

BioMAc 2016
Bioreattori a Membrane (MBR)
e trattamenti avanzati per la depurazione delle Acque

Applicazione dei trattamenti MBR per la rimozione dei *microinquinanti*

Paola Verlicchi – Dipartimento di Ingegneria UNIFE

Palermo, 27-28 ottobre 2016

Sommaro

- **Introduzione**
 - Premessa metodologica
 - Focus sui microinquinanti

- **Destino dei microinquinanti nei sistemi MBR**
 - Proprietà chimico-fisiche di interesse
 - Previsione e comportamento osservato in impianti pilota e full scale

- **Discussione di alcuni casi di studio**
 - Reflui ospedalieri
 - Reflui di industrie petrolchimiche
 - Reflui di verniciatura

- **Considerazioni conclusive**


2

Microinquinanti di interesse

Con il termine “microinquinante” si intende una sostanza presente nelle acque in concentrazioni dell’ordine del ng/L-µg/L che può manifestare effetti negativi alla vita acquatica anche a concentrazioni così basse. Si distinguono in:

- **Microinquinanti minerali** quali metalli e metalloidi, elementi radioattivi (Pb, Cd, As, Hg, Sb, Ra, U...)

- **Microinquinanti organici** quali pesticidi, idrocarburi, solventi, farmaci, prodotti per la cura e l’igiene personale, agenti diagnostici, detergenti, disinfettanti, ormoni, ritardanti di fiamma, additivi per le plastiche,... composti distruttori endocrini


3

Microinquinanti - tipologie




Metallo	Base	Sistema nervoso	Fegato	Apparato gastro intestinale	Apparato respiratorio	Sangue	Ossa	Sistema endocrino	Cute	Apparato Cardio vascolare	Sistema Immunitario
Aluminio		+									
Argento		+	+	+							
Bario											
Cadmio		+	+	+						+	
Cromo		+									
Cobalto		+									
Manganese		+									
Nickel											
Rame		+									
Selenio		+									
Zinco		+									




Microinquinanti - cosa si dice?

Metalli pesanti nel corpo umano
Test per Alte dosi di mercurio, piombo sono questi i veleni che abbiamo...

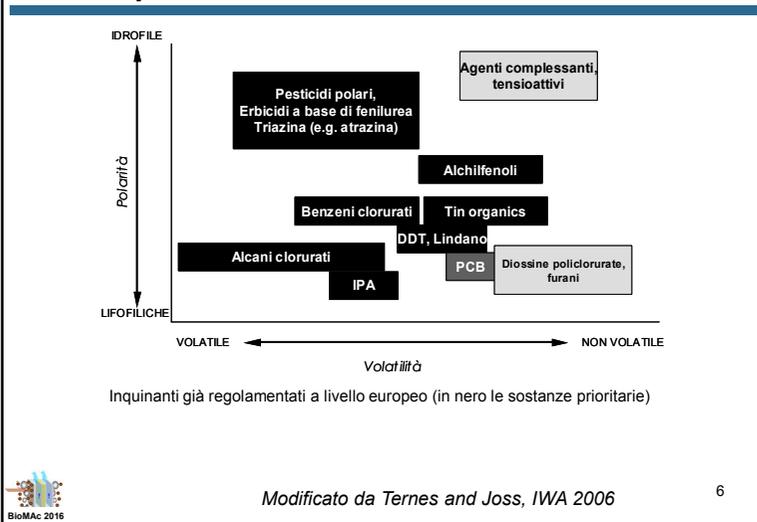
QUANTI PESTICIDI HO NEL PIATTO?

- Un terzo (36%) dei campioni di frutta e verdura analizzati nel 2011 presenta residui chimici (erbicidi, insetticidi, fungicidi, etc.)
- 17% nei vegetali, 15% nella carne, 64% in altri prodotti
- 1% oltre i limiti di legge

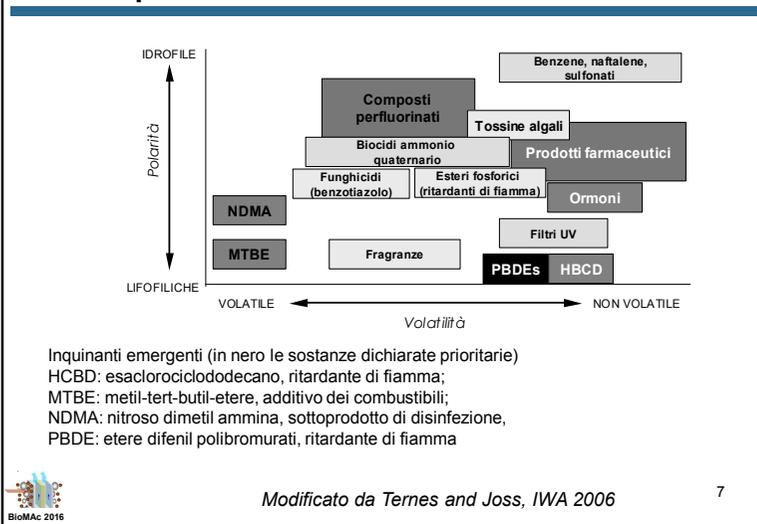
...AND A GLASS OF ICE WATER
YOU NEED A PRESCRIPTION FOR THAT
ASK YOUR DOCTOR IF TAP WATER IS RIGHT FOR YOU

BioMac 2016 5

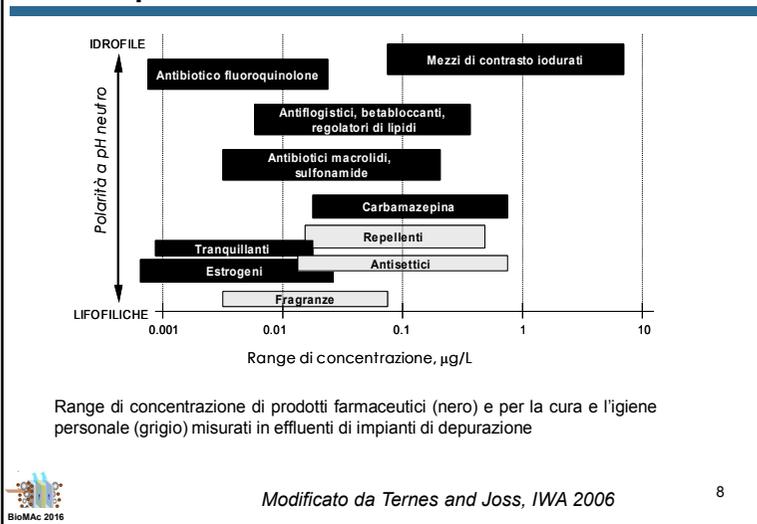
Microinquinanti - cosa si sa?



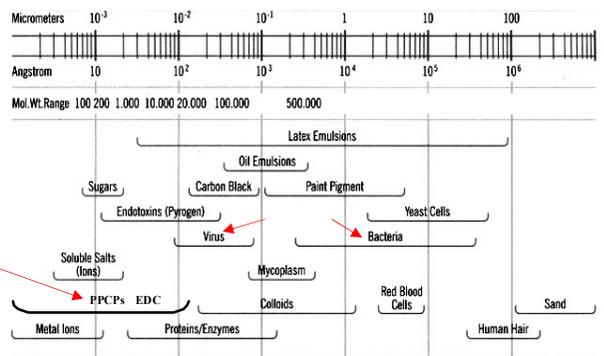
Microinquinanti - cosa si sa?



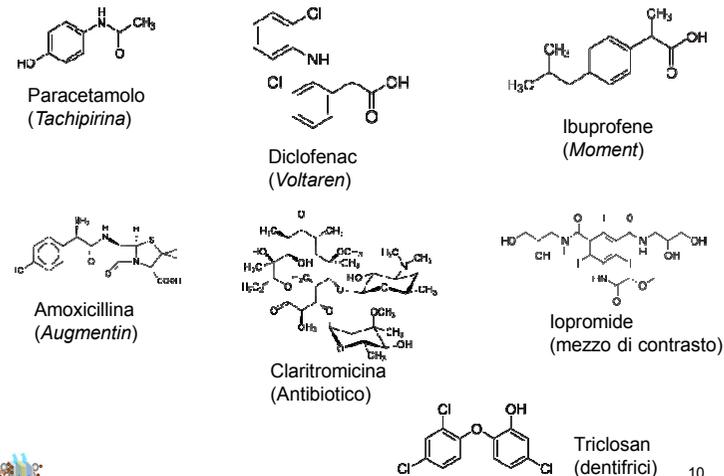
Microinquinanti - cosa si sa?



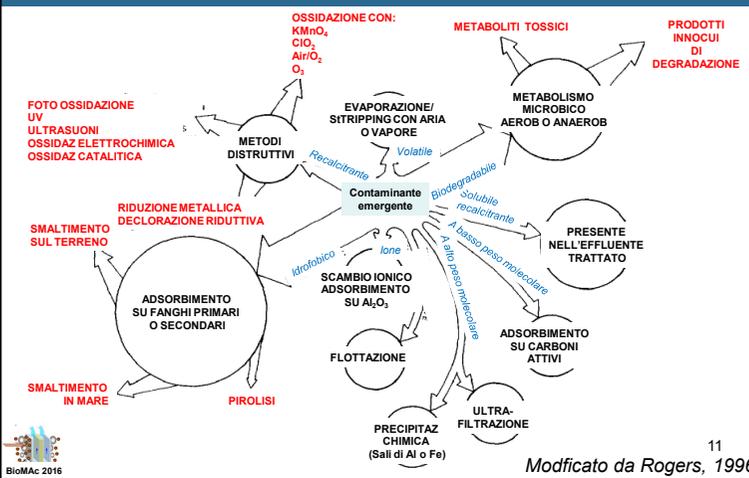
Microinquinanti - dimensioni



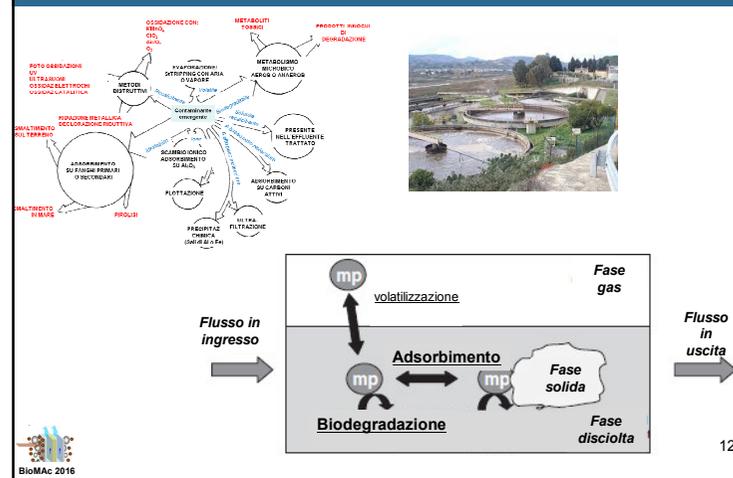
Microinquinanti - formula di struttura



Rimozione Microinquinanti - Meccanismi potenzialmente possibile



Rimozione Microinquinanti - Meccanismi di rimozione in un MBR



Come caratterizzare i micro-inquinanti

- Coefficiente di partizione acqua-ottanolo $\text{Log } K_{ow}$ o meglio $\text{Log } D_{ow}$
- Coefficiente di adsorbimento K_d
- Costante di dissociazione acido-base pK_a
- Costante cinetiche di biodegradazione k_{biol}

I valori dei coefficienti e delle costanti ci possono fornire informazione sulla tendenza del composto in esame

- a stare in acqua (idrofilo),
- a dissociarsi in ioni (positivi o negativi),
- ad adsorbire sulle particelle solido (di fango) e
- a degradarsi per via biologica.



13

Microinquinanti - caratteristiche

Composto	Peso molec	$\text{Log } K_{ow}$	$\text{Log } K_d$	k_{biol} L/(gSS d)	pK_a	Carica pH 7	Funzione
Ibuprofene	206.28	3.97	0.9	9-22		Negat	Analg
Paracetamolo	151.16	0.46			9.38	Neutr	Antinf
Diclofenac	296.15	4.51	1.2		4.15	Negat	Anti -infiam
Amoxicillina	365.41	0.87			2.4	Neut/neg	Antibiotico
Claritromicina	747.95	3.16	2.5-2.6	< 1.7	8.99	Positiva	Antibiotico
Triclosan	289.54	5.34				Neut/neg	Antisettico
Iopromide	791.12	-2.49	1	1-2		Pos/neut	ICM

La k_{biol} varia fra MBR e CAS

vedi per esempio Add info in Verlicchi et al., 2012



14

Criteri empirici

- Coefficiente di partizione acqua-ottanolo $\text{Log } K_{ow}$ o meglio $\text{Log } D_{ow}$
 - Coefficiente di adsorbimento K_d
 - Costante cinetiche di biodegradazione k_{biol}
 - Costante di dissociazione acido-base pK_a
- | | |
|---|----------------------------------|
| $\text{Log } K_{ow} < 2.5$ | composto molto idrofilo |
| $2.5 < \text{Log } K_{ow} < 4$ | composto moderatamente idrofilo |
| $\text{Log } K_{ow} > 4$ | composto lipofilo |
| $\text{Log } D_{ow} < 1$ | composto molto idrofilo |
| $1 < \text{Log } D_{ow} < 3$ | composto moderatamente idrofilo |
| $\text{Log } D_{ow} > 3$ | composto lipofilo |
| $\text{Log } K_d < 2.7$ | potenziale di adsorbimento basso |
| $\text{Log } K_d > 2.7$ | potenziale di adsorbimento alto |
| $k_{biol} < 0.1 \text{ L/(gSS d)}$ | scarsa degradabilità |
| $0.1 < k_{biol} < 10 \text{ L/(gSS d)}$ | buona degradabilità |
| $k_{biol} > 10 \text{ L/(gSS d)}$ | molto buona degradabilità |



15

Previsione di comportamento

Attempts to correlate biodegradation removal of a compound to its molecular characteristics were made by Tunkel et al. (2000). On the basis of a large set of organic chemicals, they found that compounds including esters, nitriles and aromatic alcohols have functional groups that may increase biodegradability, while aromatic amines, iodide, nitro and azo groups increase the persistence of the compound. Jones et al. (2005) reported that long and highly branched side chains (i.e. omeoprazole and ranitidine) render a compound more persistent as well as complicated aromatic ring structures (including norflouxetine, diazepam) and halogen groups (i.e. iopromide, diazepam).



Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: Removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment—A review

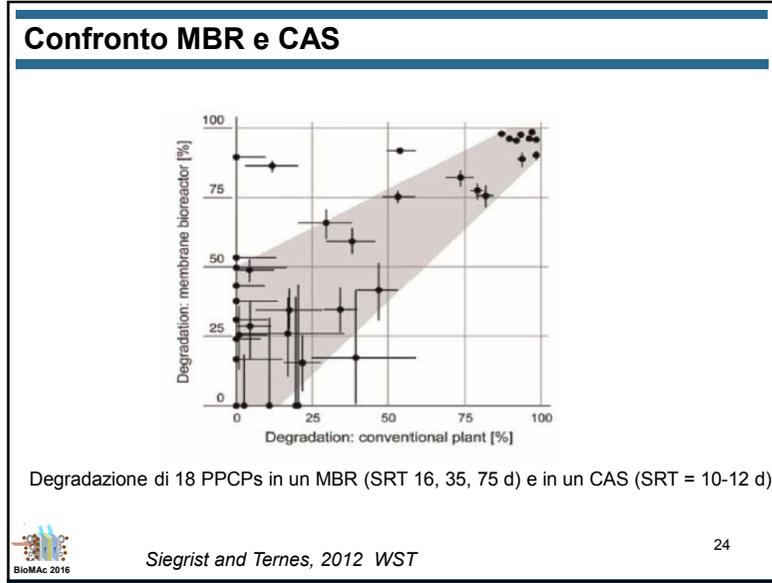
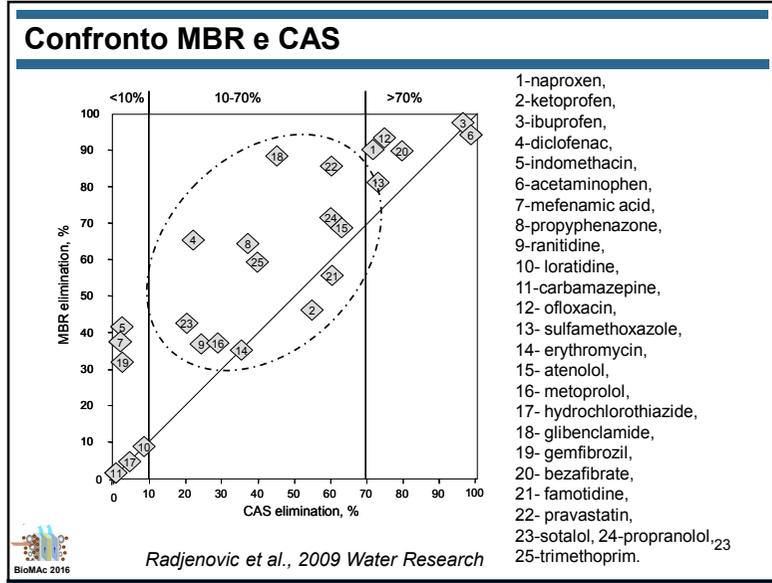
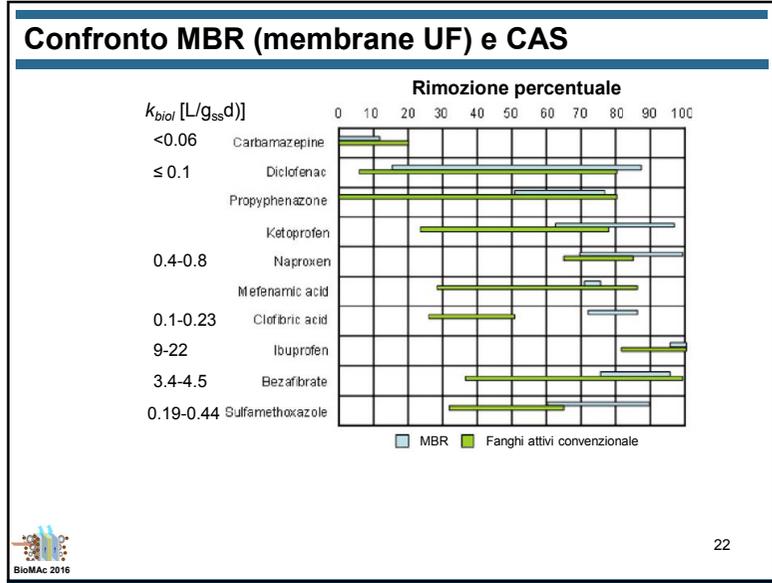
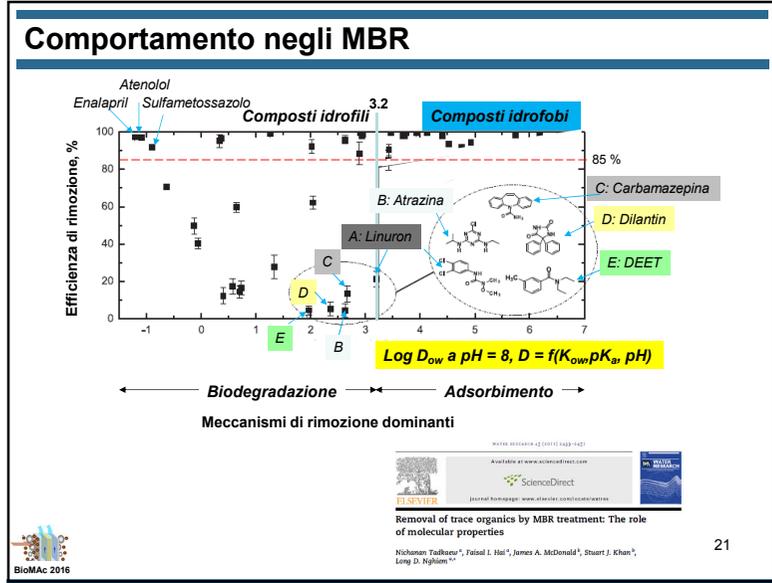
P. Verlicchi^{A,B}, M. Al Aukidy^A, E. Zambello^{A,B}

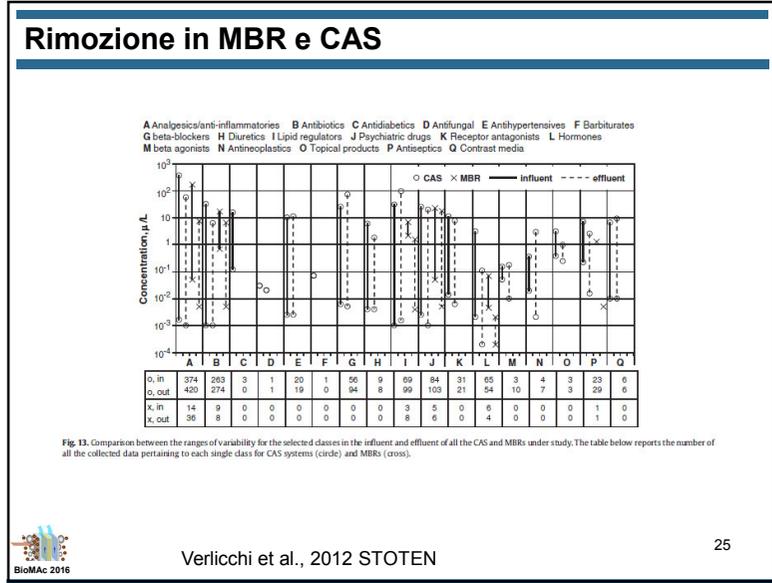
^A Dept. of Engineering, University of Ferrara, Via Sargola 1, 44122 Ferrara, Italy

^B Environmental Technology, Via Sargola 1, 44122 Ferrara, Italy



16



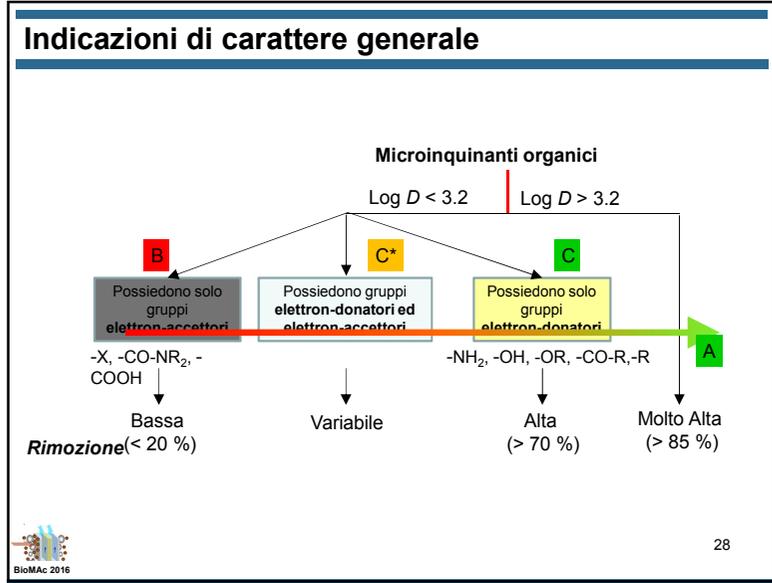
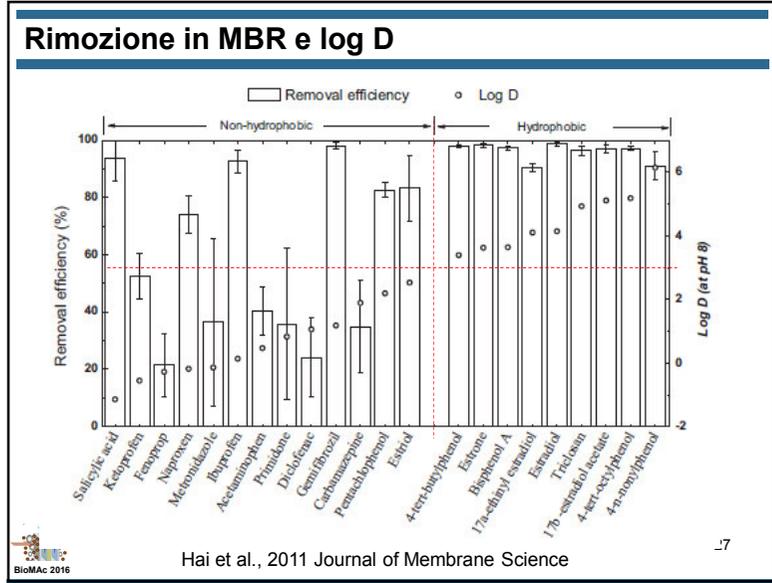


Rimozione in MBR e SRT

Table 5
Average removal efficiencies obtained in MBRs for the selected pharmaceuticals with respect to the operating SRT in the bioreactor and the corresponding references.

Class	Pharmaceutical compound	SRT [d]	Removal efficiency MBR [%]	References
Analgesics/anti-inflammatories A	Diclofenac	10/15	60/51	Clara et al., 2004; Kimura et al., 2007
	Ibuprofen	22/27/37/65	33/51/23/82	Clara et al., 2005a; Clara et al., 2005b; Quintana et al., 2005; Kimura et al., 2007; Clara et al., 2004; Kreuzinger et al., 2004; Kimura et al., 2007; Kreuzinger et al., 2004; Clara et al., 2005a; Clara et al., 2005b; Quintana et al., 2005; Kimura et al., 2007
	Ketoprofen	15	83	Kimura et al., 2007
	Mefenamic acid	15/65	77/93	Kimura et al., 2007
Antibiotics B	Naproxen	15	96	Kimura et al., 2007
	Azithromycin	37/65	71/98	Quintana et al., 2005; Kimura et al., 2007
	Clarithromycin	33/70	524	Göbel et al., 2007
	Erythromycin	16	57	Göbel et al., 2007
	Erythromycin	33/70/70	41/92/88	Göbel et al., 2007; Sahar et al., 2011; Göbel et al., 2007
	Erythromycin	16	34	Göbel et al., 2007
	Roxithromycin	33/70/70	26/79/87	Göbel et al., 2007; Sahar et al., 2011; Göbel et al., 2007
	Roxithromycin	16/20	39/75	Göbel et al., 2007; Kreuzinger et al., 2004
Lipid regulators I	Sulfamethoxazole	27/33/70/70	34/62/59/59	Clara et al., 2005b; Göbel et al., 2007; Sahar et al., 2011; Göbel et al., 2007; Kreuzinger et al., 2004; Göbel et al., 2007
	Sulfamethoxazole	11/16	57/37	Kreuzinger et al., 2004; Göbel et al., 2007
	Sulfapyridine	33/70/70	38/0/37	Göbel et al., 2007; Sahar et al., 2011; Göbel et al., 2007
	Sulfapyridine	16	60	Göbel et al., 2007
Psychiatric drugs J	Bezafrate	33/70	50/58	Göbel et al., 2007; Göbel et al., 2007
	Bezafrate	33/70/70	34/88/87	Göbel et al., 2007; Sahar et al., 2011; Göbel et al., 2007
	Bezafrate	10/11/20	87/94/76	Clara et al., 2004; Kreuzinger et al., 2004; Kreuzinger et al., 2004
Hormones L	Clofibrate	22/27/37	77/96/91	Clara et al., 2005a; Clara et al., 2005b; Quintana et al., 2005
	Clofibrate	15/65	50/82	Kimura et al., 2007
Hormones L	Carbamazepine	10/11	0/11	Clara et al., 2004; Kreuzinger et al., 2004
	Carbamazepine	22/27	-13/44	Clara et al., 2005a; Clara et al., 2005b
	Estradiol	30	99	Joss et al., 2004
	Estrone	22/30	97/96	Clara et al., 2005a; Joss et al., 2004
Hormones L	Ethinylestradiol	10/11/20	70/62/25	Clara et al., 2004; Kreuzinger et al., 2004
	Ethinylestradiol	30	76	Joss et al., 2004

Verlicchi et al., 2012 STOTEN 26



Applicazioni

Table 1 MBRs in industrial wastewater treatment (ATV-DVWK, 2002)

Industry sector	Numbers	Flux (m ³ /d)
Automobile	1	225
Chemical industry	15	70–1,360
Leachate	48	10–18,000
Food industry	9	100–1,840
Tannery	5	40–800
Composting	2	40–50
Cosmetics	3	120–680
Malthouse	2	100
Paper	1	900
Pharmaceutical industry	15	50–1,500
Ships/cruisers	15	10–740
Tank cleaning	3	200
Textile industry	5	10–1,440
Rendering plants	4	40–960

Membrane bioreactors in industrial wastewater treatment – European experiences, examples and trends

P. Cornel and S. Krause
 Technische Universität Darmstadt, Institut WAR, Petersenstrasse 13, 64287 Darmstadt, Germany
 (E-mail: p.cornel@wwar.tu-darmstadt.de)

WST 2006, 53(3)37-44

Applicazione MBR per reflui ospedalieri

Science of the Total Environment 114 (2015) 403–411

Contents lists available at ScienceDirect

Science of the Total Environment

journal homepage: www.elsevier.com/locate/scitotenv

Review

What have we learned from worldwide experiences on the management and treatment of hospital effluent? – An overview and a discussion on perspectives

P. Verlicchi^{a,b,*}, M. Al Aukidy^a, E. Zambello^a

^a Department of Engineering, University of Ferrara, Via Sargat 1, 44122 Ferrara, Italy
^b Fondazione IRI, Institute of the University of Ferrara, Via Sargat 46, 44122 Ferrara, Italy

Pharmaceutical Input and Elimination from local sources

Final report of the European cooperation project PILLS

2907

© IWA Publishing 2010 Water Science & Technology—WST | 41:10 | 2010

Management of hospital wastewaters: the case of the effluent of a large hospital situated in a small town

Paola Verlicchi, Alessio Galletti and Luigi Masotti

Micro-pollutants in Hospital Effluent: Their Fate, Risk and Treatment Options

Paola Verlicchi, Alessio Galletti, Mira Petrovic, and Damia Barceló

D. Barceló (ed.), *Emerging Organic Contaminants and Human Health*, *Hum Environ Chem* (2012) 20: 139–172, DOI 10.1007/978-94-007-698-201_134, © Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2012, Published online: 17 January 2012

Applicazione MBR per reflui ospedalieri

DANIMARCA: MBBR+O₂, MBR, MBR+O₂, MBR+O₂+H₂O₂, MBR+Cl₂, MBR+PAC, MBR+GAC+O₂+H₂O₂, MBR+O₂+GAC+UV

OLANDA: MBR+O₂+GAC, MBR+O₂+GAC, MBR+GAC+UV+H₂O₂+GAC

LUSSEMBURGO: MBR+UV, MBR+UV+H₂O₂, MBR+O₂+H₂O₂, MBR+RO

BELGIO: CAS/MBR

FRANCIA: preclorazione, AS+ fixed biotilm ob supports+UF

SPAGNA: Coag+FL, Coag+FL+FLO, Fungal bioreactor

ITALIA: Prechlorin, MBR, MBR+O₂+UV

GRECIA: CAS+Cloraz

TURCHIA: O₂UV, O₂UV/H₂O₂

IRAN: CAS+Cloraz, Anaer fixed film bioreactor

INDIA: CAS+Sand Filtr+Cloraz, Coag+Filtr+Chlorin

EGITTO: CAS

ETIOPIA: Lagune

INDONESIA: Aerated fixed film bioreac.+O₂

GERMANIA: MBR; MBR+NF/RO, MBR+O₂+Sand filtr, MBR+PAC+filtraz su sabbia

SVIZZERA: MBR, MBR+PAC, MBR+O₂+moving bed reactor, MBR+UV+moving bed bioreactor, MBR+UV/TiO₂+moving bed bioreactor

AUSTRIA: MBR, MBR+GAC, MBR+UV+GAC, MBR/CAS

NEPAL: Fossa settica+CW(H-SSF+V-SSF)

CINA: MBR, MBR+Cloraz

KORES: FL+PAC, FL+CAS

TAIWAN: O₂

TAILANDIA: Photo-Fenton, photo-Fenton+CAS

Prevedono MBR Lab Pilot Full

Verlicchi et al., 2015 STOTEN

Lessons learned da full scale plants

- la separazione di un reattore biologico in una cascata di reattori migliora la rimozione,
- i batteri nitrificanti giocano un ruolo chiave nella biodegradazione dei composti farmaceutici in impianti operanti a elevati SRT,
- impianti biologici caratterizzati da elevate rimozioni di azoto sembra che raggiungano maggiori rimozioni per i farmaci rispetto ad altri trattamenti come i biofiltri sommersi o i reattori a biomassa adesiva

A

HHW
UWW
IWW

Pumping station → Screen → Grit removal (20 m³) → 1. Desphospho: 100 m³ → 2. Ulenitr: 250 m³ → 3. Nitrif: 300 m³ → Membrane tank: 72 m³ → Ozone reactor: 21 m³ → UV reactor: 110 L

SRT = 30 d

Membrane pore size: 0.1 μm

Excess sludge

HHW generato da un ospedale di 900 letti e 2500 addetti
 UWW generato dalla catchment area di circa 1500-1700 abitanti
 IWW dovute alle attività industriali pari a circa 500 AE

Verlicchi et al., 2010 WST

Trattamenti reflui petrolchimici (Porto Marghera)

Water Environment Research, Volume 83, Number 8

Improvement in the removal of micropollutants at Porto Marghera industrial wastewaters treatment plant by MBR technology

S. Cattaneo, F. Marciano, L. Masotti, G. Vecchiato, P. Verlicchi and C. Zaffaroni

Efficacy and Reliability of Upgraded Industrial Treatment Plant at Porto Marghera, near Venice, Italy, in Removing Nutrients and Dangerous Micropollutants from Petrochemical Wastewaters

Paola Verlicchi*, Serena Cattaneo†, Ferdinando Masotti†, Luigi Masotti†, Giuseppe Vecchiato†, Carlo Zaffaroni†

Acque reflue industriali

Pretreated industrial wastewaters

37

Limiti da rispettare e performance dell'impianto

Table 12—Average, minimum, and maximum concentrations and standard deviation for metals and halogenated and aromatic solvents in the permeate (SD = standard deviation; THOS = total halogenated organic solvents; TAOS = total aromatic organic solvents).

Metals	Average	Minimum	Maximum	SD	Metals	Average	Minimum	Maximum	SD
Al, µg/L	44.2	14	235	29	Sb, µg/L	0.81	0.5	2	0.3
Fe, µg/L	180	90	401	67	V, µg/L	3.7	1.4	7.5	1.3
Zn, µg/L	40	5	111	26	Se, µg/L	3.6	2.5	5	1.2
Cr ³⁺ , µg/L	7.2	0.5	32	5.1	Sn, µg/L	0.6	0.5	2	1.4
Ni, µg/L	7.2	0.5	27	4.7	B, µg/L	288	68	675	185
Cu, µg/L	2.3	0.5	7.5	1.3	Ba, µg/L	28	12	106	12
As, µg/L	2.05	0.5	3.8	0.7	Mn, µg/L	20	1	63	14
Co, µg/L	0.46	0.25	2	0.3	THOS, µg/L	15.9	5	126	16.2
Hg, µg/L	0.098	0.05	0.83	0.1	TAOS, µg/L	2.56	0.2	5	1.78

Verlicchi et al.

Table 13—Required and achievable removal rates for the 10 forbidden substances (PAH = polycyclic aromatic hydrocarbons; PCBs = polychlorinated biphenyls).

Parameter	Expected influent content	Overall removal rate achieved	Regulatory limits	Required removal rate
CN	> 100 µg/L	97%	5 µg/L	93%
As	> 5 µg/L	69%	10 µg/L	90%
Cd	—	80%	5 µg/L	80%
Hg	> 2 µg/L	95%	3 µg/L	80%
Pb	> 5 µg/L	90%	50 µg/L	80%
Other organic chlorine pesticides	—	93%	< LOD*	93%
Hexachlorobenzene	> 20 ng/L	93%	< LOD	Absent
Tributyltin	> 0.1 µg/L	90%	< 0.01 µg/L	Absent
PCB	—	98-99.5%	< 0.001 µg/L	90%
Dioxins	> 0.5 pg/L	93%	50 pg L ⁻¹	90%
PAH	> 300 µg/L	93%	10 µg/L	95%

* LOD = limits of detection. Depending on the substance.

38

Indagini presso lo stesso impianto

Fig. 1. Configurations applied in the pilot-scale MBR.

Malamis et al., 2015 Desalination and Water Treatment

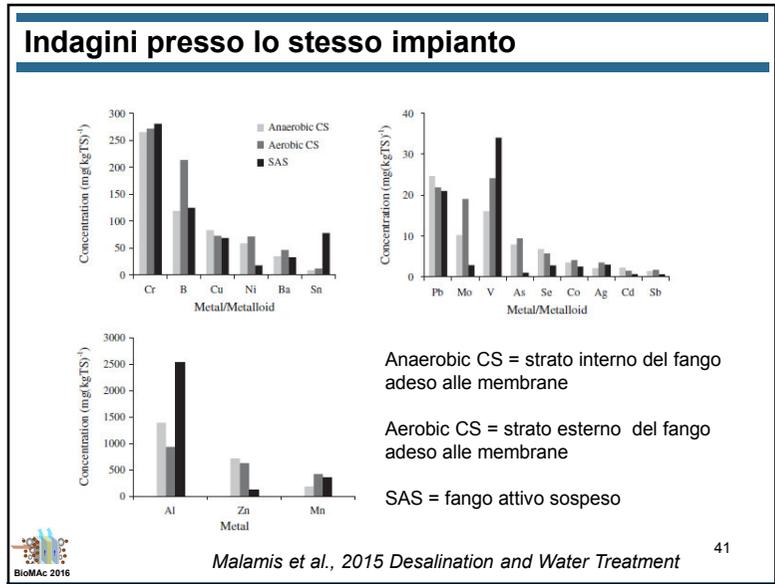
39

Indagini presso lo stesso impianto

chiariflocculazione

Malamis et al., 2015 Desalination and Water Treatment

40



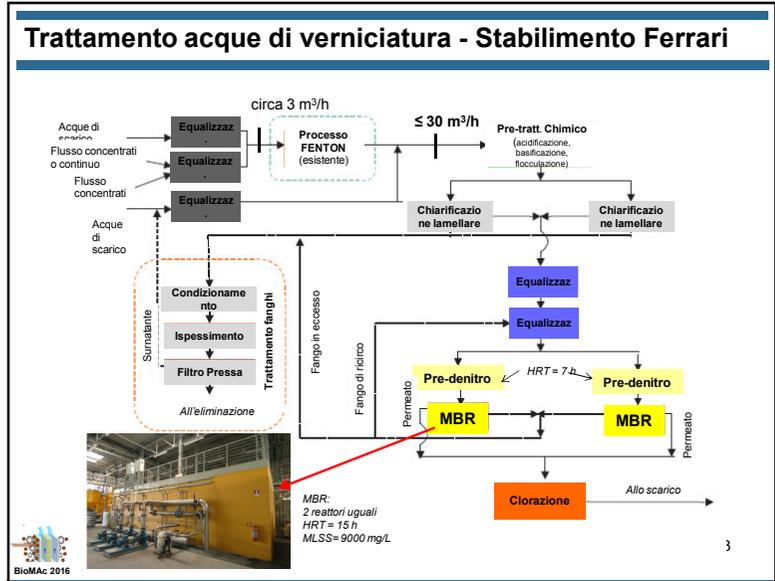
Indagini presso lo stesso impianto

4. Conclusions

The MBR coupled to the physicochemical pre-treatment step demonstrated to safeguard the effluent quality for petrochemical effluents. The performance of the MBR with respect to metals/metalloids removal was variable since As, B, Ba, Mo, Al, Ni, Se, Sb, V and Zn were poorly removed (<40%), Pb, Hg, Cu, Ag, Cr, Mn and Co were removed at 40-70% and Fe at >70%. The PAHs were effectively removed by the clariflocculation unit, while benzene and toluene were removed by the MBR to the level of 1-2 µg L⁻¹. Specific metals/metalloids were found to accumulate much more in the CS than in the SAS, following the order As > Zn > Mo > Ni > Cd > Sb > Fe > Se > Co.

CS = clogged sludge; SAS = suspended activated sludge

Malamis et al., 2015 Desalination and Water Treatment 42



To take home

- I trattamenti a membrane sono adottati in molti Paesi per il trattamento *dedicato* di reflui ospedalieri, reflui petrolchimici e di varie tipologie industriali al fine di garantire una maggiore rimozione di composti recalcitranti (non tutti sempre regolamentati), microorganismi.
- Rappresentano uno stadio centrale nel trattamento delle acque cui si aggiungono appropriati pretrattamenti (per ridurre lo sporco delle membrane) e post-trattamenti per completare la rimozione dei composti più recalcitranti che necessitano di AOPs.
- È tuttavia difficile prevedere il comportamento del cocktail di microinquinanti, specie in quei reflui soggetti a non trascurabili variazioni di concentrazioni degli inquinanti (su base settimanale, mensile, annuale) che influiscono i processi di rimozione.

44

Vi ringrazio per l'attenzione



Paola Verlicchi
Università degli Studi di Ferrara
Paola.verlicchi@unife.it

