



Università degli Studi di Napoli Federico II
SCUOLA POLITECNICA E DELLE SCIENZE DI BASE
Dipartimento di Ingegneria Civile, Edile e Ambientale
Corso di studio Magistrale in Ingegneria per l'Ambiente e il Territorio



“Bioraffinazione di reflui oleari”

Anno accademico 2017-2018

Relatore:
Ch.mo Prof. Ing.
Massimiliano Fabbricino

Correlatori:
Prof. Ing. Luigi Frunzo
Ing. Vincenzo Luongo

Candidate:
Roberta Palmieri
M67000345
Teresa Maria Tufano
M67000356



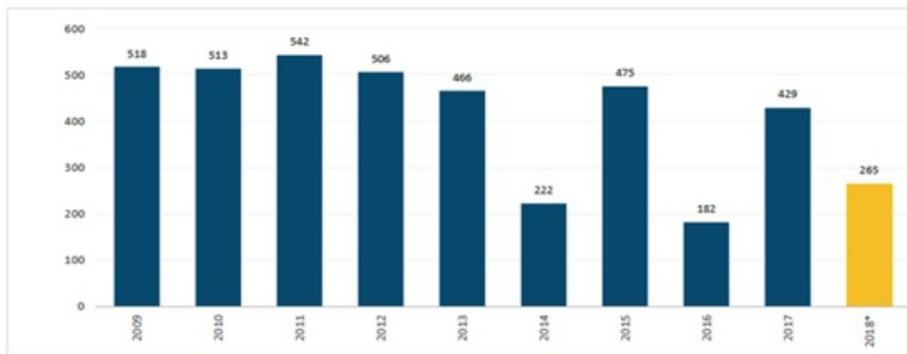
SCOPO DELLA TESI

Valorizzazione delle acque di vegetazione tramite il processo di *Dark Fermentation*

ACQUE DI
VEGETAZIONE

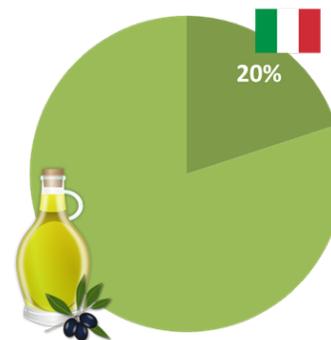
Valorizzazione

PRODOTTI
ELEVATO
VALORE
AGGIUNTO

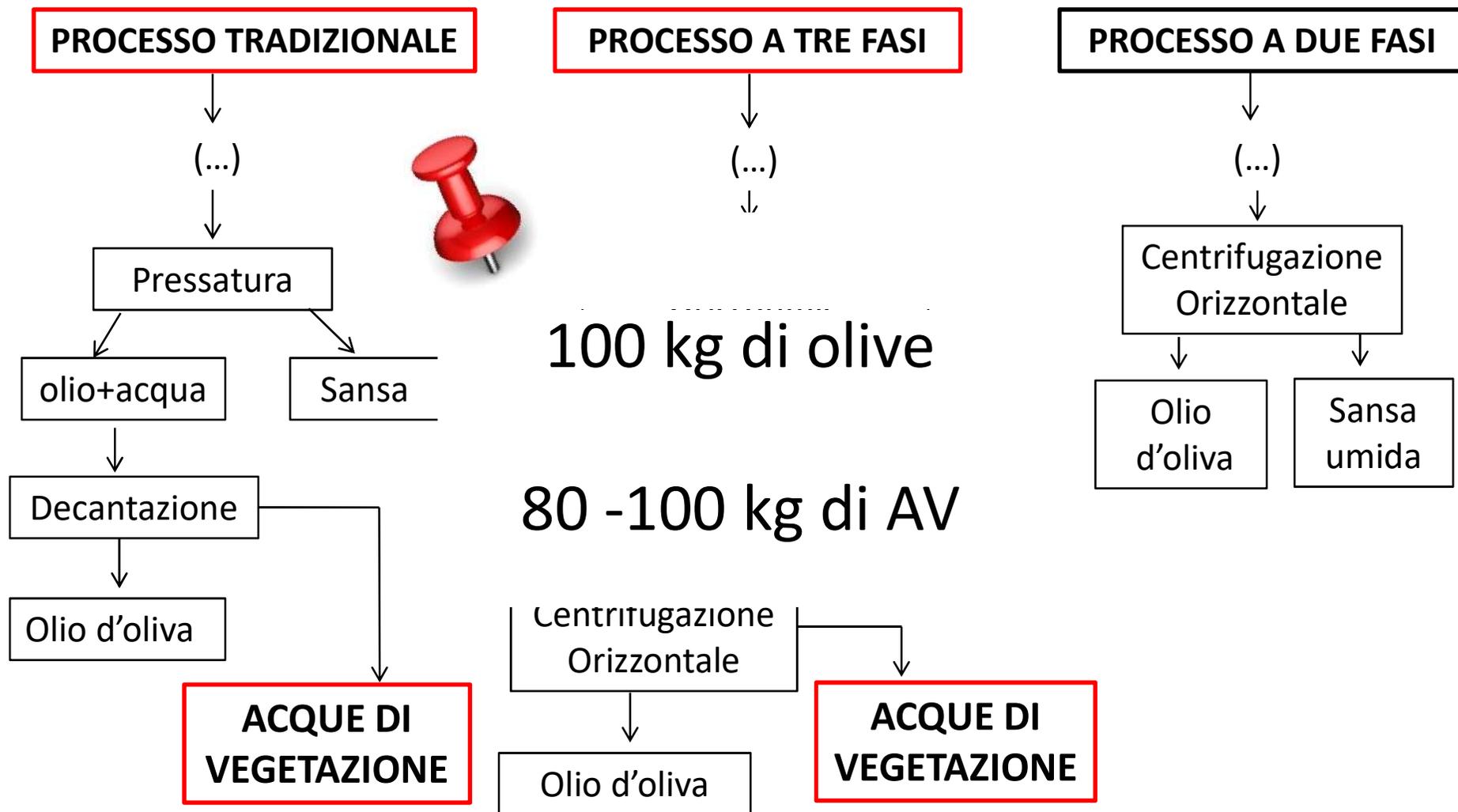


Esportazioni mondiali

■ Italia ■ Altri



ACQUE DI VEGETAZIONE





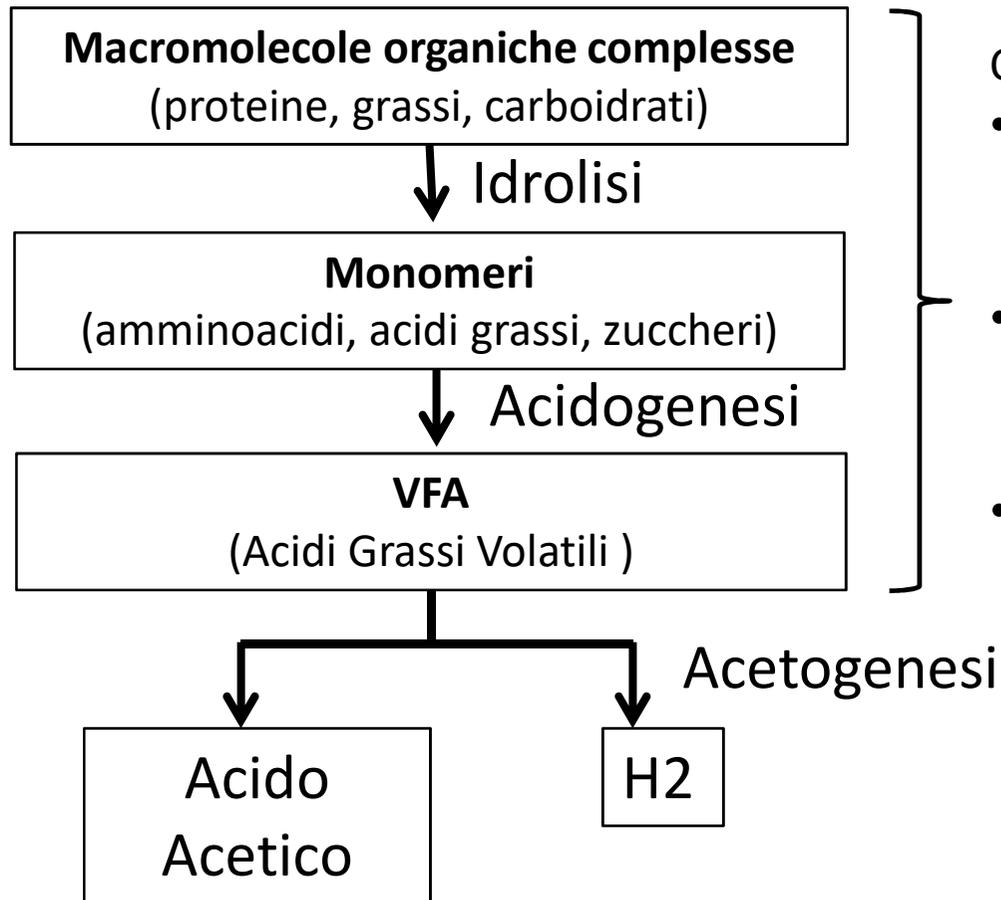
ACQUE DI VEGETAZIONE

| | |
|------------------------------|-------------|
| pH | 4.7 – 5.8 |
| Acqua (%) | 79.8 – 96.5 |
| COD (g/l) | 29 - 318 |
| Composti Organici (%) | 2.6 – 18.3 |
| Polifenoli (%) | 0.3 – 2.4 |





DARK FERMENTATION



Condizioni operative:

- HRT brevi al fine di mantenere condizioni acidogeniche
- Regime termico mesofilo termofilo
- pH controllato (pH<7)

PROVE SPERIMENTALI

| | PERIODO DI PROVA | N. REATTORI | Inoculo | Substrato |
|---------|-------------------------------------|-------------|---------|-----------|
| SET I | 12 Giugno 2018 – 22 Giugno 2018 | 4 | D1 | AV1 |
| SET II | 25 Giugno 2018 – 04 Luglio 2018 | 6 | D1 | AV1 |
| SET III | 8 Ottobre 2018 – 23 Ottobre 2018 | 6 | D2 | AV3 |
| SET IV | 10 dicembre 2018 – 21 Dicembre 2019 | 8 | D2 | AV3 |

SET I



SET II



SET III



SET VI



CARATTERIZZAZIONE MATRICI UTILIZZATE

| DIGESTATO BUFALINO | (D1) Digestato 1 | (D2) Digestato 2 |
|---------------------------|---------------------|---------------------|
| TS (gr/l) | 67.46 | 67.26 |
| VS (gr/l) | 47.76 | 46.90 |
| COD (grO ₂ /l) | 70.69 | 69.41 |

| ACQUE di VEGETAZIONE | IMPIANTO DI PROVENIENZA | pH | COD [grO ₂ /l] |
|-------------------------|----------------------------|------|------------------------------|
| AV1 | IMPIANTO A 3 FASI | 4.00 | 138.75 |
| AV3 | IMPIANTO TRADIZIONALE | 4.71 | 131.66 |

PREPARAZIONE REATTORI



$$\frac{F}{M} = 2 \left[\frac{\text{gr COD}_F}{\text{gr COD}_M} \right]$$

CAMPIONAMENTI e ANALISI



- PRELIEVO DEL BIOGAS
- MISURAZIONE DEL VOLUME DI BIOGAS PRODOTTO
- PRELIEVO LIQUIDO DI 2ML della SOLUZIONE LIQUIDA
- MISURAZIONE DEL pH della SOLUZIONE LIQUIDA



PROVE SPERIMENTALI

SET I



SET II



SET III



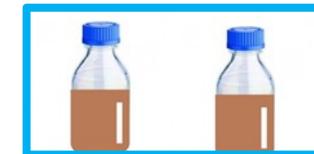
SET VI



NON
PRETRATTATA



TERMICO

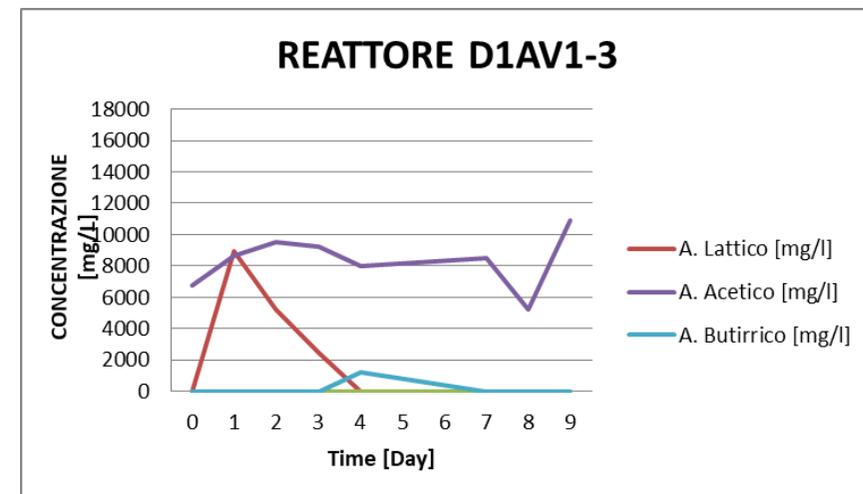
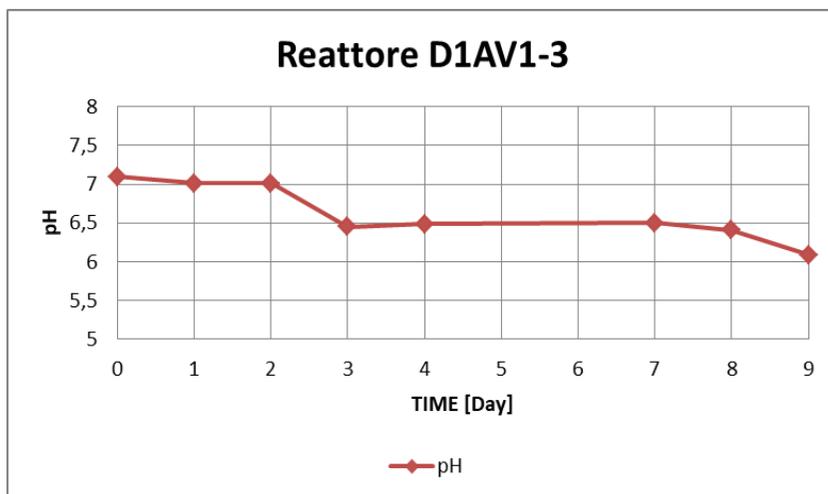
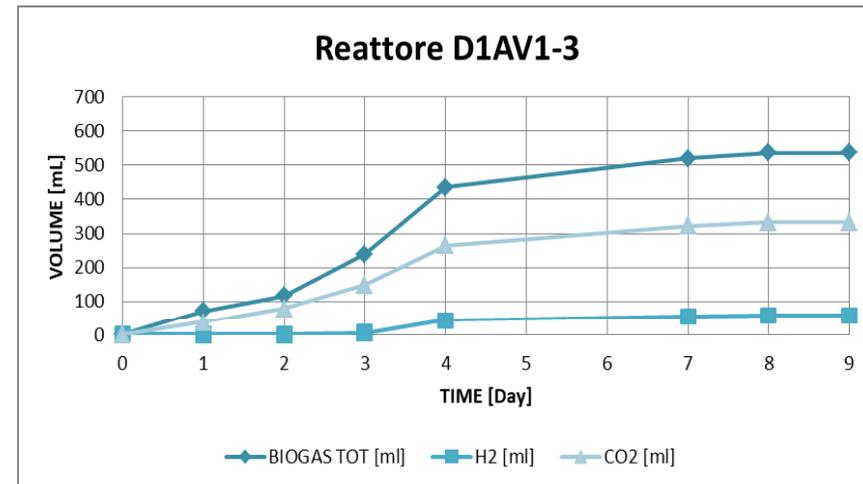
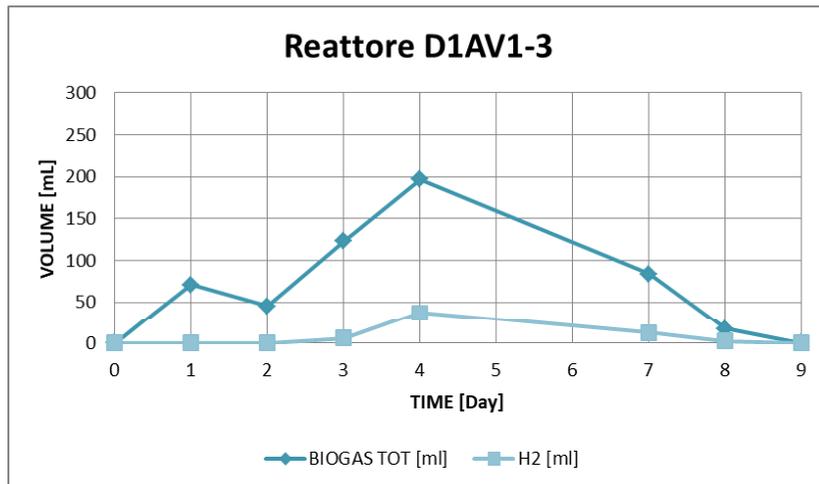


STERILIZZAZIONE

RISULTATI



NON PRETRATTATA

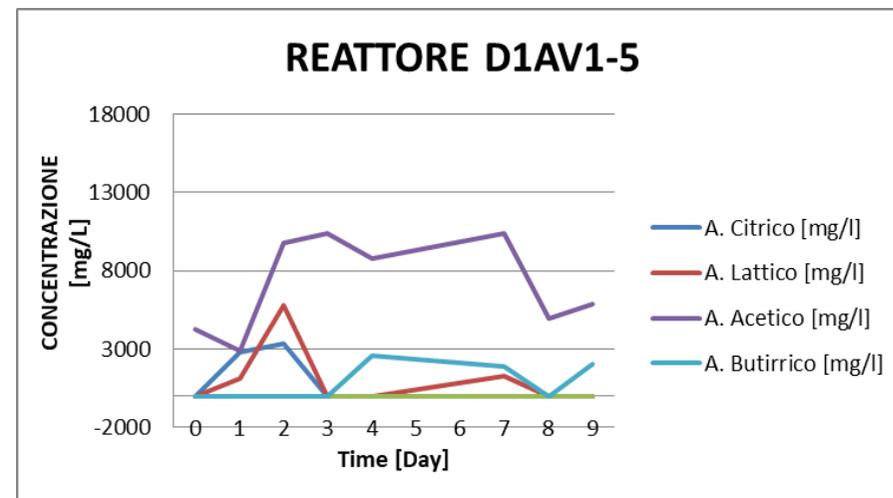
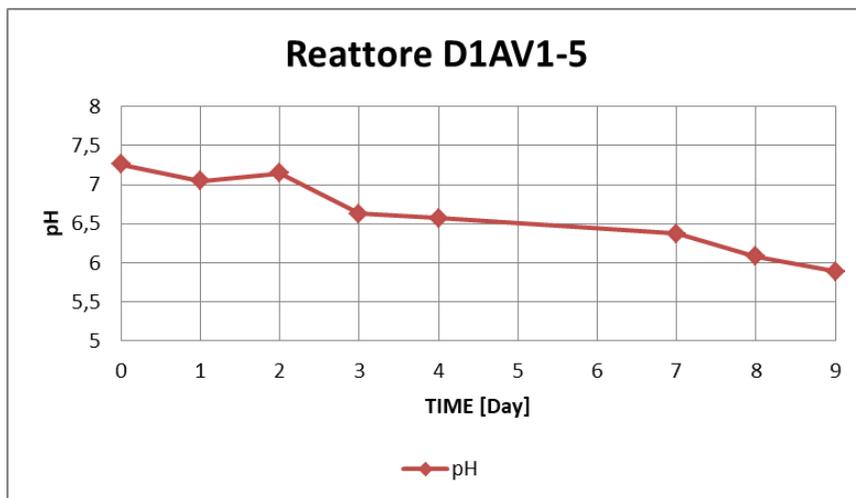
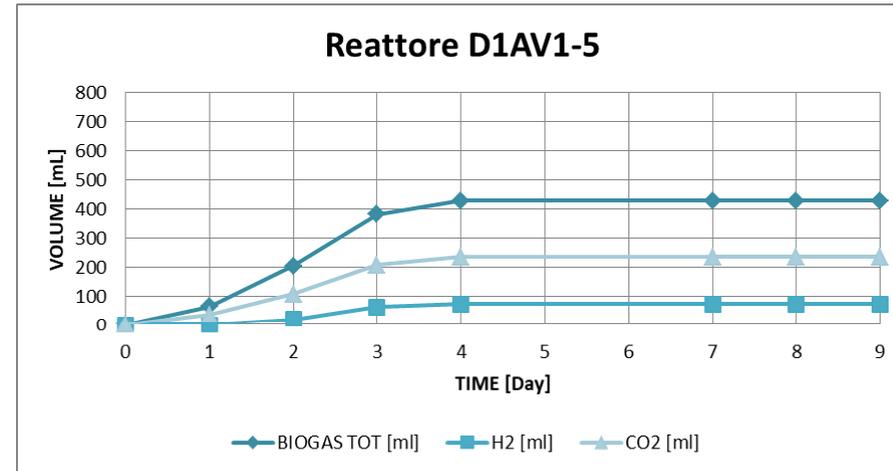
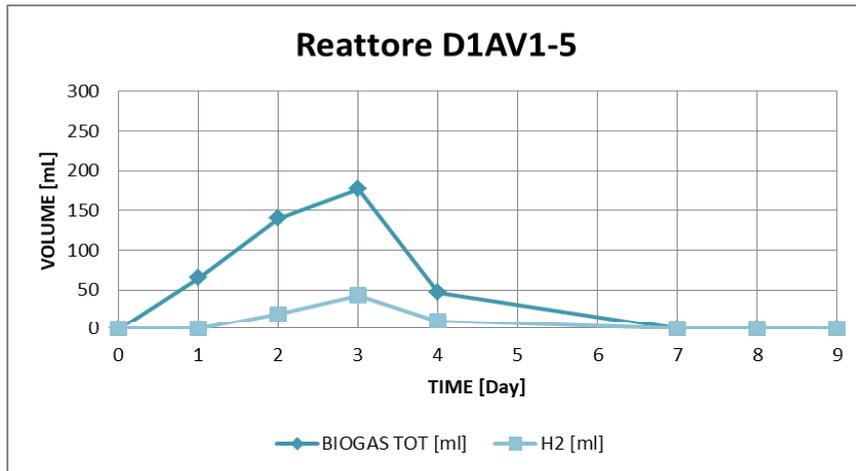




RISULTATI



TERMICO

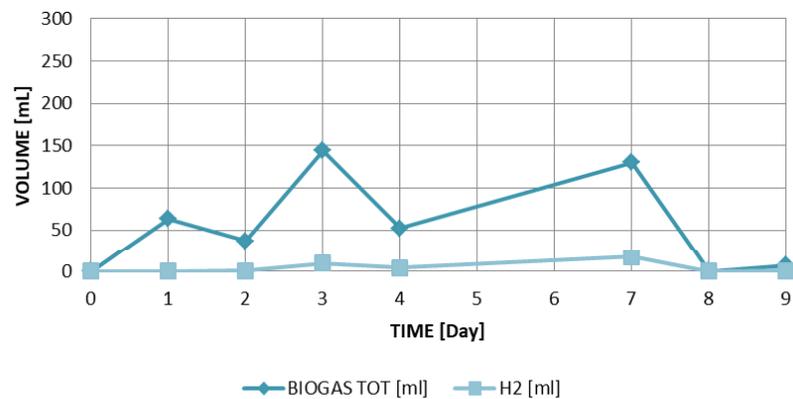


RISULTATI

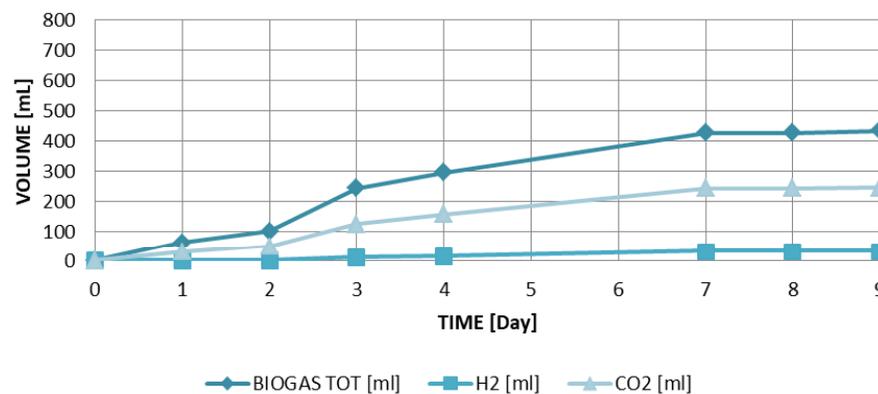


STERILIZZAZIONE

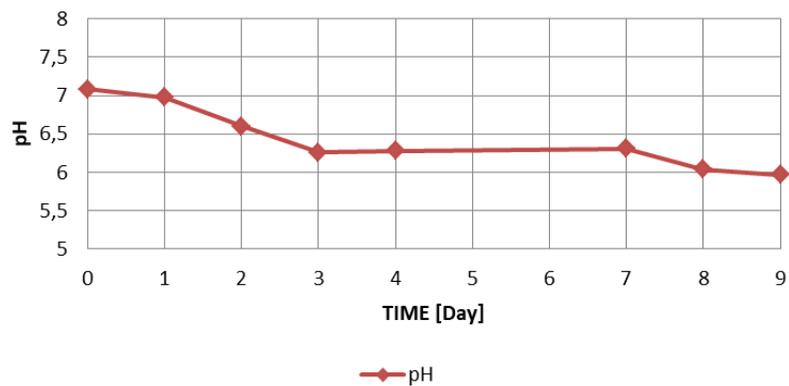
Reattore D1AV1-7



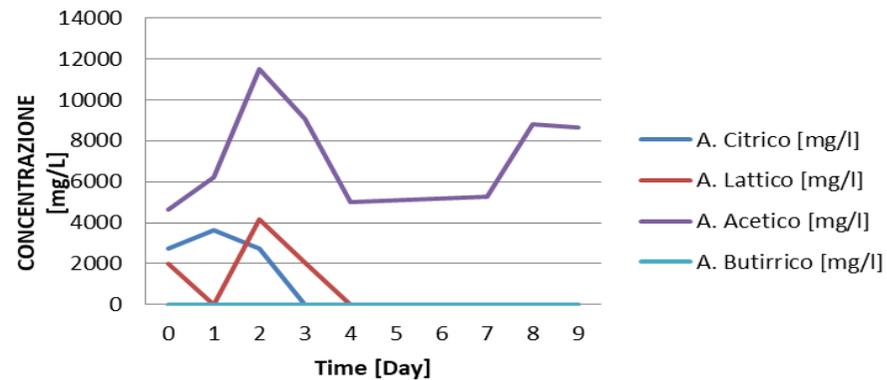
Reattore D1AV1-7



Reattore D1AV1-7



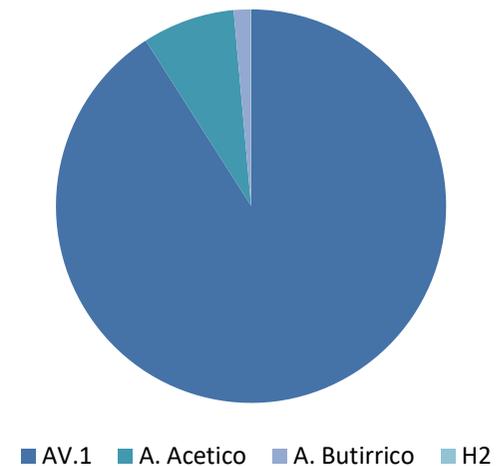
REATTORE D1AV1-7



PROVE SPERIMENTALI - CONCLUSIONI

Complessivamente il processo biologico di conversione non ha mostrato i risultati sperati.

| REATTORE | (%) COD CONVERTITO | | | |
|-----------------|---------------------|---------------|-----------------|------|
| | BioH ₂ | Acido Acetico | Acido Butirrico | TOT |
| NESSUNO | 0.07 | 8.41 | 1.49 | 9.97 |
| TERMICO | 0.08 | 4.55 | 2.97 | 7.60 |
| STERILIZZAZIONE | 0.04 | 6.65 | 1.12 | 8.58 |





Caratterizzazione di sostanze Ignote





IDENTIFICAZIONE SOSTANZE IGNOTE



IGNOTO 1

IGNOTO 2

FASI:

1. SEPARAZIONE

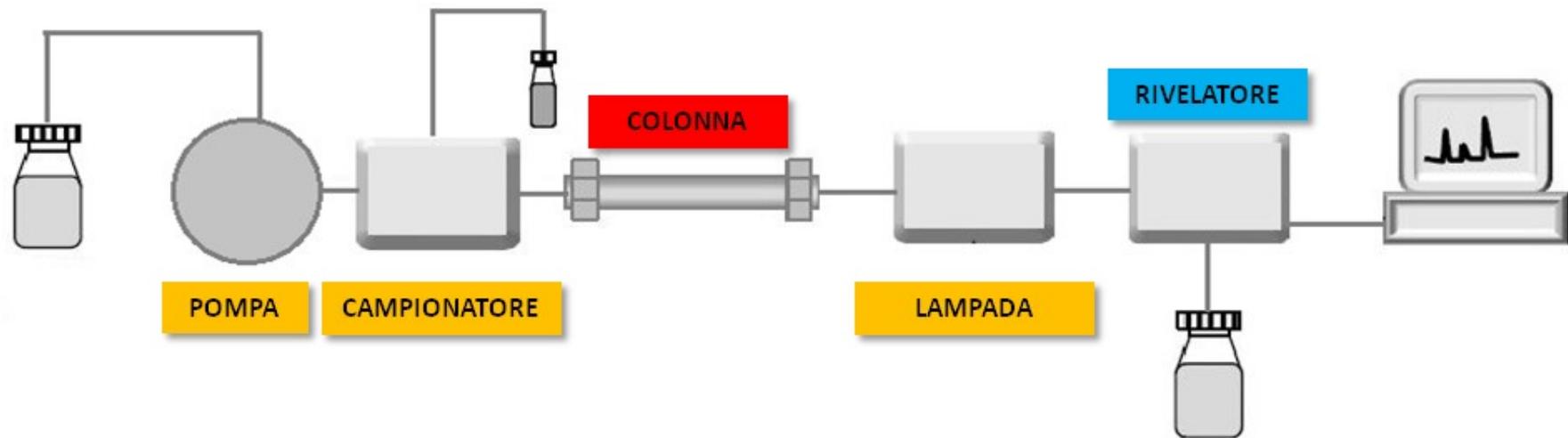
2. PREPARAZIONE CAMPIONE

3. ANALISI DI RISONANZA

MAGNETICA NUCLERE (NMR)



HPLC (High Performance Liquid Chromatography)





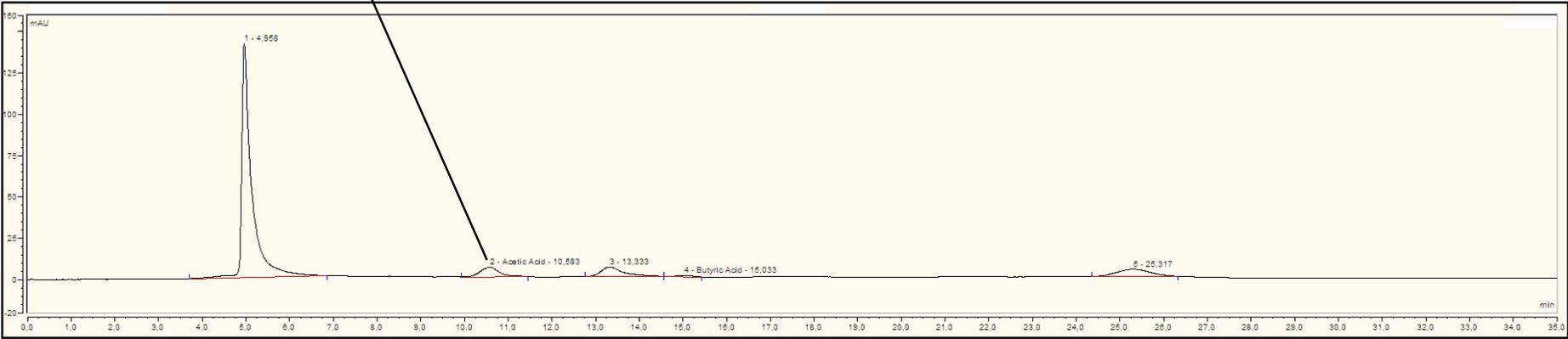
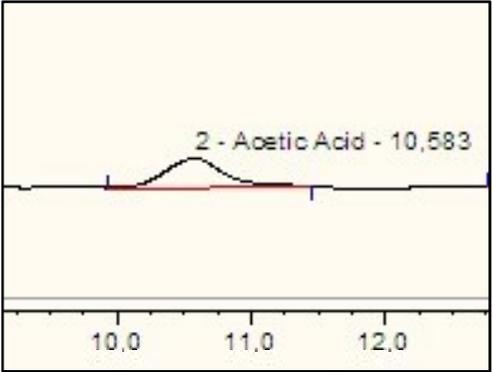
CROMATOGRAMMA HPLC

CARATTERISTICHE DEL PICCO



Coefficiente specifico

CONCENTRAZIONE

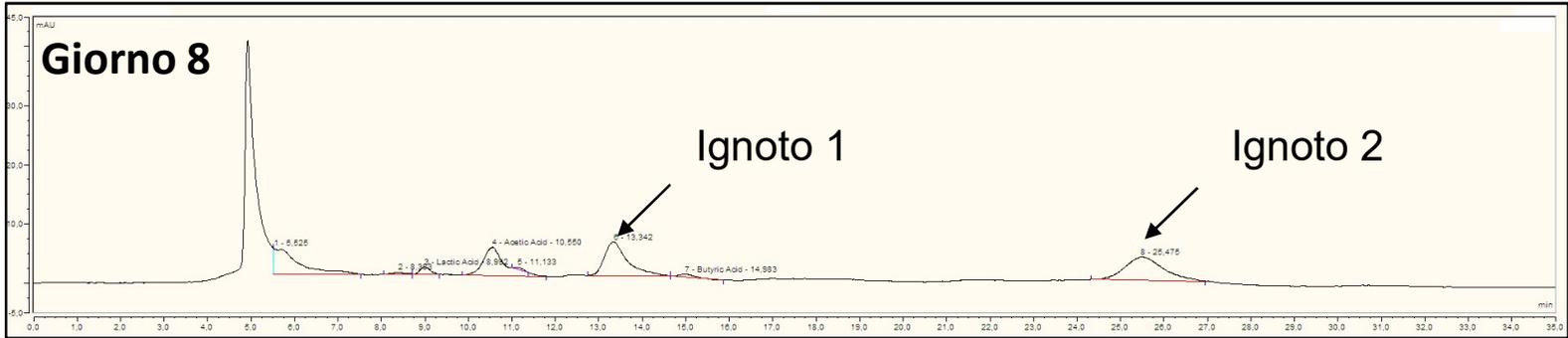
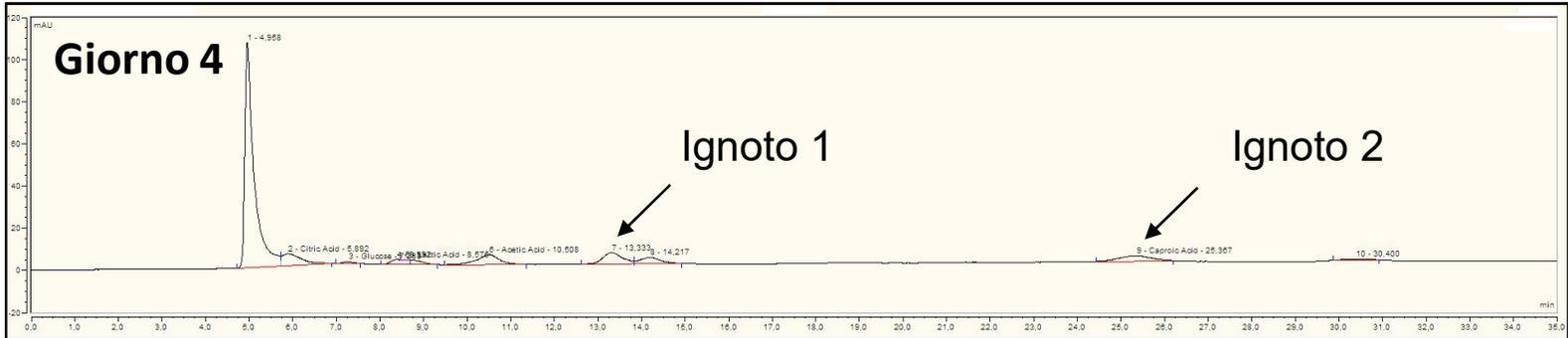
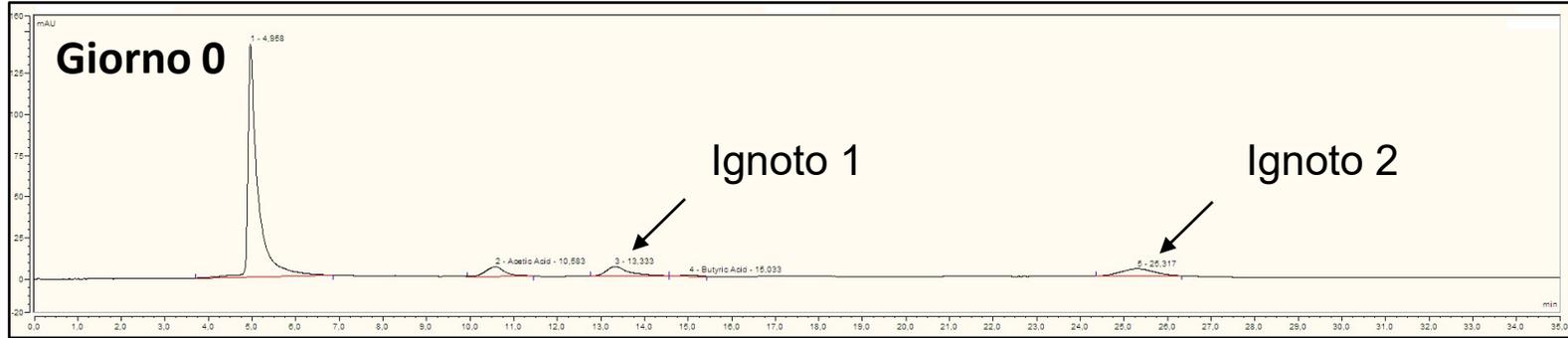




OSSERVAZIONE DI SOSTANZE IGNOTE



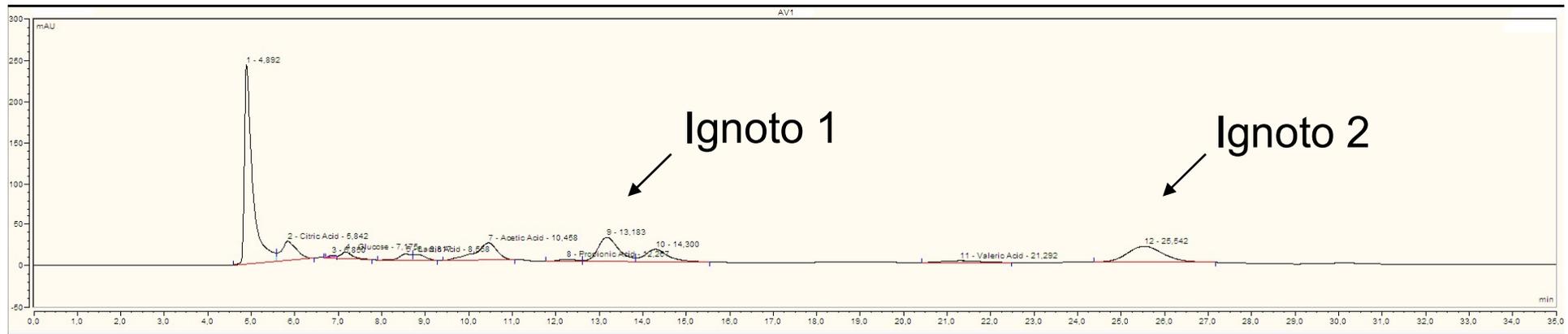
D1AV1-3



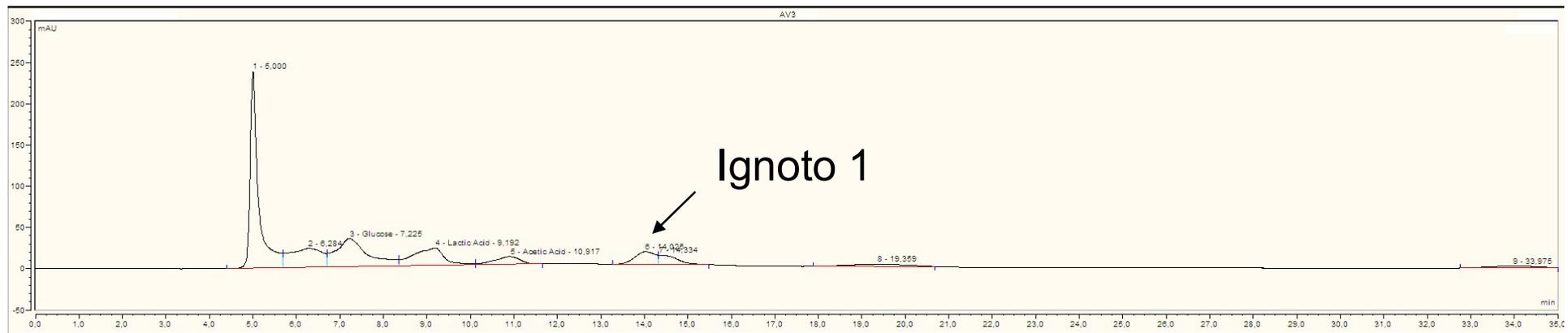


OSSERVAZIONE DI SOSTANZE IGNOTE

AV1



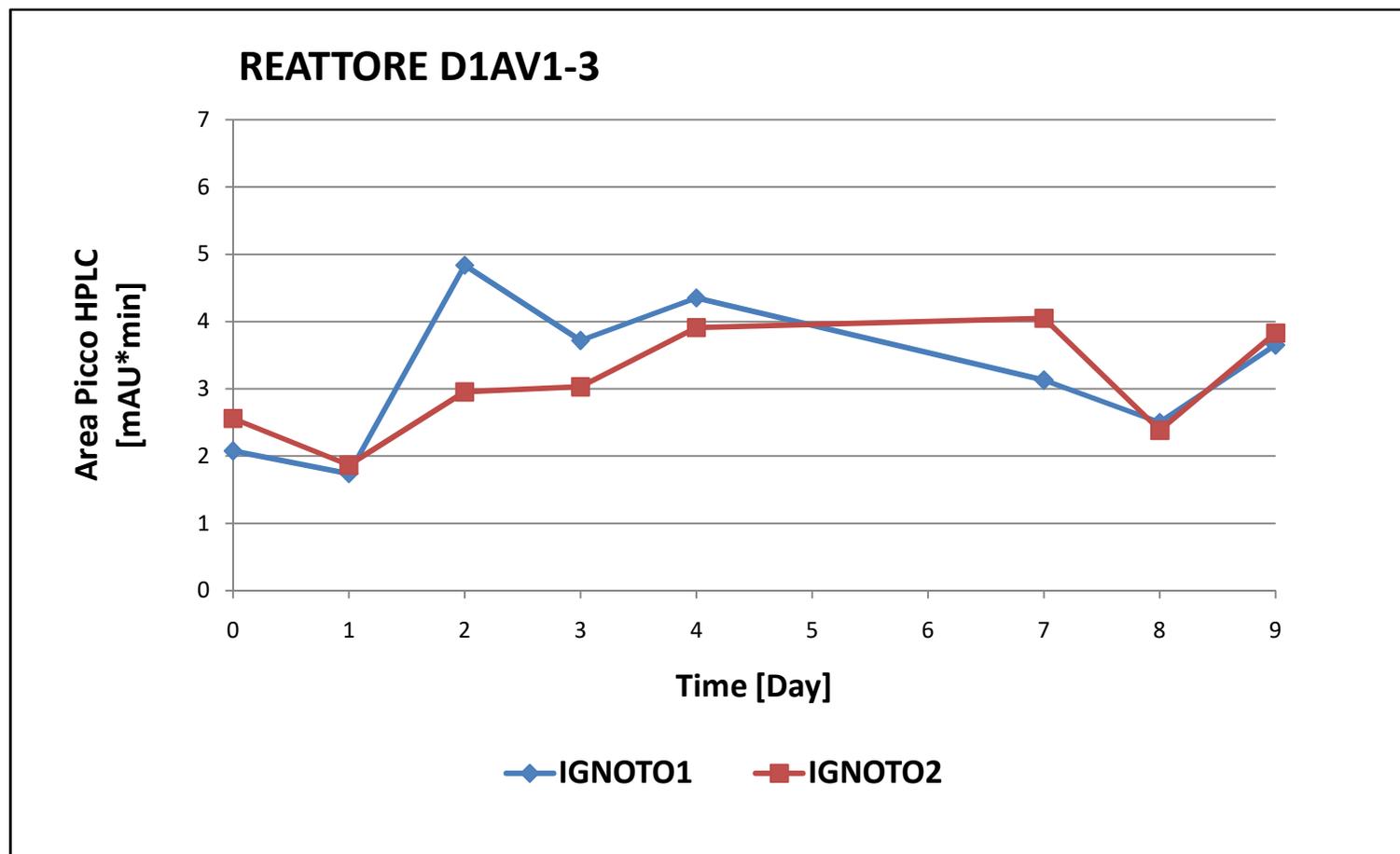
AV3



TREND CONCENTRAZIONE SOSTANZE IGNOTE



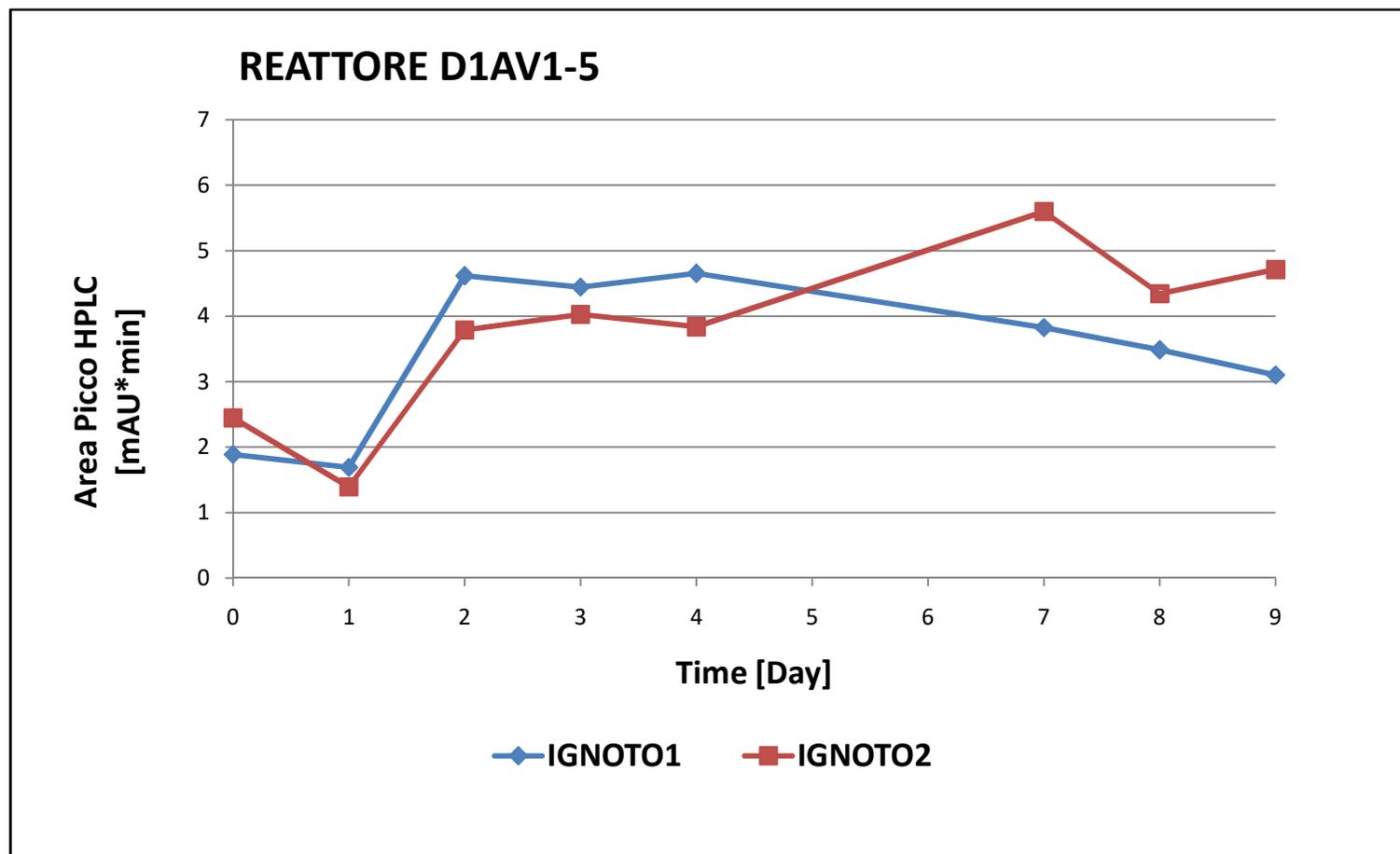
D1AV1-3



TREND CONCENTRAZIONE SOSTANZE IGNOTE



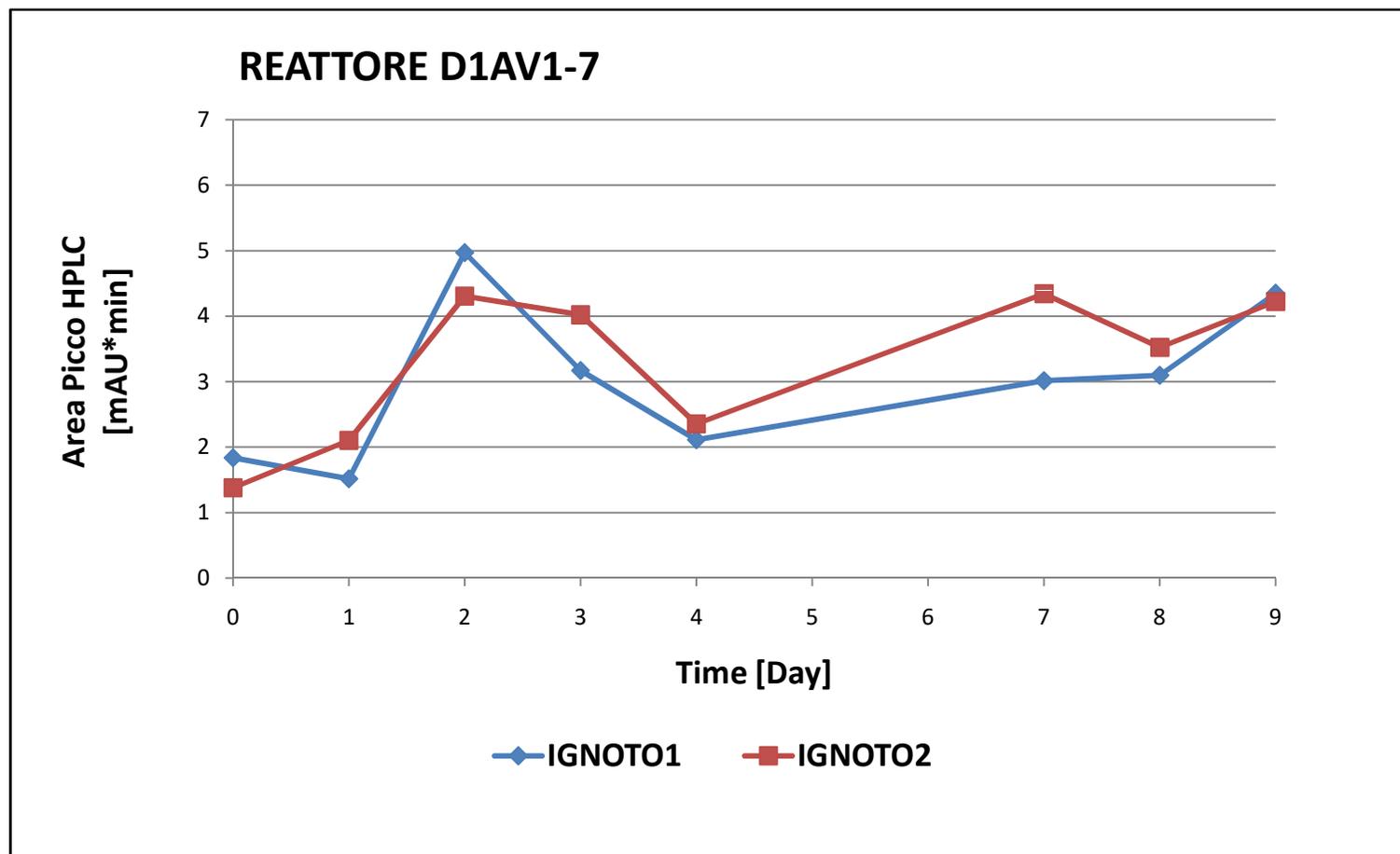
D1AV1-5



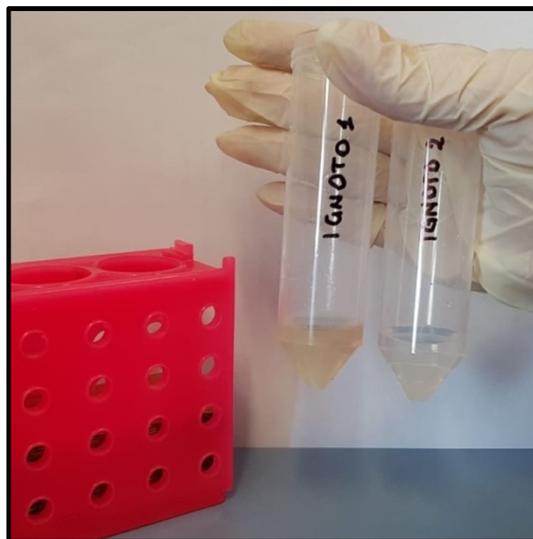
TREND CONCENTRAZIONE SOSTANZE IGNOTE



D1AV1-7



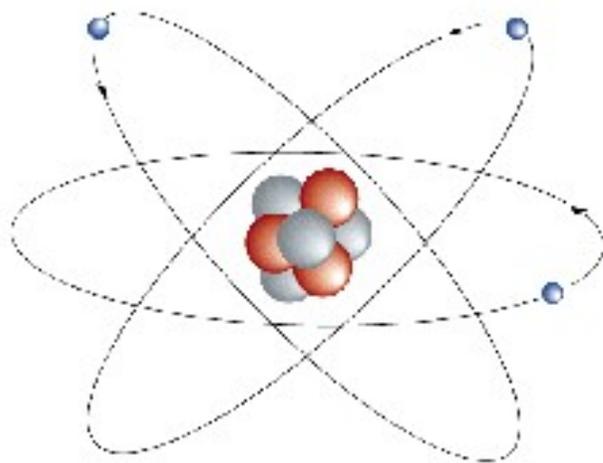
SEPARAZIONE E PREPARAZIONE CAMPIONE





RISONANZA MAGNETICA NUCLEARE

La spettroscopia di Risonanza Magnetica nucleare (NMR) è una tecnica analitica molto potente che permette di ottenere dettagliate informazioni sulla struttura delle molecole.



1H

13C



RISONANZA MAGNETICA NUCLEARE



- FID (*Free Induction Decay*)
- Dominio delle frequenze
- Campo magnetico locale
- *Chemical shift*



ESPERIMENTI NMR

1D

SPETTRO $^1\text{H-NMR}$

SPETTRO $^{13}\text{C-NMR}$

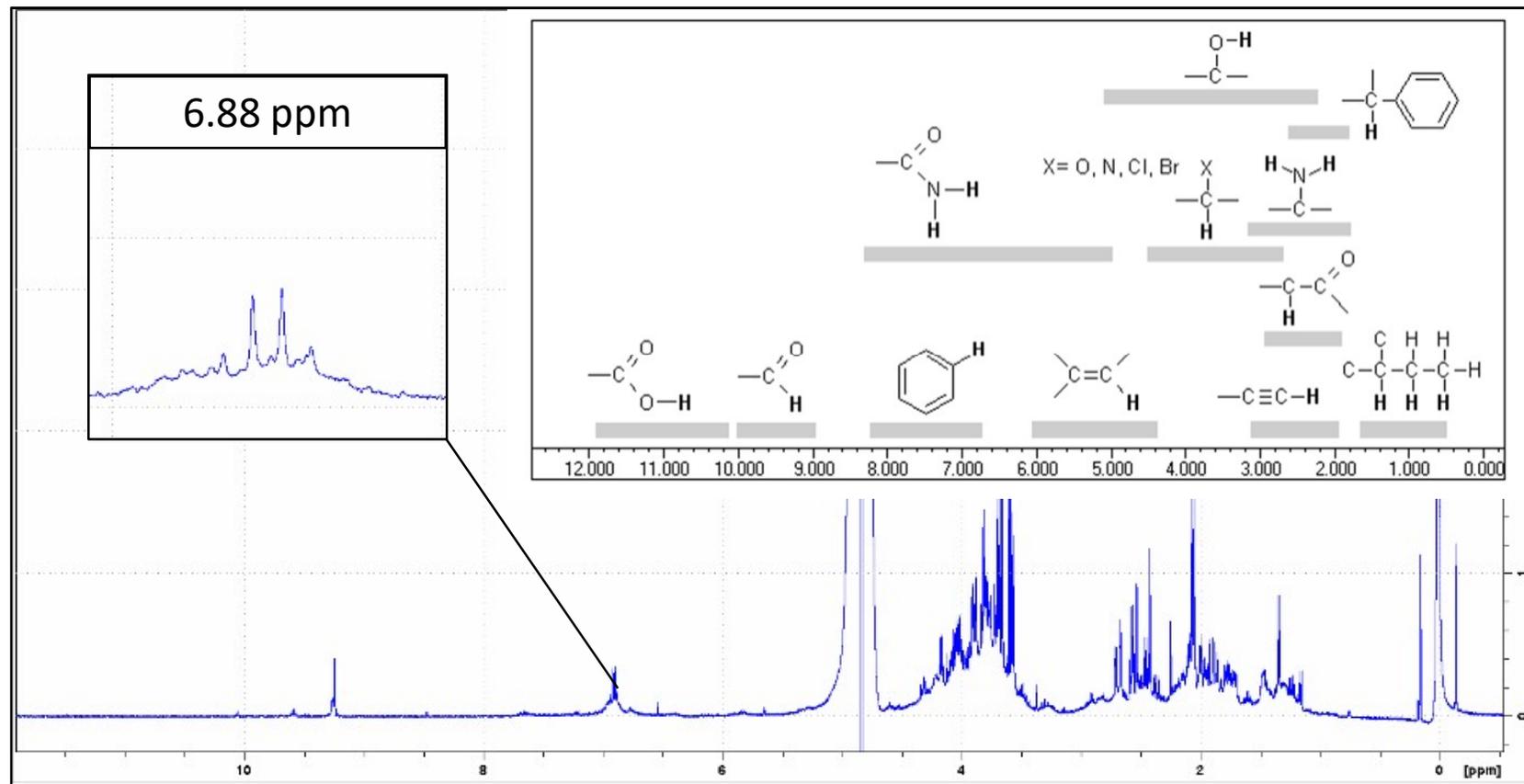
2D

COSY (*Correlation Spettroscopy*)

TOCSY (*Total Correlation Spettroscopy*)

HSQC (*Heteronuclear Single Quantum Coherence Correlation*)

SPETTRO MONODIMENSIONALE $^1\text{H-NMR}$



$^1\text{H-NMR}$ [ppm]

6.88

4.01

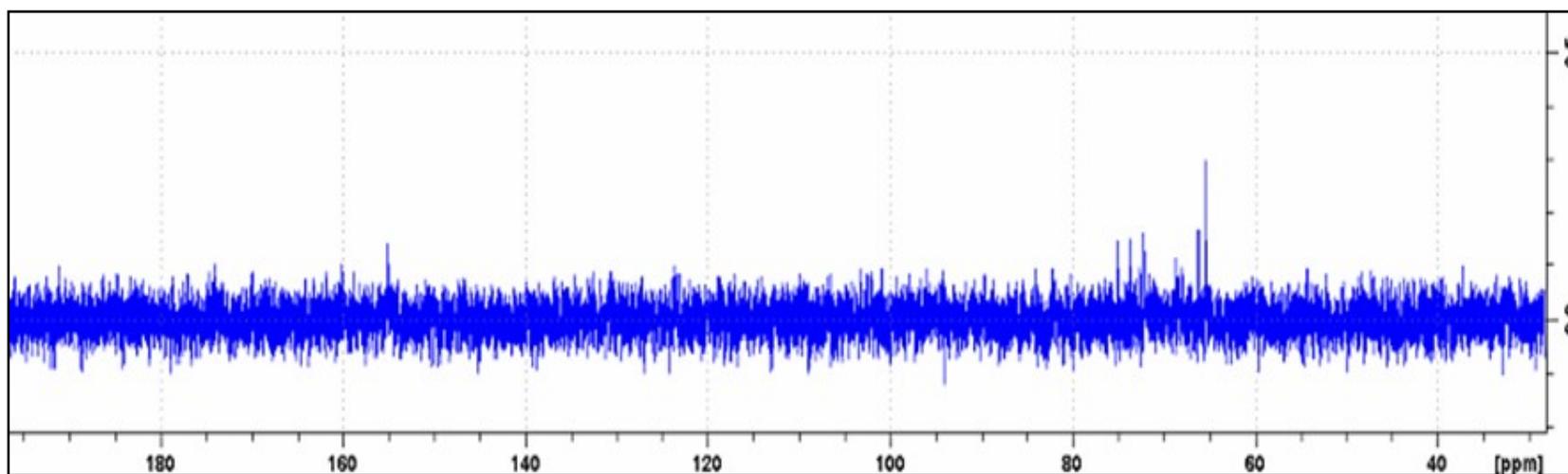
3.54

2.05

1.87



SPETTRO MONODIMENSIONALE ^{13}C -NMR

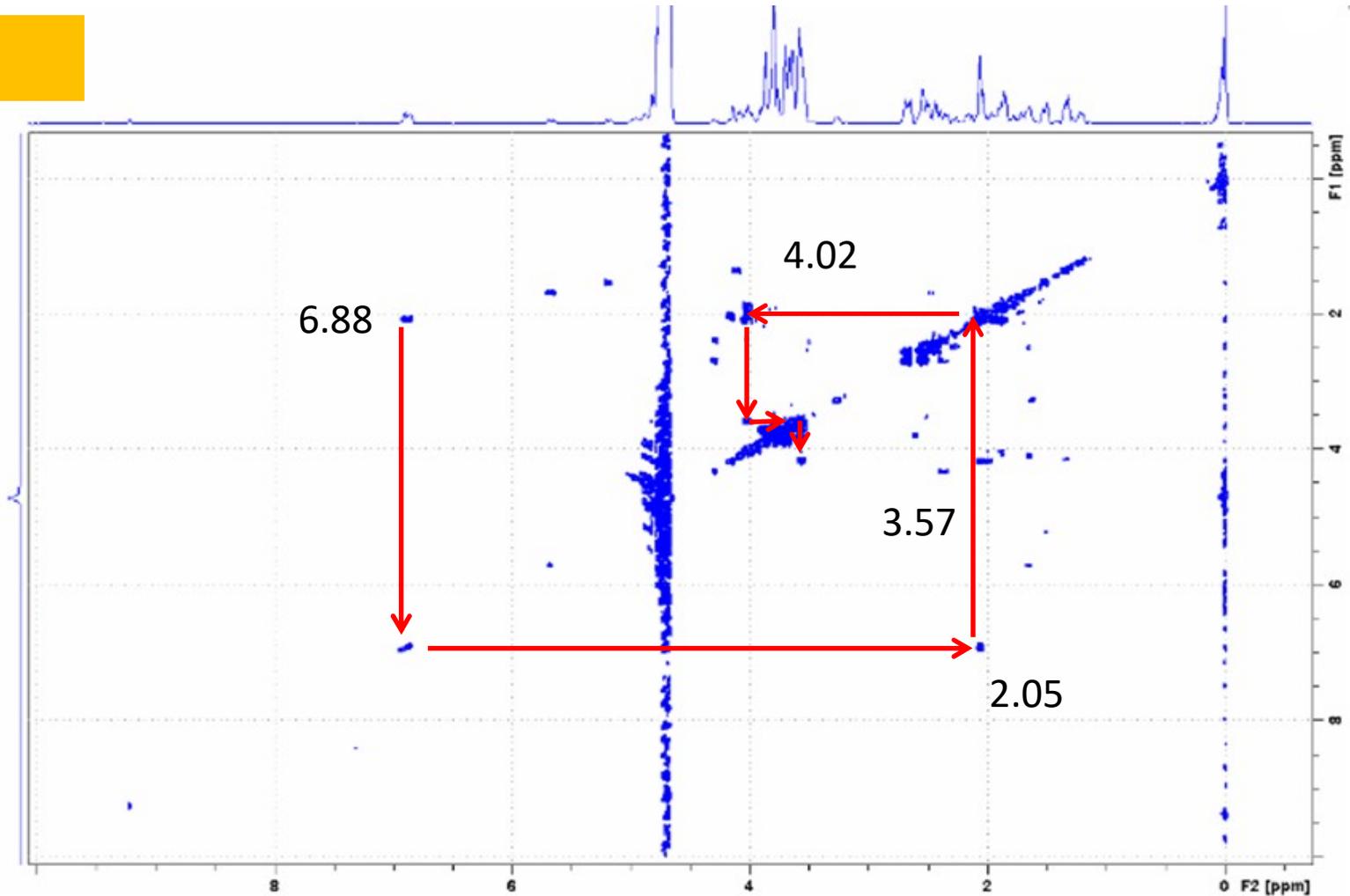


| | | | | |
|----------------------------|-------|------|------|------|
| ^{13}C -NMR [ppm] | 158.2 | 74.6 | 65.8 | 36.8 |
|----------------------------|-------|------|------|------|

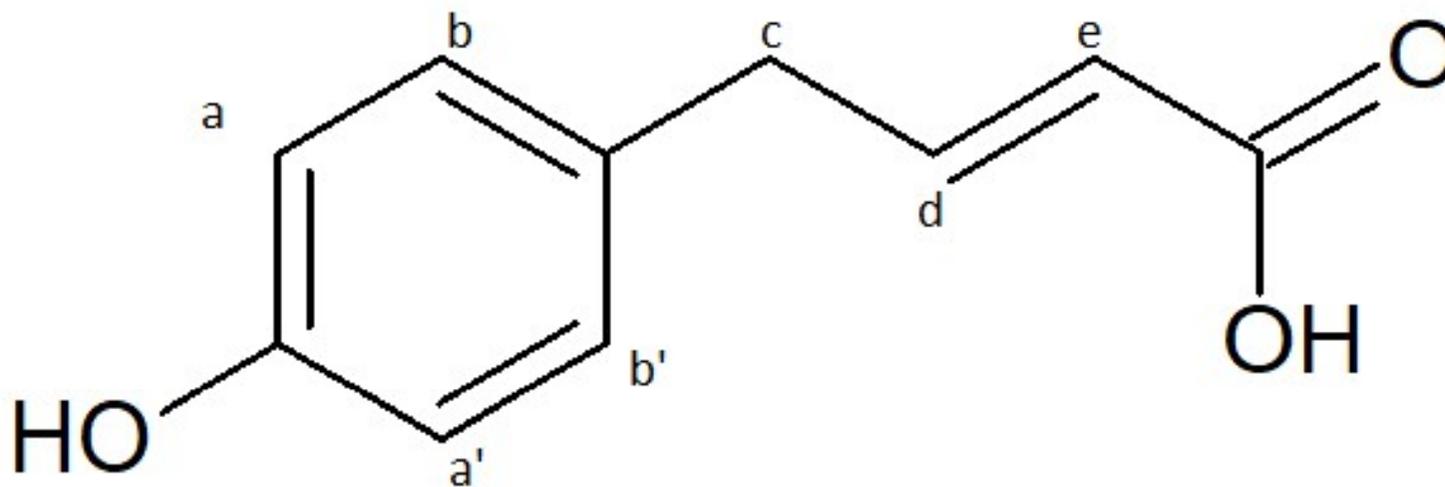


SPETTRO

COSY



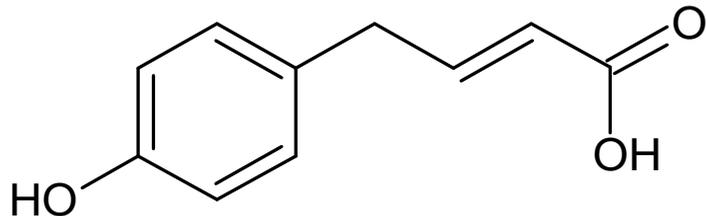
Acido 3 idrossi 4 fenil 2 butenoico.



| Esperimento | Anello Aromatico | c | d | e |
|--|------------------|---------------------|----------|----------|
| $^1\text{H-NMR}$ | 6.88 ppm | 2.05 ppm | 4.02 ppm | 3.54 ppm |
| Molteplicità segnale $^1\text{H-NMR}$ (m) | 2x2 | 2 | 4 | 2 |
| $^{13}\text{C-NMR}$ | 158.24 ppm | 36.8 ppm | 66.2 ppm | 74.6 ppm |
| Correlazione COSY ($^1\text{H-}^1\text{H}$) | Anello -c | c-d | d-e | - |
| Correlazione HSQC ($^1\text{H-}^{13}\text{C}$) | Blu | Verde CH_2 | Blu CH | Blu CH |



CONCLUSIONI



Acido 3 idrossi 4 fenil 2 butenoico.

- simile a fenoli;
- simile a sostanze già estratte per via chimica;
- accumulo durante il processo biologico.

- ✓ effettuare delle analisi più approfondite;
- ✓ eliminare le impurità dal campione;
- ✓ accumulare una concentrazione maggiore.



CONCLUSIONI

Nel contesto della “*bioraffinazione*” risulta particolarmente adeguato dare seguito alle attività di ricerca illustrate, sia per la valutazione del rendimento della *Dark Fermentation* che per la caratterizzazione delle sostanze ignote individuate.

Grazie per l'attenzione!