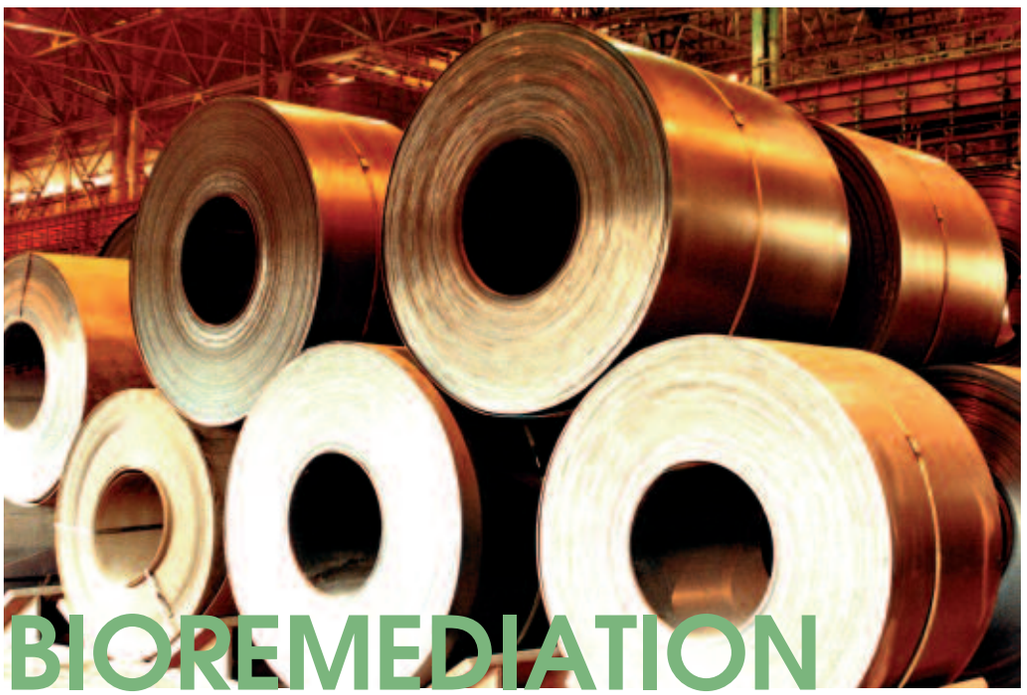


Katya Carbone, Daphne Mirabile
Istituto Sperimentale per la Zootecnia - C.R.A.
Monterotondo (RM)
Daphne Mirabile
Centro Sviluppo Materiali
Roma
d.mirabile@c-s-m.it

BIOREMEDIATION DEI REFLUI SIDERURGICI

Il caso dei bagni di sgrassaggio

I bagni esausti di sgrassaggio alcalino dell'acciaio sono altamente inquinati da oli e grassi. Si propone un intervento di tipo biotecnologico in alternativa ai tradizionali processi chimico-fisici che difficilmente permettono di ottenere una riduzione del carico organico al di sotto dei limiti di legge.

L'industria siderurgica rappresenta una delle maggiori realtà industriali italiane, con alcuni degli stabilimenti più grandi d'Europa (Fig. 1) ed una produzione d'acciaio di circa 25 milioni di tonnellate l'anno [1].

Le linee di processo siderurgiche producono effluenti altamente contaminati da solidi sospesi, scaglie di ossidi di ferro, oli e da varie sostanze, quali acidi (come HNO_3, HCl), alcali (come NaOH) e tensioattivi.

Il problema principale nel trattamento di questi reflui è quello relativo alla presenza di metalli pesanti e di un elevato carico organico, dovuto essenzialmente ad oli vegetali e/o minerali, nonché a grassi animali. Gli oli ed i grassi provengono principalmente dalle operazioni di laminazione a freddo e di sgrassaggio, dalle macchine, dai lubrificanti e dai liquidi refrigeranti impiegati nelle varie fasi di lavorazione (Fig. 2). Attualmente, questi effluenti vengono trattati per la rimozione dell'inquinante organico con tecnologie chimico-fisiche, come la flottazione e la sedimentazione, le quali però sono spesso insufficienti, generando fanghi estremamente problematici da gestire quando vengono utilizzati come agenti flocculanti polielettroliti o sali. Ne consegue quindi la necessità di trovare tecnologie alternative per la loro depurazione.

Le biotecnologie e la "bioremediation"

Le biotecnologie ambientali possono essere definite come "l'applicazione delle biotecnologie alla soluzione di problemi ambientali" o come "l'uso integrato di scienze naturali e scienze ingegneristiche allo scopo di realizzare l'applicazione di organismi, cellule, parti di essi e analoghi molecolari per uno sviluppo sostenibile" (European Federation of Biotechnology).

La possibilità di utilizzare organismi viventi per la depurazione delle acque (specialmente nei sistemi acquatici quali mari ed oceani) da inquinanti organici (in particolare petrolio e derivati) emerse con vigore tra la fine degli anni Sessanta ed i primi anni Settanta, grazie agli studi pionieristici di ricercatori americani [2-5].

Si definisce con il termine "*bioremediation*" (o biorecupero) l'uso di nutrienti in grado di stimolare l'attività metabolica di organismi indigeni e/o l'addizione al refluo di popolazioni batteriche non autoctone, in grado di degradare gli inquinanti e ristabilire l'equilibrio ambientale ("*bioaugmentation*") [6-7].

Attualmente, benché le ricerche nel campo dell'ingegneria genetica e della microbiologia abbiano reso disponibili un buon numero di microrganismi selezionati o di consorzi microbici atti alla degradazione di un gran numero di composti organici ritenuti pericolosi per l'ambiente, pochi sono gli esempi di applicazioni industriali di processi di depurazione biologica specifica. La maggior parte della bibliografia disponibile descrive l'abbattimento biologico di inquinanti organici di natura aromatica (derivati petroliferi, PAH, ecc.) ovvero organo-clorurati, mentre pochissimo o quasi nulla si trova sul trattamento di acque in cui siano presenti elevate concentrazioni di acidi grassi e/o trigliceridi e sull'eventuale applicazione industriale dei risultati della ricerca di base [8-11].

Al momento le tecnologie biologiche più diffuse in Europa per il trattamento di reflui, non solo industriali, sono le seguenti:

a) digestione anaerobica di fanghi civili;

Fig. 1 - Distribuzione degli impianti siderurgici sul suolo nazionale

Tab. 1 - Composizione del bagno di sgrassaggio vergine

Componente	*Concentrazione*	*Effetto*	*Applicazione*
Idrossido di sodio	75%	- saponificazione grassi ed oli - miglioramento conduttività	- sgrassanti alcalini forti
Carbonati	7,5%	- stabilizzazione pH soluzione	- sgrassanti alcalini deboli
Fosfati	0,05%	- dispersione di polveri inorganici - facilità nel risciacquo - softening dell'acqua - intensificazione azione tensioattiva	- sgrassanti alcalini deboli/forti - prima della ricottura degli acciai
Tensioattivi anionici	0,05 mg/kg	- miglior effetto emulsionante	- dip-degreasing
Tensioattivi cationici	0,05 mg/kg	- antischiumogeno	- sgrassanti neutri
Tensioattivi non-ionici	17%	- antischiumogeno	- sgrassanti generici

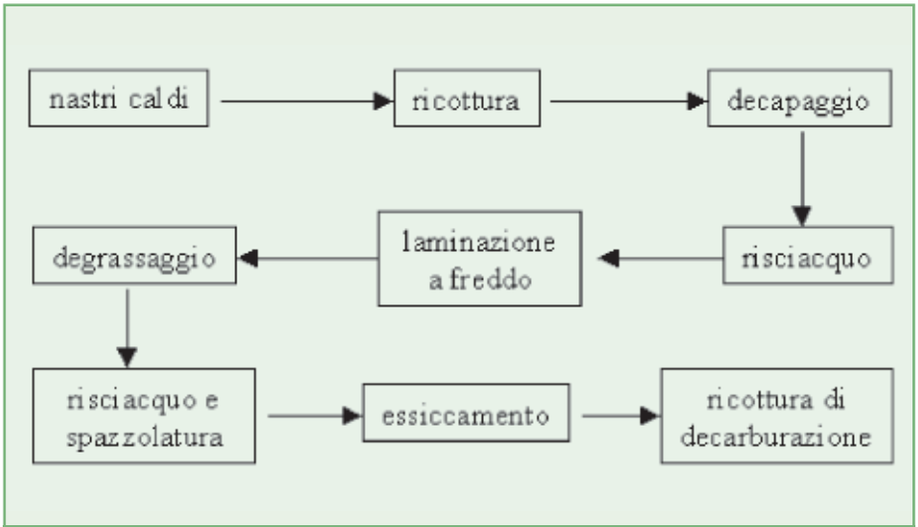


Fig. 2 - Schema della linea di processo per la laminazione a freddo dell'acciaio

b) digestione anaerobica di rifiuti solidi organici in fermentatori allo stato solido;
c) compostaggio di rifiuti organici;
d) trattamento delle emissioni gassose mediante biofiltri;
e) biorisanamento di suoli contaminati;
f) pre-trattamento anaerobico di reflui con elevato BOD;
g) trattamento aerobico di acque di scarico civili ed industriali (impianti a fanghi attivi, rimozione dei nitrati, ecc.) [12].

In quest'ultimo gruppo si possono annoverare, ad oggi, due tipi di approcci microbiologici al problema:

1) uso di batteri prevalentemente aerobi,
2) uso di flora batterica mista (aerobio, anaerobio, anossico) sviluppata direttamente *in situ*, ovvero sul refluo tal quale o eventualmente pretrattato.

Il caso dei bagni esausti di sgrassaggio alcalino

A seguito del processo di laminazione, i nastri di acciaio devono essere sgrassati prima di subire ulteriori trattamenti perché l'olio residuo ne può alterare l'efficienza. Per questo motivo, i nastri passano attraverso un bagno di sgrassaggio alcalino in vasche elettrolitiche.

I bagni di degrassaggio alcalino sono caratterizzati da un elevato carico organico (COD = 50-70 g/l). Allo scopo di ridurlo, si è analizzata la possibilità di sfruttare un consorzio microbico autoctono in grado di sfruttare come unica fonte di carbonio ed energia la matrice organica presente nel refluo stesso.

Caratterizzazione del refluo

Lo sgrassaggio alcalino viene normalmente effettuato in vasche elettrolitiche chiuse, alla temperatura di 80 °C, e contenenti una soluzione di sgrassaggio la cui composizione è riportata in Tab. 1. Questa soluzione ha un tempo di vita lavorativa media di 40 giorni durante i quali vengono sgrassate 4,5 t/h di acciaio, corrispondenti a circa 3,6 km di lamina ogni ora.

Le caratteristiche chimico-fisiche del bagno esausto sono riportate in Tab. 2.

L'analisi della componente organica evidenzia la presenza essenzialmente di acidi palmitico, stearico, oleico e linoleico (Tab. 3). A seguito delle reazioni di saponificazione dei trigliceridi presenti nei lubrificanti usati durante la laminazione, infatti, si producono acidi grassi a catena lunga.

Trattamento biologico delle acque di sgrassaggio

Prima del processo di biodegradazione si rende necessario il pretrattamento del refluo che consiste in una neutralizzazione e in un riscaldamento a 50-60 °C, per 30 minuti. In particolare, il riscaldamento è necessario per una maggior emulsificazione del refluo, indispensabile per un'efficace degradazione da parte dei microrganismi, che si trovano ad operare all'interfaccia

Tab. 2 - Caratteristiche del bagno di sgrassaggio esausto

Colore	Marrone scuro	pH	13,5
Odore	Pungente	Nitrati	18 mg/l
Temperatura	80 °C	Solfati	150 mg/l
Solidi totali (TS)	24,99 g/l	Cloruri	269 mg/l
Solidi sospesi volatili (VSS)	9,16 g/l	Alcalinità totale ($CaCO_3$)	3,5 g/l
COD tal quale	44.900 mg/l	Alcalinità totale (OH^-)	22,1 g/l
BOD_5^{20}	43.200 mg/l	Fe	230 mg/l
BOD/COD	93%	Pb, Cr, Cu, Ni, Sn	<2,0 mg/l
§DOC	47.060 mg/l	P	18 mg/l

§ campione trattato a 50 °C e filtrato su filtro Whatman 1

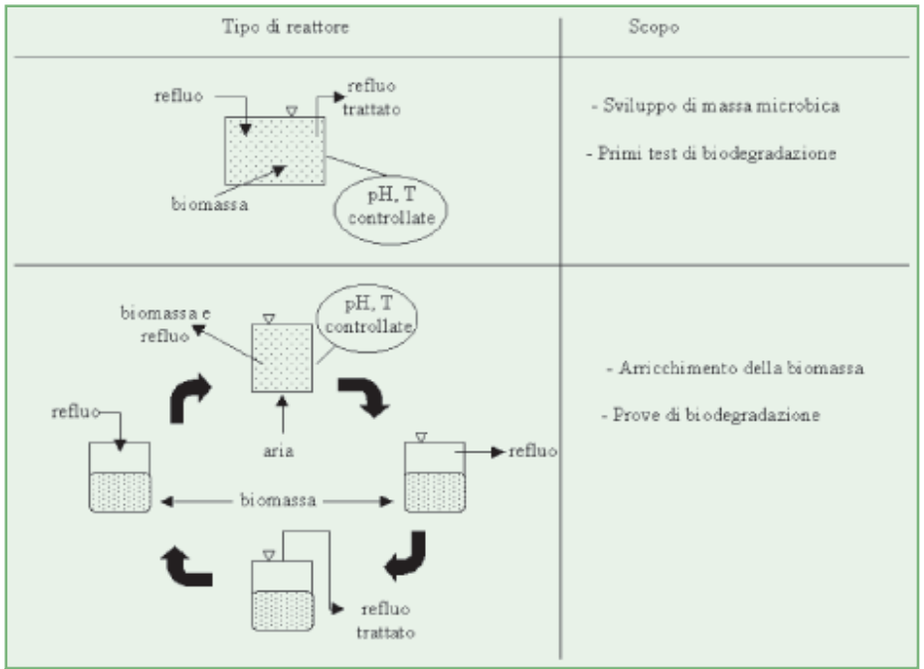


Fig. 3 - Ciclo di arricchimento della biomassa

acqua-idrocarburo.

L'intero processo di bioremediation è articolato su due livelli distinti. Inizialmente viene effettuata l'aerazione del campione, al fine di sviluppare *in situ* flora microbica di tipo aerobio (start culture). La biomassa ottenuta viene quindi sottoposta ad un ciclo di arricchimento, sul refluo stesso, per aumentarne la quantità e contemporaneamente abbattere il carico organico in ingresso (Fig. 3).

L'andamento delle prove è stato monitorato sia da un punto di vista microbiologico che chimico-fisico. I risultati delle analisi microbiologiche effettuate sulla sospensione cellulare hanno evidenziato la presenza di alcune specie predominanti:

- *Sphingomonas paucimobilis;*
- *Chryseobaterium meningosepticum;*
- *Stenotrophomonas maltophilia.*

Tutte e tre le specie risultano attive nei confronti di substrati acidi (soprattutto acidi organici monoinsaturi, quali oleico e linoleico), come riportato in letteratura [13-17].

I risultati delle analisi chimico-fisiche hanno evidenziato la maggior influenza sul processo dei seguenti parametri:

- *carico organico*: dai risultati ottenuti è evidente come i consorzi microbici lavorino bene in condizioni di DOC pari a 3.000-5.000 mg/l, con una diminuzione percentuale in termini di DOC fino all'80%; per valori di DOC al di sotto dei 2.000 mg/l si entra in una fase critica per il sistema biologico in questione, fino alla lisi cellulare (respirazione endogena);
- *pH*: il sistema biologico tende spontaneamente a valori di pH moderatamente alcalino (8,0-8,5);
- *temperatura*: la temperatura di crescita ottimale, per i consorzi ottenuti, è di 30 °C;
- *agitazione*: l'agitazione risulta fondamentale al fine della rimozione del substrato organico, ovvero della cinetica di degradazione.

Dai dati sperimentali risulta che l'intero pro-

Tab. 3 - Analisi GC-massa della componente organica del refluo

Acido ottanoico (C8)	3,5 ppm
Acido nonanoico (C9)	7,3 ppm
Acido decanoico (C10)	4,5 ppm
Acido undecanoico (C11)	2,4 ppm
Acido tridecanoico (C13)	3,6 ppm
Acido tetradecanoico (C14)	41,8 ppm
Acido palmitico (C16)	192,5 ppm
Acido eptadecanoico (C17)	5,9 ppm
Acido oleico (18:1;9)	482,7 ppm
Acido linoleico (18:9,12)	141,0 ppm
Estere ottilico dell'acido n-ottadecanoico	10,3 ppm
Tensioattivi anionici (MBAS*)	3,1 ppm

** MBAS: methylene blue active substance*

Bioremediation of Steelwork Wastewater. The Case of Degreasing Baths ABSTRACT

Alkaline spent degreasing baths are strongly polluted by oils and greases that remain on steel surface during rolling mill operations. Traditional chemical-physical methods, actually utilised for oily wastewater treatment, often are not able to reduce the value of organic content lower than 3,000 mg/l. In this article, it is described a bioremediation process of this type of wastewater as alternative to traditional methods.

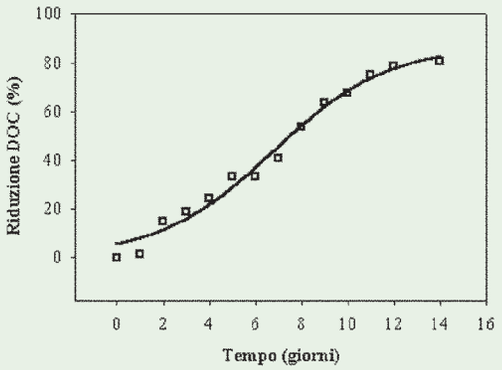


Fig. 4 - Riduzione del DOC nel tempo

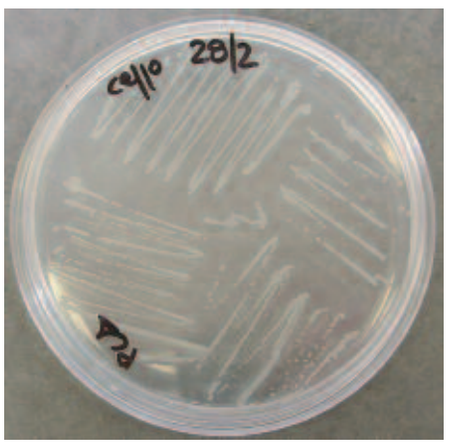
cesso di biodegradazione è governato dalla formazione di un'interfase lipide-acqua, sulla quale agiscono sia i batteri che i loro enzimi. La curva cinetica relativa alla degradazione della sostanza organica disciolta (misurata in termini di variazione temporale di DOC) conferma tale ipotesi mostrando un andamento di tipo sigmoide (Fig. 4). Per un sistema biologico classico di rimozione aerobica del materiale organico presente in un refluo, l'andamento cinetico previsto è di tipo asintotico: una fase iniziale piuttosto ripida, coincidente con un consumo rapido dell'inquinante da parte della biomassa, seguita da una fase asintotica relativa ad una lenta ossidazione biologica. In questo caso, l'andamento ottenuto mostra come lo step cineticamente limitante sia l'adsorbimento-desorbimento del lipide dalla fase bulk all'interfaccia, ovvero sul microrganismo. Va ricordato, infatti, che gli acidi grassi a catena lunga sono presenti in soluzione acquosa in diverse forme (particolato, adsorbito, ecc.), di cui la frazione solubile in acqua è piccolissima.

L'analisi gascromatografica dei prodotti di reazione, ottenuti nelle varie fasi della sperimentazione, mostra una quasi completa trasformazione degli acidi monoinsaturi, mentre gli acidi palmitico e stearico sembrano piuttosto recalcitranti all'azione biologica, il che è in accordo con quanto trovato in letteratura sull'azione dei batteri isolati dai nostri consorzi.

In ultimo, è stata effettuata anche una prova di biodegradazione del refluo siderurgico, con una colonia di *Stenotrophomonas maltophilia*, isolata e purificata dal consorzio operante nel bioreattore durante le prove precedenti. I risultati ottenuti, comparati con i precedenti, mostrano come l'assenza di sinergismo tra le varie specie porti ad una netta riduzione della resa del processo (DOC ridotto: 33%).

In conclusione possiamo affermare che è possibile sfruttare un approccio di tipo biotecnologico per ridurre il carico organico presente nelle acque dei bagni esausti di sgrassaggio alcalino e si possono raggiungere ottime rese di rimozione dell'inquinante mediante lo sviluppo *in situ* di consorzi microbici stabili.

Ringraziamenti: *Lo studio è stato condotto grazie al contributo della Comunità Europea del Carbone e dell'Acciaio nell'ambito del progetto internazionale "Biological degradation of organic pollutants in water circuits of degreasing systems", ECSC project n°7210/PR/042, Report EUR 20223EN, 2002.*



Bibliografia

[1] M. Fumagalli, *Metallurgia Italiana,* 2002, Marzo, 63.
[2] R.M. Atlas, C.E. Cerniglia, *Bioscience,* 1995, **45**(5), 332.
[3] R.M. Atlas, *Microbiological Review,* 1981, 180.
[4] X. Lefebvre *et al., Water Res.,* 1998, **10,** 3031.
[5] S. Aldrett *et al., Water Res.,* 1997, **11,** 2840.
[6] R. Vismara, La depurazione biologica, Hoepli, 1982.
[7] K. Lee *et al*., Proc. of Oil Spill Conference, American Petroleum Institute, Washington, DC., 1997, 697.
[8] T. Kaneshiro *et al*., *Current Microbiology,* 1995, **31,** 62.
[9] S.H. El-Sharkaway *et al., Appl. Environ. Microbiol.,* 1992, **58,** 2116.
[10] G.N. McDermott, Bailey's Industrial Oil and Fat Products, vol. 2, Wiley, New York, 1982, 527.
[11] K. Tano-Debrah *et al., Bioresource Techn.,* 1999, **69,** 133.
[12] E. Galli, *Le Scienze,* 1997, quaderni n° 106, 47.
[13] E. Yabuuchi *et al*., *Microbiol. Immunol.,* 1990, **34,** 99.
[14] N.J. Palleroni, J.F. Bradbury, *Int. J. Syst. Bacteriol.,* 1993, **43,** 606.
[15] K. Weil *et al., Lipids,* 2002, **37**(3), 317.
[16] J.D. Van Hamme *et al., Can. J. Microbiol.,* 2000, **46**(5), 441.
[17] K. Weil *et al., Chirality,* 2002, **14**(1), 51.