suddivise in due grandi famiglie<sup>6</sup>:

- Tecnologie di trattamento chimico-fisico: usano delle piattaforme, ma le applicazioni per l'abbattimento dei gas di scarico carichi di toluene, con portate elevate e concentrazioni basse di COV non sono fattibili a livello economico.
- Processi biologici: alternative a basso costo, di cui ricordiamo i Filtri Biotrickling (BTF) che riducono costi operativi e presentano migliore stabilità del processo ma incontrano problemi in caso di concentrazione elevata di COV, che porta una crescita eccessiva di biomassa e ad una limitazione dell'ossigeno disponibile. Un'alternativa è data dai Fotobioreattori algali-batterici (TPBR) che sfruttano la sinergia tra microalghe e batteri e prevengono la limitazione di O<sub>2</sub> oltre alla crescita di biomassa.

L'aria contaminata entra nell'impianto in controcorrente ad un flusso di acqua di riciclo in una colonna a materiale impaccato. I microorganismi aderiscono come biofilm sul materiale impaccato e degradano i contaminanti che passano in colonna. Il sistema impiega un mezzo di supporto di tipo sintetico inorganico (ceramica pellettizzata o materiale a struttura monolitica con specifica geometria superficiale che aumenta l'area di contatto) e realizza una migliore e più uniforme distribuzione del gas ed un migliore contatto tra microorganismi e gas rispetto al sistema a biofiltrazione. In particolare, il processo di ricircolazione dell'acqua favorisce il controllo del pH, del quantitativo dei nutrienti e della densità del biofilm. Come con il sistema a bioscrubbing, si verifica un aumento del contenuto salino e si possono applicare le stesse misure di prevenzione già descritte.

I fotobioreattori a membrana che vedremo in questo studio, anche se sotto la configurazione MPBR sono stati studiati anche per la cattura di CO<sub>2</sub> e la produzione di biomassa, mostrando velocità di raccolta efficiente ma anche la riduzione di nitrati e della torbidità nel permeato<sup>7</sup>; altre applicazioni dei bioreattori a membrana MBR possono essere sviluppate in collaborazione con i nanomateriali ma il problema principale è legato ai costi su larga scala<sup>8</sup>; le prestazioni delle membrane sono vincolate anche alle dimensioni dei pori della maglia e ai tipi di materiali di supporto, come quelli

polimerici che sono ampiamente utilizzati per la loro disponibilità e il basso costo<sup>9</sup>.

## Caso Studio

Nel nostro lavoro abbiamo studiato l'abbattimento del toluene tramite due tecnologie diverse: attraverso un filtro biotrickling convenzionale (BTF) e con un innovativo fotobioreattore tubolare algale-batterico (TPBR). Per entrambi i reattori sono stati utilizzati, come inoculo batterico, i fanghi attivi dell'impianto di trattamento delle acque reflue di Valladolid <sup>10</sup>. Il toluene è stato acquistato a Barcellona e ha una purezza del 99,8%. Il BTF è costituito da una colonna cilindrica rivestita in PVC, con diametro interno di 0,08 m e altezza di 0,79 m; essa è imballata con anelli di plastica e presenta un volume di lavoro di 4 L. Il sale minerale (MSM) utilizzato per le operazioni viene continuamente ricircolato tramite una pompa peristaltica, da un serbatoio esterno di 1,2 L agitato a 400 rpm; il toluene viene emesso dal fondo del reattore (Fig.4).

Il TPBR, da 45,6 L è costituito da tubi con diametro interno di 5 cm e lunghezza totale di 20 m; è interconnesso ad una colonna verticale da 2 L e ad una camera di miscelazione di 70 L. Sono presenti dei LED ad emissione di luce bianca, disposti verticalmente su entrambi i lati del TPBR. L'emissione del toluene avviene tramite un metallo diffusore nella parte inferiore della colonna di assorbimento verticale. I sistemi hanno operato per 90 giorni, testando quattro diverse condizioni di funzionamento, aumentando sia il carico in ingresso in modo graduale ma anche la velocità di rinnovo di MSM <sup>9</sup>. Le concentrazioni in ingresso e in uscita di toluene, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> nella fase gas, pH e ossigeno disciolto (DO) nel liquido di coltura sono stati analizzati ogni giorno; i campioni liquidi utilizzati per determinare la concentrazione di carbonio organico totale (TOC) e azoto totale (TN), nitriti e nitrati sono stati presi tre volte a settimana. Al termine di ogni fase

operativa sono state caratterizzate le popolazioni di microalghe e/o batteri, analizzando campioni di inoculo e liquido per il TPBR e dell'inoculo e del biofilm nel BTF; sempre al termine di ogni fase con un test di trasferimento di massa si è andati a chiarire se le prestazioni dei bioreattori fossero limitate dal trasferimento di toluene dal gas alla fase liquida, o per via di attività microbica<sup>11</sup>. Alla fine dell'esperimento è stato eseguito un test di robustezza per i reattori<sup>12</sup>. All'avviamento di entrambi i bioreattori c'è stata un'efficienza di rimozione iniziale del 30% nel caso del TPBR per via della maggiore capacità di assorbimento del liquido di coltura; durante la prima fase i due sistemi hanno avuto prestazioni comparabili ma la presenza di alghe e batteri nel TPBR ha provocato un aumento di DO e il reattore ha mostrato concentrazioni di CO<sub>2</sub> in uscita inferiori rispetto al BTF; quest'ultimo è stato più sensibile alla presenza di metaboliti secondari, indotti dall'aumento di concentrazione di toluene o ad una presenza limitata di O<sub>2</sub>, in fase acquosa<sup>13</sup>. L'accumulo di questi metaboliti può portare instabilità ed infatti il TPBR si è dimostrato più stabile e più adattabile alle fluttuazioni del carico in ingresso, sia per una quantità maggiore di liquido coinvolto, sia per la presenza maggiore di DO nel liquido di coltura, oltre che per il consumo di CO<sub>2</sub> da parte delle microalghe; i test di trasferimento di massa hanno sottolineato che entrambi i processi erano limitati dal trasferimento della massa di toluene dalla fase gassosa al biofilm o alla fase liquida<sup>142</sup>.

## Conclusioni

Il nostro studio ci ha permesso di confrontare due tecnologie per l'abbattimento del toluene e abbiamo notato che le efficienze di rimozione sono simili tra loro e rispettivamente  $88 \pm 4\%$  per il TPBR e  $86 \pm 9\%$  per il BTF. Le prestazioni del TPBR sono leggermente migliori ma sono soprattutto più stabili per via delle alte concentrazioni di DO e valori più elevati di pH, Il BTF

(dominato da Proteobacteria e Actinobacteria alla fine dell'esperimento) supportava una rimozione simile del toluene, ma ha sofferto di prestazioni più instabili per via dell'accumulo di metaboliti secondari e di acidificazione del mezzo di ricircolo che va ad inibire l'attività microbica. Infine, la fissazione della CO<sub>2</sub> da parte delle microalghe nel TPBR ha provocato a riduzione delle emissioni di CO<sub>2</sub>. Possiamo in conclusione affermare che la cooperazione tra microalghe e batteri è una soluzione efficace per la rimozione del toluene e può rappresentare una sfida per il futuro.

## References

1. Zarra, T., Reiser, M., Naddeo, V., Belgiorno, V. & Kranert, M. A Critical Evaluation of the Influence of Different Panel Composition in the Measurement of Odour Concentration by Dynamic Olfactometry. *Chemical Engineering Transactions* **68**, (2018).
2. Dobaradaran, S., Schmidt, T. C., Kaziur-Cegla, W. & Jochmann, M. A. BTEX compounds leachates from cigarette butts into water environment: A primary study. *Environmental Pollution* **269**, 116185 (2021).
3. Giuliani, S., Zarra, T., Naddeo, V. & Belgiorno, V. Measurement of odour emission capacity in wastewater treatment plants by multisensor array system. *Environmental Engineering and Management Journal* **12**, 173–176 (2013).
4. Viccione, G., Zarra, T., Giuliani, S., Naddeo, V. & Belgiorno, V. Performance Study of E-Nose Measurement Chamber for Environmental Odour Monitoring. *Chemical Engineering Transactions* **30**, 109–114 (2012).
5. Bouchaala. VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS REMOVAL METHODS: A REVIEW. *American Journal of Biochemistry and Biotechnology* **8**, 220–229 (2012).
6. Van Durme, J., Dewulf, J., Sysmans, W., Leys, C. & Van Langenhove, H. Efficient toluene

abatement in indoor air by a plasma catalytic hybrid system. *Applied Catalysis B: Environmental* **74**, 161–169 (2007).

7.Naddeo, V., Zarra, T., Giuliani, S. & Belgiorno, V. Odour Impact Assessment in Industrial Areas. *Chemical Engineering Transactions* **30**, 85–90 (2012).

8.Zarra, T., Naddeo, V. & Belgiorno, V. A novel tool for estimating the odour emissions of composting plants in air pollution management. *Global Nest Journal* **11**, 477–486 (2009).

9.Oliva, G. *et al.*. Comparative evaluation of a biotrickling filter and a tubular photobioreactor for the continuous abatement of toluene. *Journal of Hazardous Materials* **380**, 120860 (2019).

10.Oliva, G. *et al.*. Next-generation of instrumental odour monitoring system (IOMS) for the gaseous emissions control in complex industrial plants. *Chemosphere* **271**, 129768 (2021).

11.Naddeo, V., Zarra, T., Oliva, G., Chiavola, A. & Vivarelli, A. Environmental Odour Impact Assessment of Landfill Expansion Scenarios: Case Study of Borgo Montello (Italy). *Chemical Engineering Transactions* **54**, 73–78 (2016).

12.Zarra, T., Galang, M. G., Ballesteros, F., Belgiorno, V. & Naddeo, V. Environmental odour management by artificial neural network – A review. *Environment International* **133**, 105189 (2019).

13.Senatore, V. *et al.*. Innovative membrane photobioreactor for sustainable CO<sub>2</sub> capture and utilization. *Chemosphere* **273**, 129682 (2021).

14.Tursi, A., Chidichimo, F., Bagetta, R. & Beneduci, A. BTX Removal from Open Aqueous Systems by Modified Cellulose Fibers and Evaluation of Competitive Evaporation Kinetics. *Water* **12**, (2020).

## Figure Captions

Figure 1. Emissioni industriali

Figure 2. Filtro Biotrickling

Figure 3. Fotobioreattore Tubolare

Figure 4. Reattore Trattamento Acque Reflue

## Figures



Figure 1: Emissioni industriali

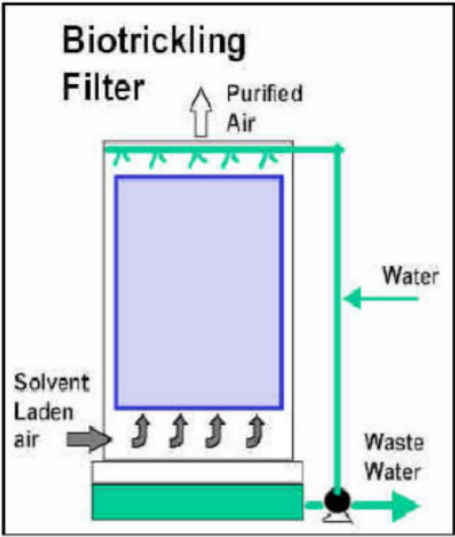


Figura 12. Tipica apparecchiatura di Biotrickling

| Vantaggi                                                                                                                                                                                                                                                         | Svantaggi                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>● Biodegradazione dei componenti assorbiti.</li> <li>● Sono possibili piccole correzioni del pH.</li> <li>● Adatto a componenti acidificanti contenenti zolfo, cloro e azoto presenti in medie concentrazioni.</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>● Fluttuazioni delle condizioni della corrente gassosa hanno un grande impatto sull'efficacia.</li> <li>● Componenti poco solubili sono più difficili da abbattere.</li> <li>● Concentrazioni elevate e tossiche di sostanze acidificanti sarebbero da evitare.</li> </ul> |

Figure 2: Filtro Biotrickling



Figure 3: Fotobioreattore Tubolare



Figure 4: Reattore Trattamento Acque Reflue