



Trattamento di reflui tessili con biomasse fungine

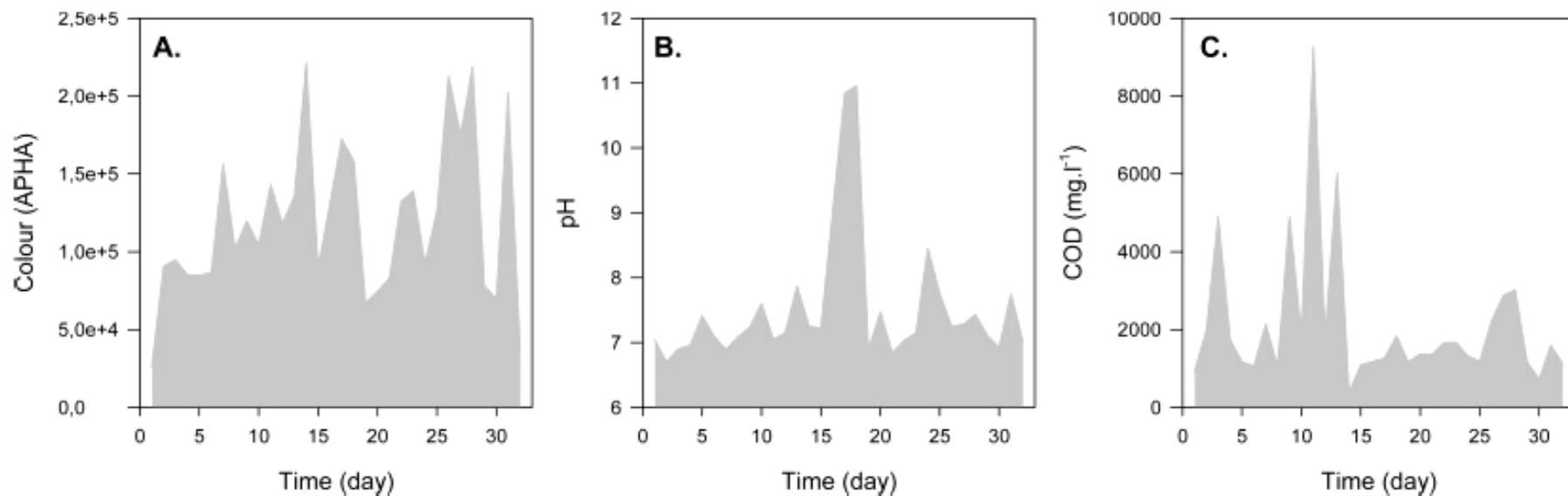
Giovanna Cristina Varese

Università degli Studi di Torino



Milano, 22 ottobre 2009

I reflui inquinati da coloranti rappresentano un'importante problematica relativa a numerose industrie.



Ampie fluttuazioni di composizione, pH e temperatura.



Difficoltà nell'ottenere un'efficace depurazione.

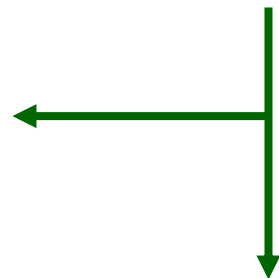


**10-15% dei coloranti
impiegati in ambito
industriale viene
rilasciato nell'ambiente
insieme a loro derivati,
sali, metalli, etc.**

Limiti di legge imposti in Italia

(D.lgs 152/06):

- colore non visibile a diluizioni di 1:20
- COD < 160 mg l⁻¹
- pH compreso tra 5.5 e 9.5
- sali SO₄²⁻ 1000 mg l⁻¹, Cl⁻ 1200 mg l⁻¹
- tossicità (test obbligatorio!) <EC50



I coloranti riducono la trasparenza dell'acqua e la solubilità dell'ossigeno e sono molecole spesso tossiche, cancerogene o mutagene per diversi organismi e l'uomo.

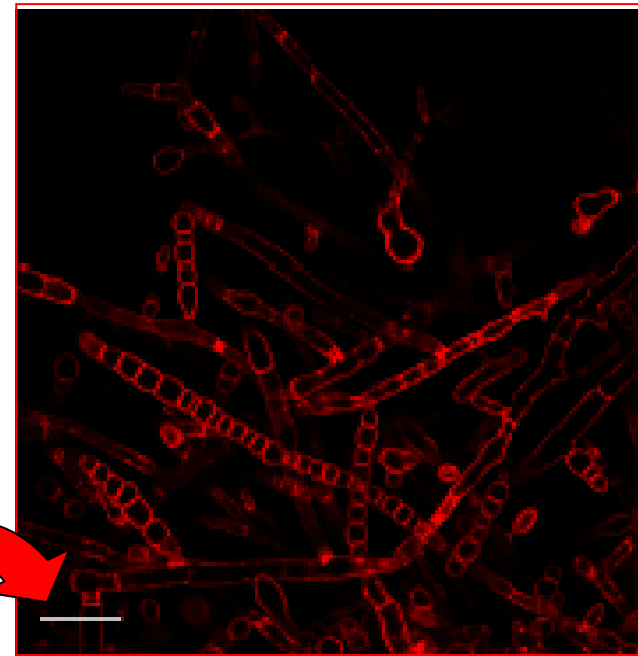
Notevole attenzione è oggi rivolta allo sviluppo di metodi innovativi che risultino efficaci, economici e di basso impatto ambientale.

L'applicazione di un singolo trattamento sembra poco realistica.

Si cerca, nel **sinergismo tra diversi processi**, un'opzione attuabile dal punto di vista **tecnico ed economico**.

II BIOASSORBIMENTO SEMBRA ESSERE UNA VALIDA TECNOLOGIA DI SUPPORTO

Il bioassorbimento è un fenomeno ancora poco compreso che si basa principalmente su processi indipendenti dal metabolismo (assorbimento fisico e chimico, interazioni elettrostatiche, scambio ionico, complessazione, chelazione e microprecipitazione) che avvengono essenzialmente **a livello della parete cellulare**.



Localizzazione dei coloranti a livello della parete cellulare

Il bioassorbimento presenta numerosi vantaggi:

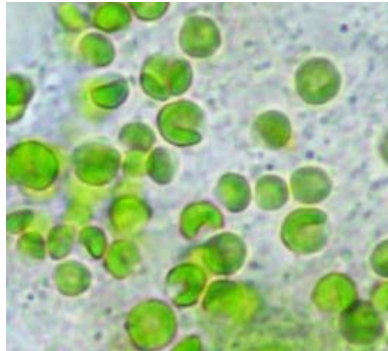
- elevata efficienza
- costi contenuti
- buone rese di rimozione anche da grandi volumi di refluo
- possibilità di recuperare gli ioni metallici e coloranti assorbiti
- possibilità di impiegare **biomasse inattivate**

L'utilizzo di biomasse inattivate nel trattamento di reflui industriali è particolarmente **vantaggioso** perché:

- non risentono della tossicità del refluo;
- non è necessario fornire nutrienti;
- indifferenti alle condizioni operative;
- possono essere rigenerate e quindi riutilizzate per vari cicli;
- possono essere conservate a temperatura ambiente per lunghi periodi;
- non vi è il rischio che rilascino nell'ambiente tossine o propaguli riproduttivi.

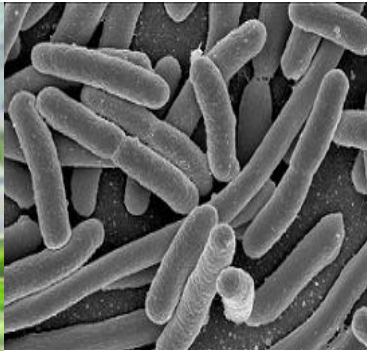
Differenti organismi sono stati sino ad ora studiati per il bioassorbimento di coloranti e metalli pesanti.

PIANTE, ALGHE



Cellulosa, emicellulosa, pectina

BATTERI



Peptidoglicani, lipopolisaccaridi

FUNGHI



Chitina, chitosano, glucani

La composizione della parete cellulare determina grandi differenze nelle rese di bioassorbimento.

Le biomasse fungine si sono rivelate particolarmente promettenti per il bioassorbimento.

- hanno poche richieste nutrizionali.
- sono estesamente utilizzati in processi fermentativi su scala industriale.
- sono facilmente separabili dai reflui trattati.
- possono essere sottoposte a pretrattamenti chimici e/o fisici per migliorare le rese.

La reale efficacia e applicabilità del bioassorbimento per il trattamento dei reflui industriali sono difficili da valutare.

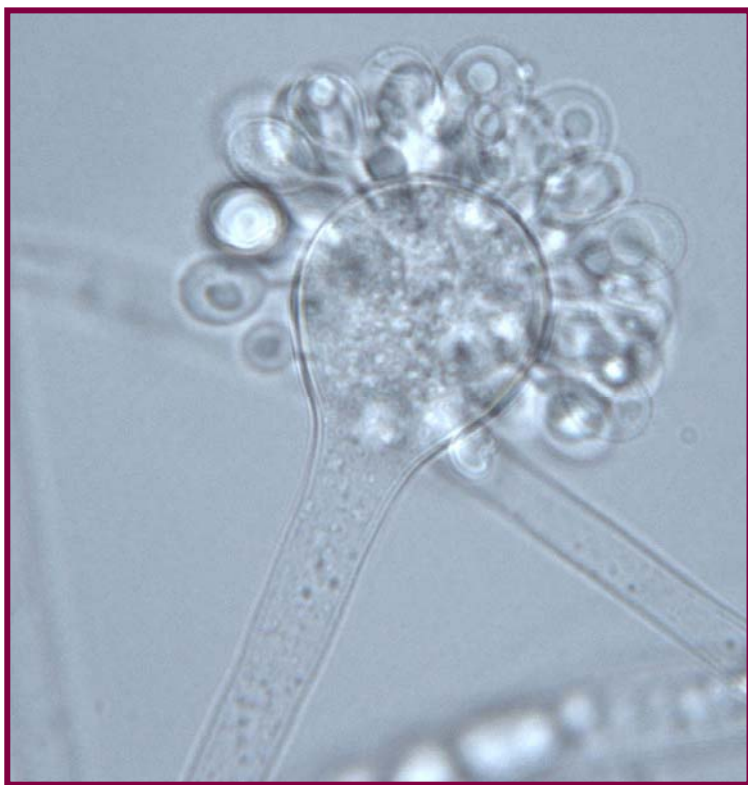
Gli studi condotti sino ad oggi hanno riguardato la caratterizzazione del processo con soluzioni contenenti un singolo colorante a bassa concentrazione.



Condizione non predittiva dell'applicazione alla realtà industriale.

Solo pochi studi si riferiscono a soluzioni multicomponente che mimano i reflui reali dell'industria tessile.

Negli ultimi anni, presso la *Mycotheca Universitatis Taurinensis* (MUT), in collaborazione con **Marcopolo Engineering S.p.A.** è stato selezionato e brevettato il fungo *Cunninghamella elegans* per la sua efficacia nel bioassorbimento di diversi coloranti tessili e metalli pesanti.



Cunninghamella elegans

Nell'ambito del **progetto BIOTEX** si è cercato di ottimizzare il processo di bioassorbimento in termini di **costi** e **rese**, valutando percentuale di **decolorazione**, diminuzione di **sali**, **tensioattivi**, **COD** e **tossicità** di bagni di tintura esausti e reflui reali.

Produzione e preparazione della biomassa

1. *Cunninghamella elegans* è stato coltivata su 10 terreni colturali diversi.

Composizione terreno colturale

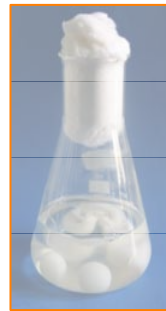
Amido di patate + N + minerali

Amido da cereali + N + minerali

Glucosio + N + minerali

Corn steep liquor + N + minerali

Corn steep liquor



2 concentrazioni carbonio e azoto

AF100
AF50

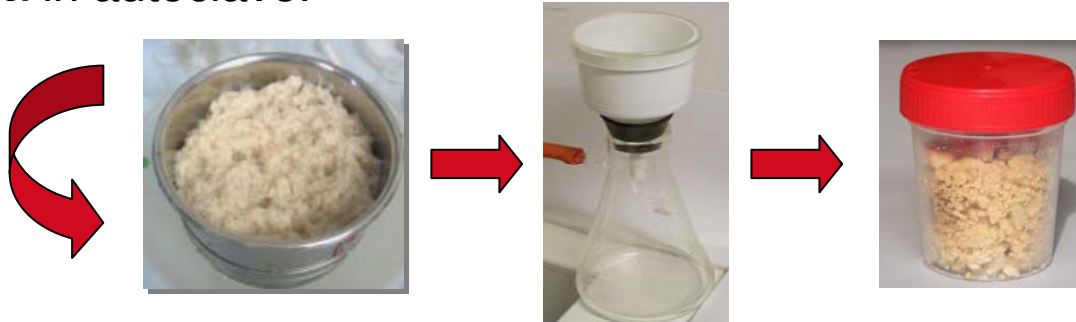
AS100
AS50

EQ100
EQ50

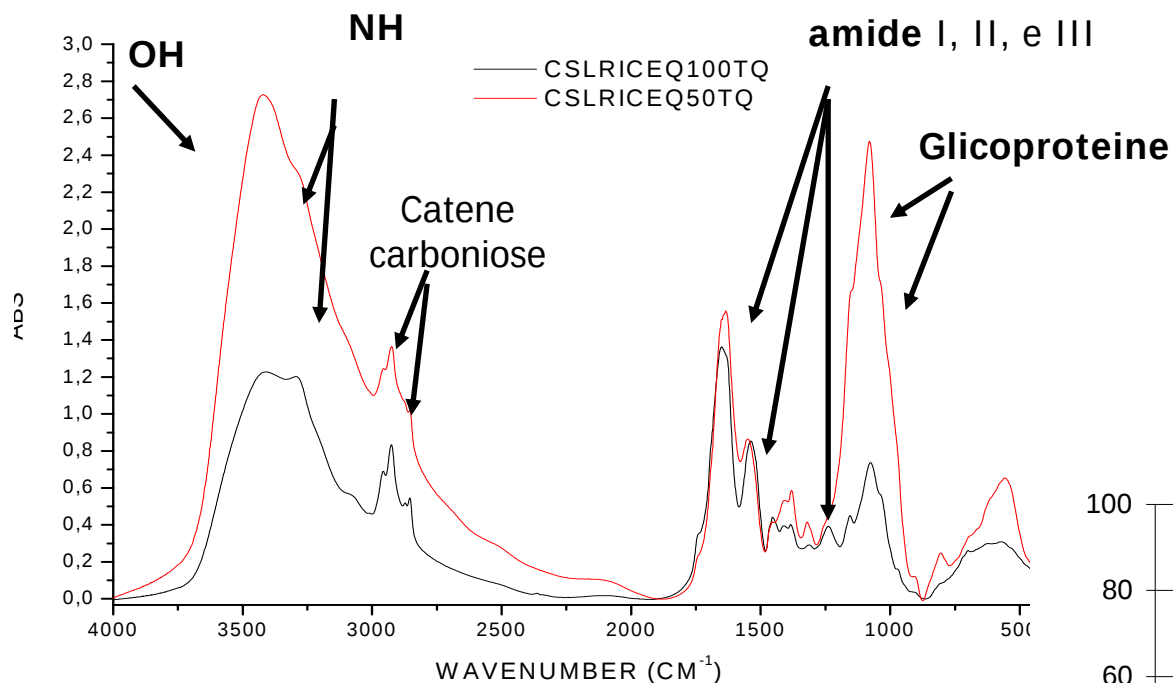
CSL-EQ100
CSL-EQ50

CSL 100
CSL 50

2. La biomassa è stata raccolta, sciacquata con acqua distillata, frullata ed inattivata in autoclave.

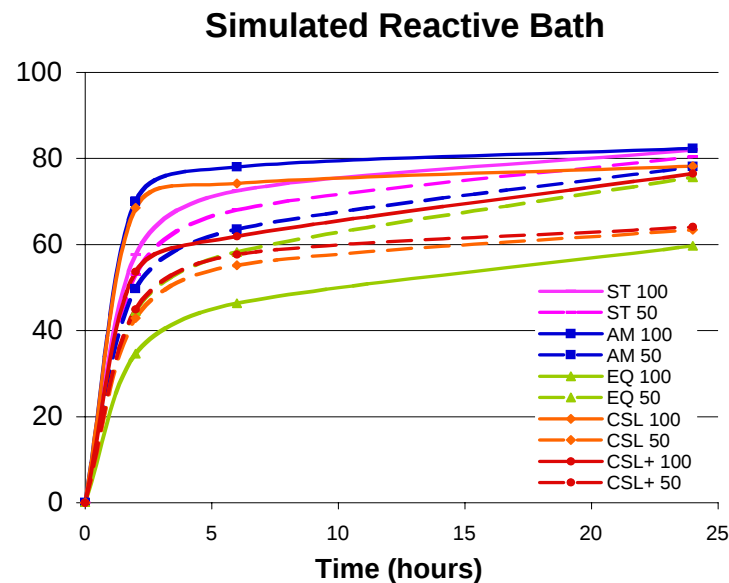


Biomasse coltivate su differenti terreni

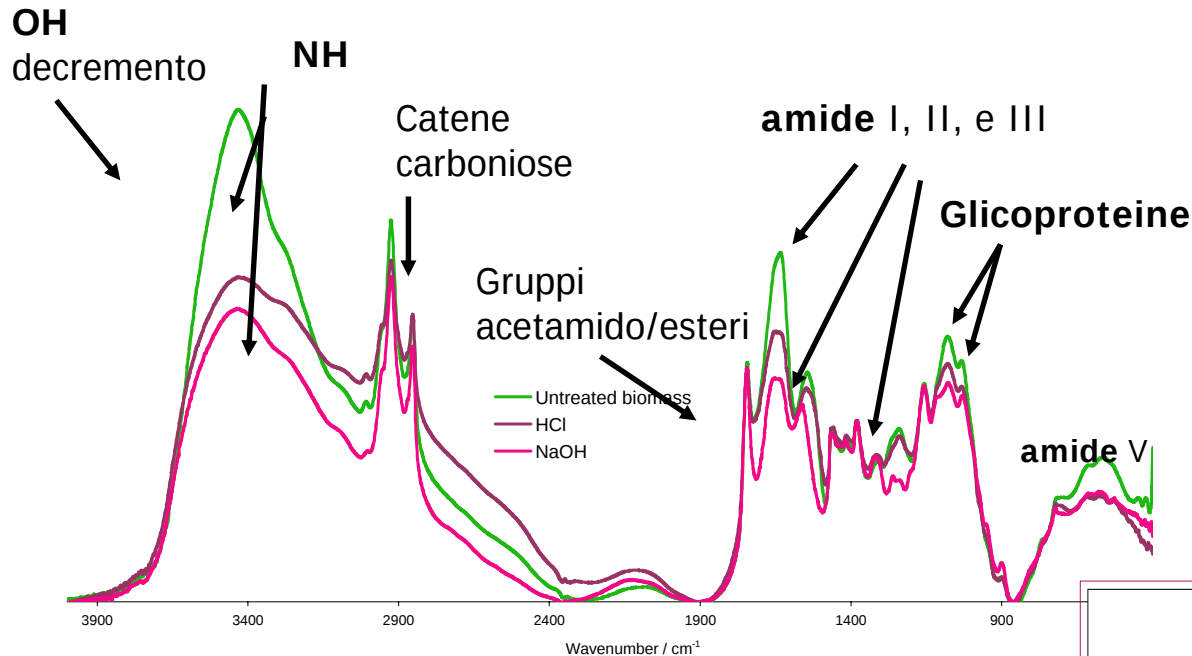


Il terreno colturale influenza la composizione della parete cellulare e, quindi, le rese di decolorazione.

I terreni colturali più economici hanno mostrato le rese di decolorazione maggiori.



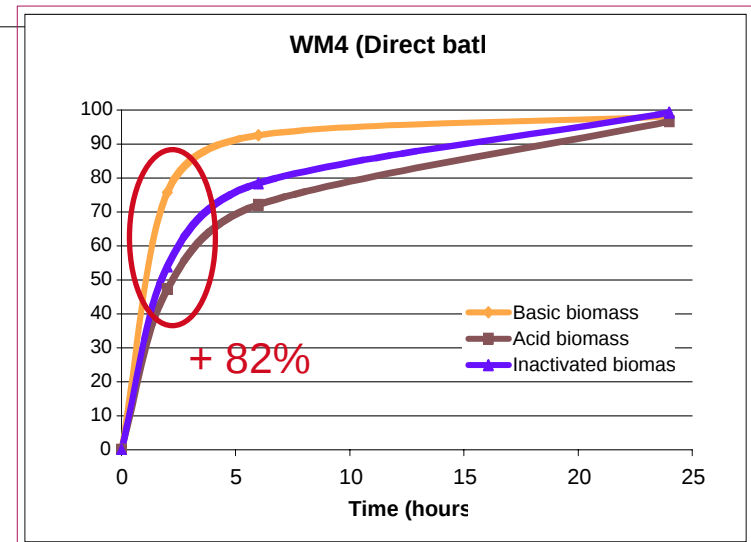
Pre-trattamenti chimici delle biomasse



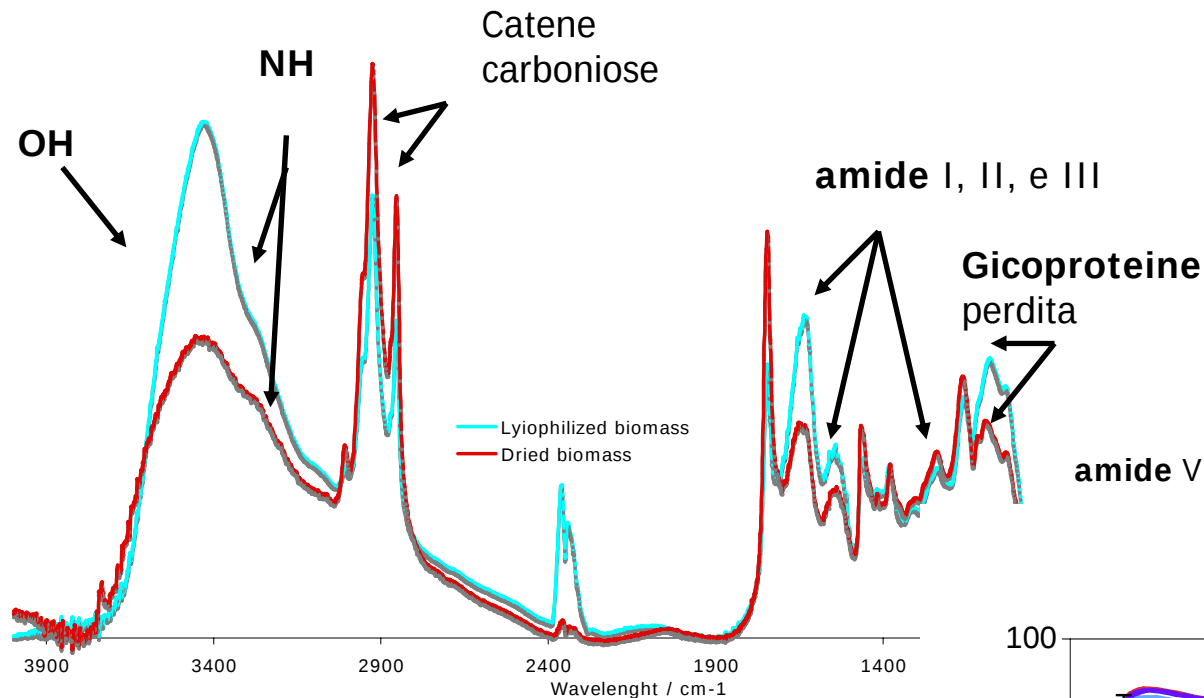
- HCl diminuisce il contenuto di chitosano/chitina;
- NaOH diminuisce il contenuto di proteine/glicoproteine;

I pre-trattamenti chimici modificano l'affinità della biomassa per differenti coloranti, influenzando la rapidità del processo di bioassorbimento.

Tuttavia questo miglioramento non giustifica l'uso di reagenti chimici con il conseguente aumento di prezzi e impatto ambientale.



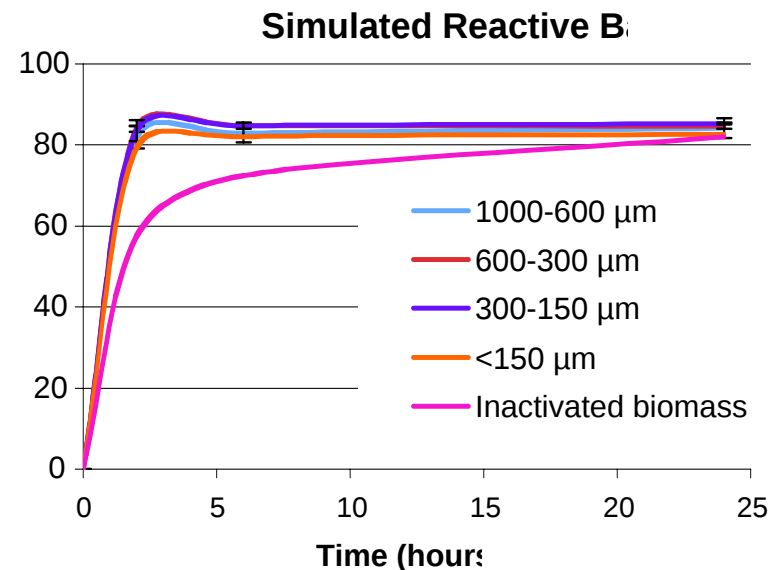
Pre-trattamenti fisici delle biomasse



I pre-trattamenti fisici non modificano la **composizione** della parete cellulare ma...

La liofilizzazione rende la **biomassa** più **stabile, robusta e facile da conservare**

...rende il processo di **assorbimento** più **rapido**, indipendentemente dalle dimensioni delle particelle di biomassa



Prove di bioassorbimento

Biomassa **inattivata** e **liofilizzata** di *C. elegans* pre-coltivata su amido a contatto con 500 ml refluo; incubazione a 30 °C at 130 rpm.

- **percentuale di decolorazione** (DP) intesa come riduzione dell'area dello spettro nel visibile;
- riduzione dei **sali** (SO_4^{2-} , Na^+ , Cl^-) mediante Dionex,
- riduzione del **COD** mediante il metodo del dicromato di potassio (ISO 15705:2002).
- riduzione dei **tensioattivi** (APAT CNR IRSA Man 29 2003 metodo 5170, UNI 10511-1:1996)
- riduzione della **tossicità** mediante test di ecotossicità algale (UNI EN ISO 8692:2005)



Reflui	Acronimo	Coloranti	Concentrazione stimata	Sali	pH	Ausiliari
Bagno esausto reale acido per poliammide	RAP	Mix di 3 coloranti	433 mg l ⁻¹	-	6,5	Tensioattivi, acido debole, fissatori
Bagno esausto reale disperso per poliestere	RDP	1 colorante	658 mg l ⁻¹	-	9,2	Disperdenti, acido debole, base forte
Bagno esausto reale al tino per cotone	RTC	Mix di 2 coloranti	1424 mg l ⁻¹	-	13,0	Base forte, acido debole, glucosio
Bagno esausto reale reattivo per cotone	RRC1	Mix di 3 coloranti	542 mg l ⁻¹	77 g l ⁻¹	11,8	Acido debole, base forte
Bagno esausto reale reattivo per cotone	RRC2	1 colorante	343 mg l ⁻¹	90 g l ⁻¹	11,9	Sequestrante Ca e Mg, lubrificante, base forte, acido debole
Bagno esausto reale reattivo per cotone (Vasca di tintura)	RRC3	Mix di 3 coloranti	43 mg l ⁻¹	200 g l ⁻¹	10,3	Carbonato di sodio
Bagno esausto reale reattivo per cotone (Lavaggio con acqua fredda)	RRC4	Mix di 3 coloranti	34 mg l ⁻¹	200 g l ⁻¹	10,0	-
Bagno esausto reale reattivo per cotone (Neutralizzazione e lavaggio a 40°C)	RRC5	Mix di 3 coloranti	98 mg l ⁻¹	200 g l ⁻¹	5,9	Acido acetico
Bagno esausto reale reattivo per cotone (Saponatura bollente)	RRC6	Mix di 3 coloranti	60 mg l ⁻¹	200 g l ⁻¹	7,8	Tensioattivi

Refluo	Specie	Percentuale di decolorazione (media $\pm$ dev. st.)			
		1 ora	2 ore	6 ore	24 ore
RAP	<i>C. elegans</i>	82.6 $\pm$ 0.4	84.4 $\pm$ 0.2	85.4 $\pm$ 0.3	88.7 $\pm$ 0.1*
	<i>A. strictum</i>	81.3 $\pm$ 0.4	84.9 $\pm$ 0.5	83.4 $\pm$ 0.3	81.1 $\pm$ 2.8
RDP	<i>C. elegans</i>	30.2 $\pm$ 6.3	30.1 $\pm$ 3.8	24.8 $\pm$ 1.1	26.7 $\pm$ 2.0
	<i>A. strictum</i>	0.0 $\pm$ 0.0	0.0 $\pm$ 0.0	0.0 $\pm$ 0.0	0.0 $\pm$ 0.0
RTC	<i>C. elegans</i>	27.5 $\pm$ 2.1	29.6 $\pm$ 2.5	20.0 $\pm$ 5.1	23.2 $\pm$ 0.4*
	<i>A. strictum</i>	0.0 $\pm$ 0.0	0.0 $\pm$ 0.0	0.0 $\pm$ 0.0	0.0 $\pm$ 0.0
RRC1	<i>C. elegans</i>	48.0 $\pm$ 2.4	54.4 $\pm$ 1.3	60.4 $\pm$ 8.5	66.0 $\pm$ 0.6*
	<i>A. strictum</i>	0.0 $\pm$ 0.0	0.0 $\pm$ 0.0	0.0 $\pm$ 0.0	0.0 $\pm$ 0.0
RRC2	<i>C. elegans</i>	42.3 $\pm$ 1.7	44.3 $\pm$ 1.6	45.4 $\pm$ 2.1	28.3 $\pm$ 1.7*
	<i>A. strictum</i>	16.7 $\pm$ 3.1	20.4 $\pm$ 0.3	0.0 $\pm$ 0.0	0.0 $\pm$ 0.0*
RRC3	<i>C. elegans</i>	75.8 $\pm$ 2.1	79.2 $\pm$ 0.6	78.2 $\pm$ 2.3	88.0 $\pm$ 0.7*
	<i>A. strictum</i>	0.0 $\pm$ 0.0	0.0 $\pm$ 0.0	0.0 $\pm$ 0.0	5.0 $\pm$ 3.8*
RRC4	<i>C. elegans</i>	76.4 $\pm$ 4.3	80.2 $\pm$ 6.6	84.6 $\pm$ 2.5	90.7 $\pm$ 2.4*
	<i>A. strictum</i>	0.0 $\pm$ 0.0	0.0 $\pm$ 0.0	0.0 $\pm$ 0.0	0.0 $\pm$ 0.0
RRC5	<i>C. elegans</i>	94.1 $\pm$ 0.4	94.6 $\pm$ 0.5	94.5 $\pm$ 0.2	98.0 $\pm$ 0.3*
	<i>A. strictum</i>	70.4 $\pm$ 7.1	73.1 $\pm$ 4.6	76.3 $\pm$ 2.0	63.9 $\pm$ 3.4
RRC6	<i>C. elegans</i>	93.2 $\pm$ 0.6	92.3 $\pm$ 1.9	94.7 $\pm$ 0.2	95.5 $\pm$ 0.8*
	<i>A. strictum</i>	5.9 $\pm$ 1.0	6.2 $\pm$ 1.2	11.4 $\pm$ 5.8	6.2 $\pm$ 1.0



prima

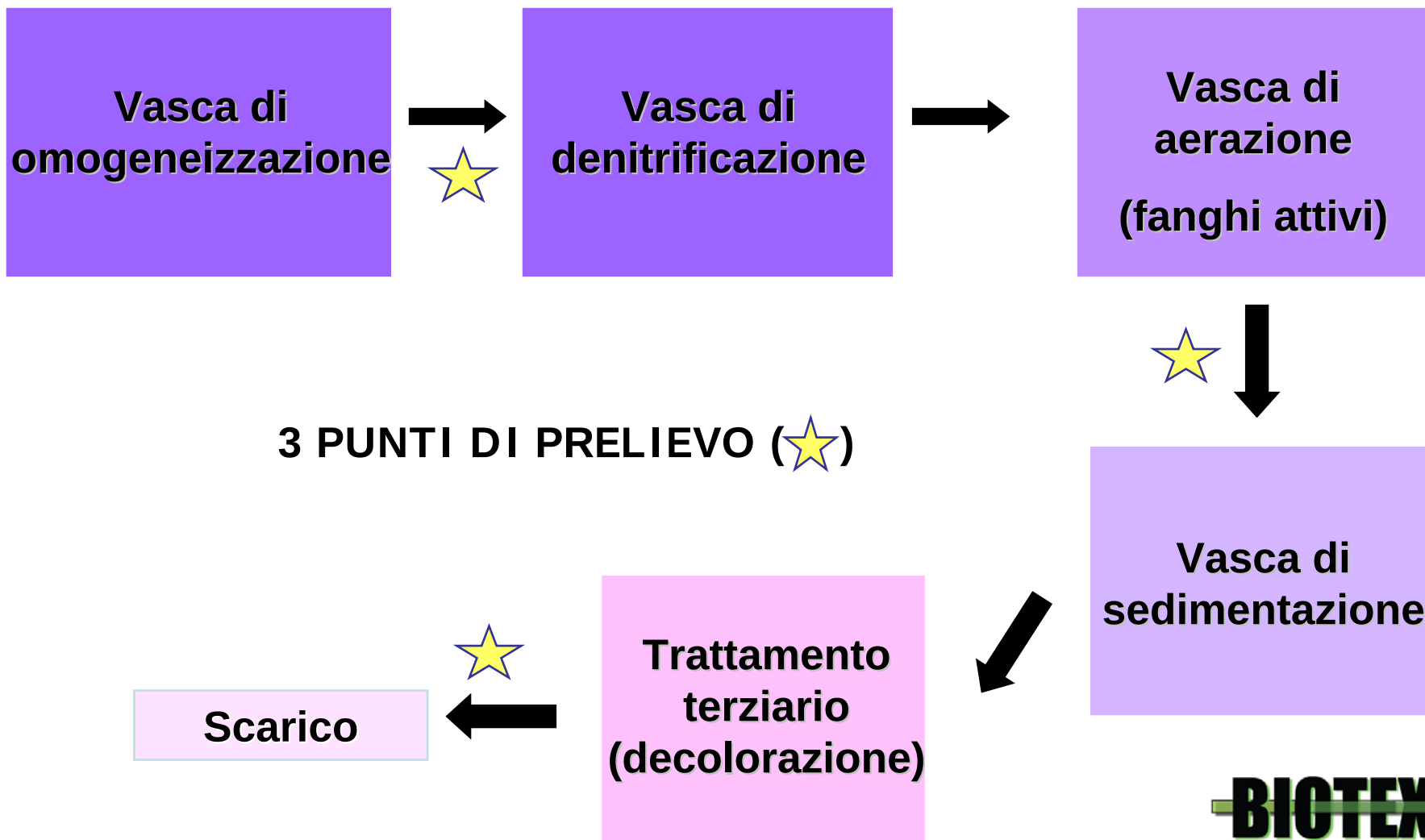
dopo

C. elegans conferma la sua efficacia, tranne che per i coloranti dispersi e al tino.

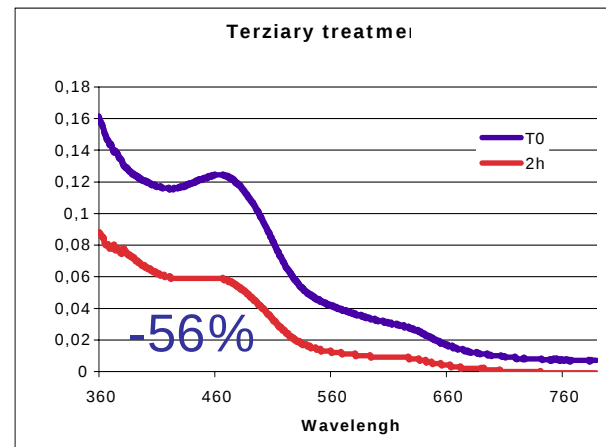
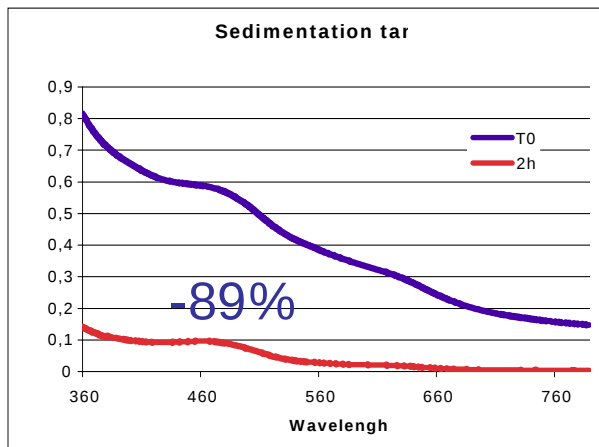
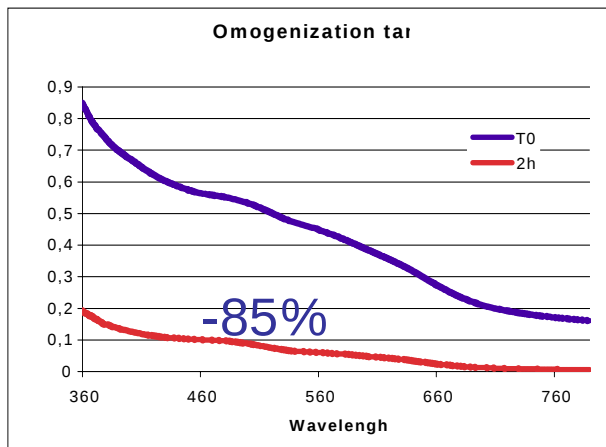
La maggior parte della decolorazione è stata ottenuta entro 1 ora

A. strictum ha sempre rese inferiori a *C. elegans*.
Efficace solo con reflui a pH acido (RAP e RRC5)

Reflui reali - Impianti di depurazione



Elevata decolorazione dei reflui dopo 2 ore di trattamento

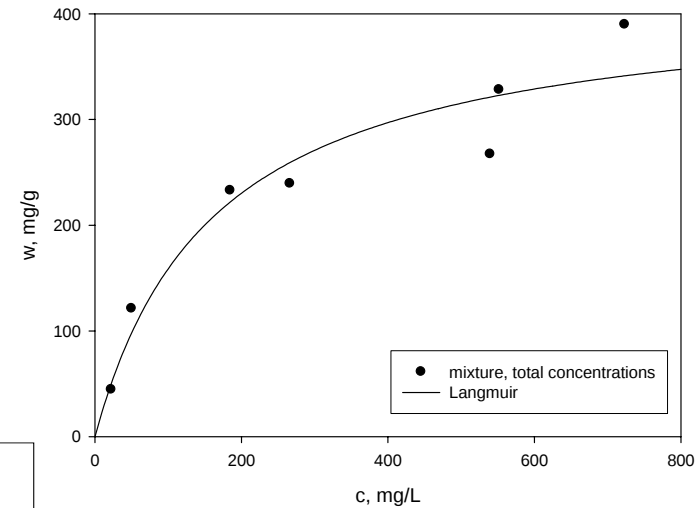
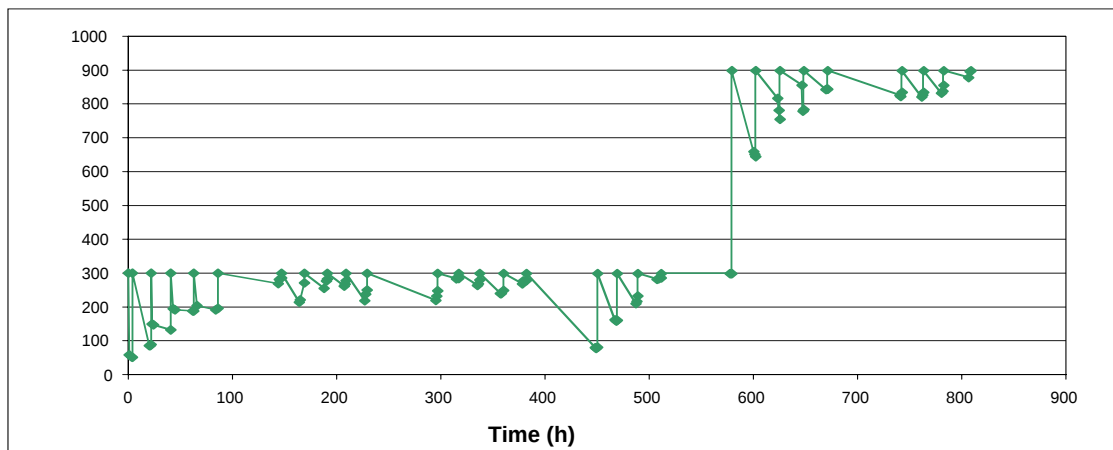


Prima

Dopo

Ingegnerizzazione del processo

La massima capacità di assorbimento ($Q_{\max}$) calcolata per R1 è **418 mg g⁻¹**, un valore elevato se confrontato con quelli riportati in letteratura, ma non rappresentativo delle reali potenzialità di *C. elegans*



Esperimenti a cicli successivi:

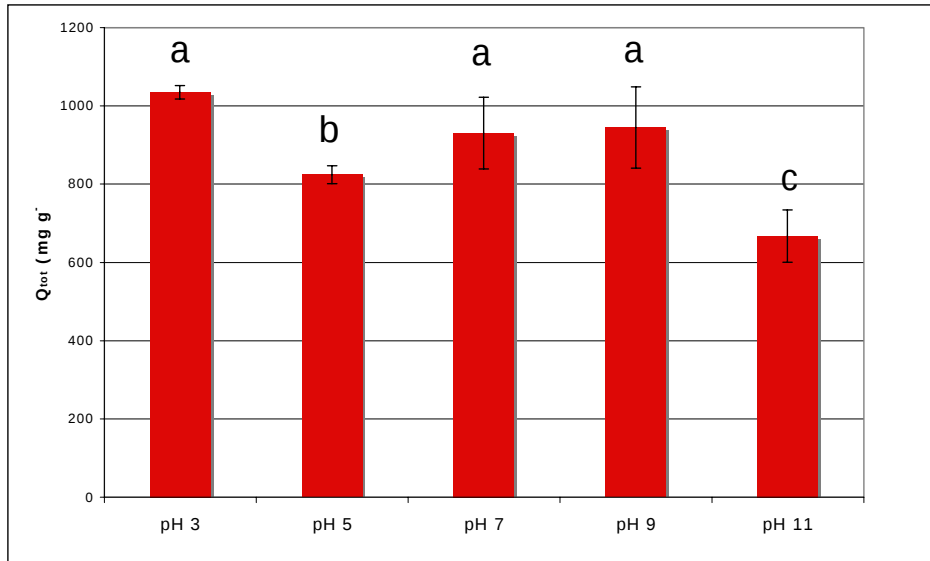
20 cicli a 300 ppm

9 cicli a 900 ppm

(Q_{tot}) di **1035 mg g⁻¹**

... tuttavia valori di capacità di assorbimento ancora più elevati (**16,362 mg g⁻¹**) sono stati ottenuti ponendo la biomassa a contatto con soluzioni di colorante più concentrate (fino a 30,000 ppm).

La biomassa di *C. elegans* è risultata molto versatile in un ampio intervallo di pH (3 - 11) e temperatura (25 - 60°C)

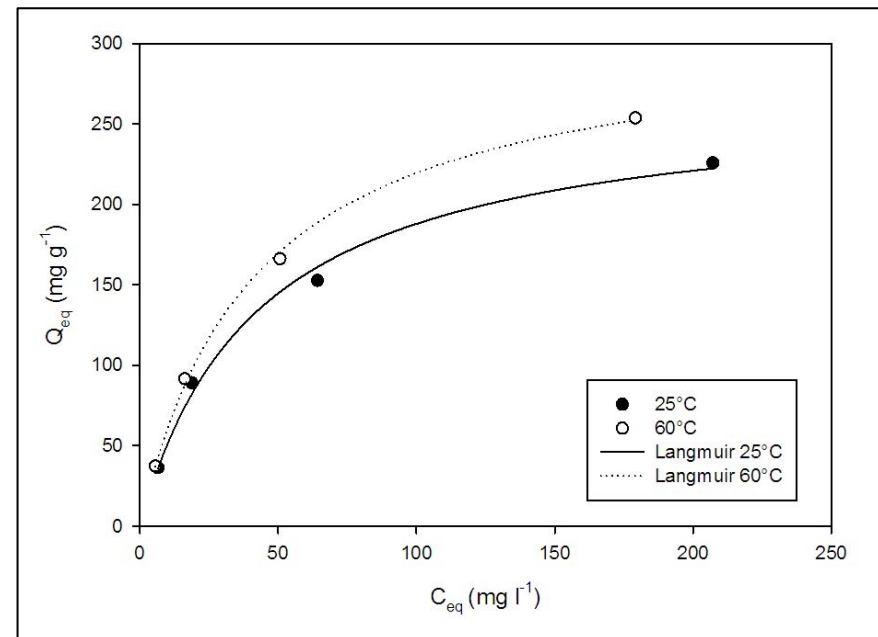


Capacità di assorbimento elevate (>600 mg g⁻¹) sono state ottenute tra pH3 e pH11



pH non è un fattore limitante per la biomassa di *C. elegans*

Migliori risultati sono stati ottenuti a 60°C che a 25°C nei confronti di un refluo acido reale



Conclusioni

La biomassa di *C. elegans* è risultata estremamente efficace nella rimozione di coloranti, sali e tensioattivi da differenti bagni di tintura e reflui reali, indipendentemente dalla loro composizione.

Il processo di bioassorbimento corrisponde ad una reale detossificazione e si accompagna ad una significativa diminuzione del COD.

La grande versatilità rende la biomassa di *C. elegans* un promettente materiale bioassorbente innovativo per differenti applicazioni biotecnologiche.

Il bioassorbimento è un processo rapido che può essere abbinato ad altre tecniche chimico-fisiche e biologiche per ottenere la completa rimozione degli inquinanti ed il recupero dell'acqua.