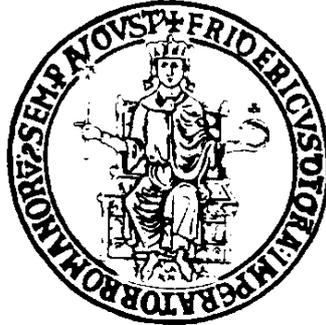


# UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI “FEDERICO II”



Scuola Politecnica e delle Scienze di Base

Dipartimento di Ingegneria Civile, Edile e Ambientale

**CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA PER L'AMBIENTE E IL  
TERRITORIO**

**TESI DI LAUREA**

Indagine sperimentale per la caratterizzazione a mezzo di membrane di Ultrafiltrazione di  
acque di vegetazione pretrattate termo-chimicamente.

Sintesi dell'elaborato di tesi

Relatore

*Ch.mo Prof. Ing. Massimiliano Fabbicino*

Candidato

*Antonino Bortone  
matricola M67/65*

Correlatore

*Dott. Ludovico Pontoni*

**Anno Accademico 2013 – 2014**

Acque di vegetazione olearie (AVO) è il termine con cui vengono definite le "acque reflue" derivanti dalla lavorazione dell'olio di oliva durante il processo industriale di produzione e sono generalmente formate per circa l'83% di acqua, il 2 % di sali inorganici e il 14% di composti organici. In particolare, la frazione organica delle AVO contiene: zuccheri, composti fenolici, poli-alcoli, lipidi e sostanze azotate; essa determina l'elevato potere inquinante delle acque di vegetazione caratterizzate da valori di COD (Chemical Oxygen Demand) e BOD (Biochemical Oxygen Demand) molto elevati.

Una delle principali problematiche ambientali derivanti dallo spandimento delle AVO su terreni ad uso agricolo riguarda proprio la presenza di composti fenolici; la prolungata esposizione a composti organici fitotossici e a lenta biodegradabilità può, infatti, causare problemi di sterilità dei terreni.

Al contempo i composti organici presenti nelle AVO possono essere in parte recuperati o adoperati per la produzione di energia.

Partendo da tali premesse la ricerca eseguita ha inteso analizzare nel dettaglio le caratteristiche delle AVO prima e dopo pretrattamenti di natura termochimica, in modo da valutare la possibilità di recupero di composti di pregio e di valorizzazione energetica del refluo, ottimizzandone, al contempo, la modalità di smaltimento, in modo da contenere gli impatti sull'ambiente.

Lo studio è stato effettuato analizzando le diverse frazioni ottenute dal passaggio del refluo su membrane di ultrafiltrazione a cut-off decrescente.

Per quanto riguarda la caratterizzazione delle AVO, si è scelto di indirizzare lo studio verso acque "stanche", ovvero non coinvolte in processi di ossidazione spontanea e conservate in appositi serbatoi interrati in calcestruzzo, in modo da evitare inconvenienti legati ai continui mutamenti della composizione delle acque fresche, naturalmente più complesse ed articolate.

I campioni di permeato, ricavati dalle membrane stesse, sono stati caratterizzati attraverso analisi dei valori di COD, TOC, fenoli totali e fenoli distillabili. I risultati sono presentati nelle Tabelle 1 e 2 e riassunti graficamente nella Figura 1.

Campione	COD (mgO <sub>2</sub> /L)	TOC (mgC/L)	Fenoli Totali (mg/L)
AVO stanche	16570	2803,11	200,00

Tab.1

Campione	V (L)	COD (mgO <sub>2</sub> /L)	COD (mgO <sub>2</sub> )	TOC (mgC/L)	TOC (mgC)	Fenoli (mg/L)	Fenoli (mg)
Permeato a carta	0,600	3733,6	2240,16	2182,78	1309,67	183,20	109,92
Permeato 100000 Da	0,551	2850	1570,35	2012,66	1108,98	112,00	61,71
Permeato 50000 Da	0,510	2656	1354,56	1844,26	940,57	91,20	46,51
Permeato 30000 Da	0,470	2608	1225,76	1796,60	844,4	90,80	42,68
Permeato 10000 Da	0,410	2558	1048,78	1730,00	709,3	102,00	41,82
Permeato 5000 Da	0,385	1993,15	767,36	1333,90	513,55	69,90	26,91
Permeato 3000 Da	0,333	1944,39	647,48	1001,70	333,57	58,20	19,38

Tab.2

### Frazionamento COD, TOC e fenoli nelle acque stanche

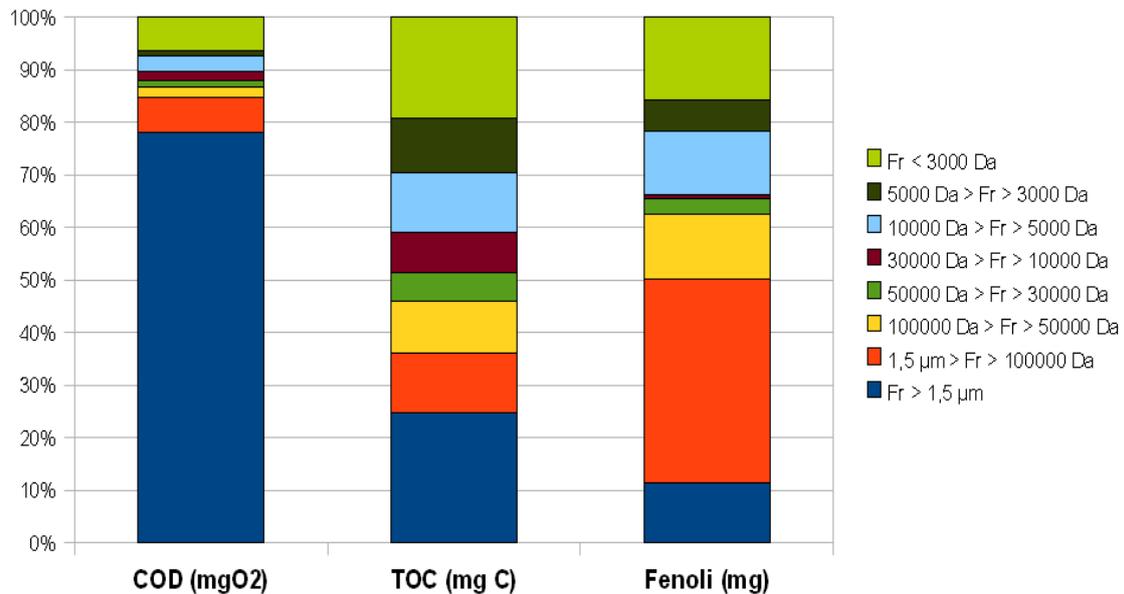


Fig.1

In accordo con quanto mostrato è possibile subito notare una riduzione dei valori di COD, TOC e fenoli totali al decrescere del taglio molecolare delle membrane (Tab.2), e quale sia il frazionamento dei polimeri attraverso i differenti Cut-Off (Fig.1).

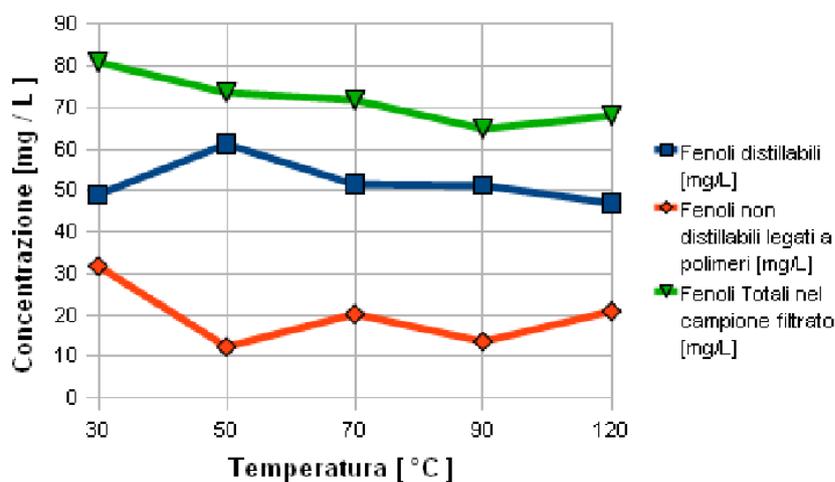
Per quanto riguarda, invece, AVO stanche pretrattate termo-chimicamente (trattamento alcalino e trattamento termico in stufa), i dati sono mostrati nella Tabella 3:

Cut-Off (Da)	TOC (mg C/L)	Fenoli (mg/L)
100000	637,78	67,6
50000	586,73	66,9
30000	541,48	66,7
10000	519,17	60,5
5000	520,28	41,9
3000	507,15	40,8

**Tab.3**

Anche in questo caso è possibile notare come il processo di Ultrafiltrazione vada a ridurre la concentrazione di TOC e Fenoli totali al decrescere dei Cut-Off.

Al fine di valutare l'influenza della temperatura su quelli che sono i fenoli distillabili, si è scelto di ripetere la prova a temperature crescenti ed i risultati ottenuti (Fig. 2) hanno permesso di individuare a 50°C il processo termo-chimico in grado di ottimizzare il recupero di specie fenoliche attraverso eventuale distillazione del campione; tale opportunità è altresì favorita dalla possibilità di effettuare un trattamento che non necessiti di elevati consumi energetici grazie alla moderata temperatura da mantenere (50°C) rispetto a tutte le altre considerate (30-120°C).



**Fig.2**

In Figura 3 è, invece, mostrato un confronto tra la distribuzione dei polimeri in AVO stanche pretrattate termo-chimicamente e la stessa distribuzione dei polimeri relativa ad AVO non pretrattate:

### Frazionamento TOC e Fenoli

Frazioni	TOC (mg C)	
	AVO "stanche"	AVO "stanche sottoposte a trattamento termochimico"
1,5 µm > Fr > 100000 Da	15,32%	21,09%
100000 Da > Fr > 50000 Da	12,86%	12,46%
50000 Da > Fr > 30000 Da	7,34%	11,15%
30000 Da > Fr > 10000 Da	10,32%	8,74%
10000 Da > Fr > 5000 Da	14,95%	12,50%
5000 Da > Fr > 3000 Da	13,74%	7,83%
Fr < 3000 Da	25,47%	26,23%

Frazioni	Fenoli (mg)	
	AVO "stanche"	AVO "stanche sottoposte a trattamento termochimico"
1,5 µm > Fr > 100000 Da	43,86%	24,70%
100000 Da > Fr > 50000 Da	13,83%	7,09%
50000 Da > Fr > 30000 Da	3,49%	6,89%
30000 Da > Fr > 10000 Da	0,78%	12,47%
10000 Da > Fr > 5000 Da	13,56%	24,15%
5000 Da > Fr > 3000 Da	6,85%	5,72%
Fr < 3000 Da	17,63%	18,97%

Fig.3

In accordo con quanto mostrato, è stata scelta la rappresentazione grafica di Figura 4 e 5 per meglio sottolineare tale redistribuzione, sia in termini di TOC che di fenoli totali:

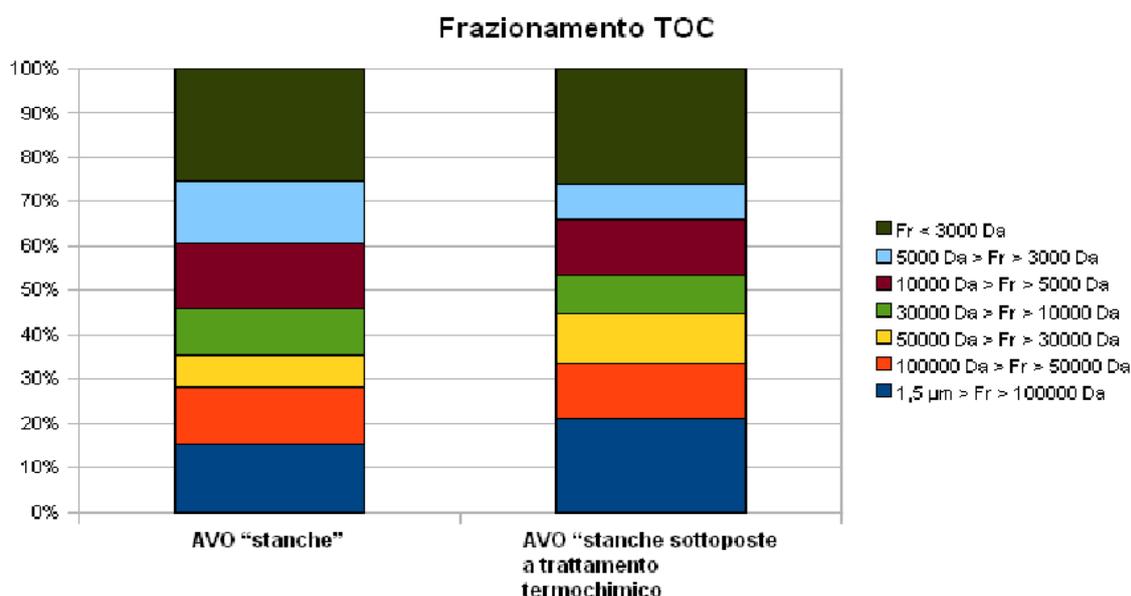


Fig.4

### Frazionamento Fenoli Totali

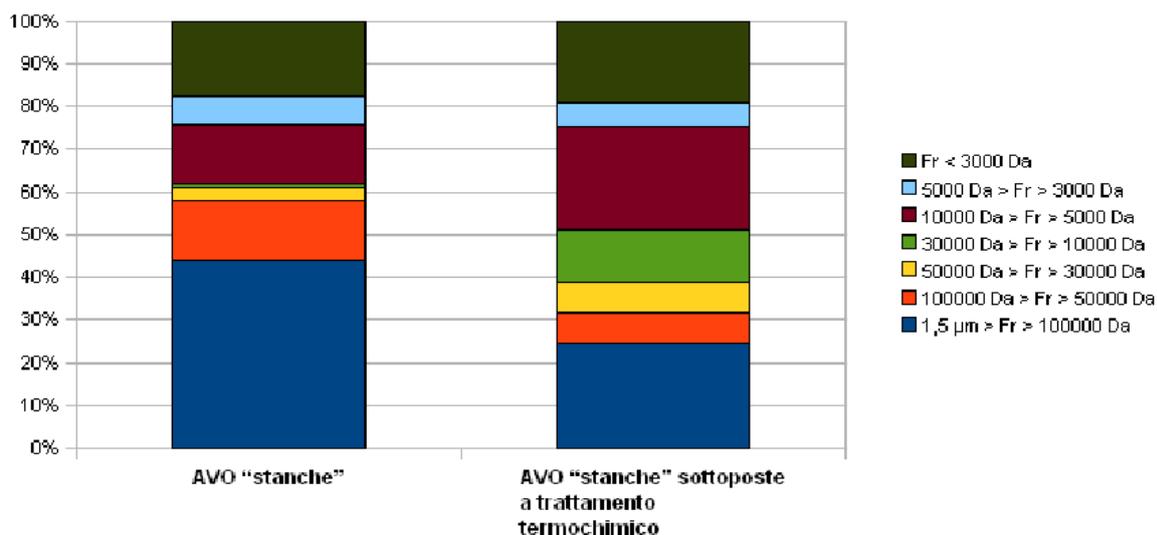


Fig.5

Dalla lettura dei grafici e dei dati riportati è dunque possibile evidenziare come:

- l'effetto del trattamento termochimico sulle Fr < 3000 Da sia da considerarsi trascurabile, come peraltro confermato dalla non sostanziale produzione di fenoli distillabili a basso peso molecolare;
- la distribuzione di composti organici sia rimasta per lo più invariata a seguito del pretrattamento termochimico;
- si sia verificata la rottura dei polimeri, in termini di fenoli totali, nella frazione superiore a 50000 Da in AVO stanche tal quali, con successiva redistribuzione, e aumento degli stessi, per AVO pretrattate termo-chimicamente nell'intervallo 50000 Da > Fr > 5000 Da; tale rottura, in condizioni alcaline, potrebbe essere giustificata sia da un semplice processo di idrolisi che da una denaturazione di aggregati sovra-molecolari.

Facendo leva su quanto appena detto e ricollegandosi a recenti studi, che hanno valutato come un pretrattamento alcalino vada a ridurre gli effetti fitotossici sul terreno a seguito dello spargimento delle AVO sullo stesso, potrebbe essere interessante correlare, in futuri lavori, la differente distribuzione dei polimeri a seguito del trattamento alcalino relativamente all'effetto fitotossico riscontrato sui terreni.