

Università degli Studi di Napoli Federico II



Dipartimento di Ingegneria Civile, Edile ed Ambientale

Tesi di Laurea Magistrale in Ingegneria per l'Ambiente e il Territorio

“Caratterizzazione della frazione difficilmente biodegradabile nei reflui della concia al vegetale”

Relatore :

Ch.mo Prof. Ing Massimiliano Fabbicino

Correlatore :

Dr. Ludovico Pontoni

Candidata : Carmen Fiore

Matr.: M67/449

Obiettivi della tesi

➡ **Caratterizzazione qualitativa del refluo conciario, proveniente dal Distretto di Arzignano.**



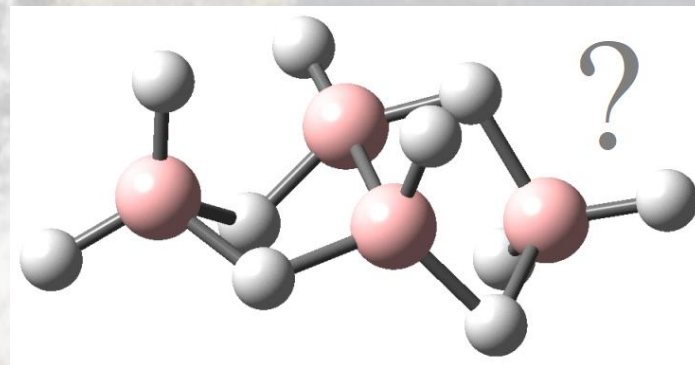
N° parametro	Parametri	unità di misura	Scarico in acque superficiali	Scarico in rete fognaria
...	...	...	...	...
8	COD (come O ₂)	mg/L	≤160	≤500

Dal Dlgs. 152/2006 la tabella “Valori limite di emissione in **acque superficiali** e in fognatura”

L'impianto di depurazione di Arzignano (Vi) a servizio di 160 concerie

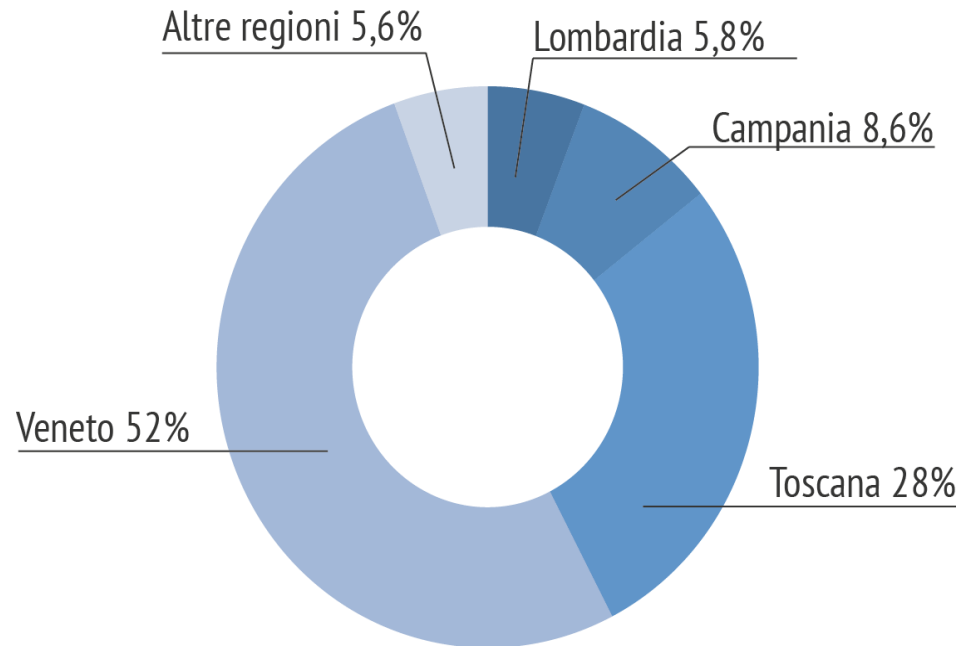
➡ **Individuazione delle frazioni maggiormente recalcitranti.**

➡ **Individuazione della natura e della struttura delle sostanze responsabili dell'elevato valore di COD.**



L'attività conciaria in Italia e il concetto di circolarità

La quasi totalità della produzione si concentra all'interno di distretti territoriali.



Distretto Veneto : La valle del Chiampo

-130 Km²;

- Sede di uno dei maggiori distretti conciari al mondo;
- Sede del distretto più importante in Italia per produzione e numero di addetti.

L'attività conciaria in Italia e il concetto di circolarità



Materiale grezzo destinato alla putrefazione, derivante da scarti dell'industria alimentare.



Prodotto finito utilizzabile.

Processi di concia nel distretto di Arzignano

- Concia al cromo
- Concia al vegetale



VIA ALLA GREEN WEEK.

Arzignano: la concia sa diventare “verde”

Dal recupero di grasso di scarto alla trasformazione di scarti in proteine pure per la fertilizzazione. Dall'eliminazione di Pfas alla depurazione togli-sale

Maria Elena Bonacini
ARZIGNANO

“Arzignano green land”, ma non c'è niente di verde e blu. Quattro aziende della Valle del Chiampo domani saranno invece protagoniste dell'iniziativa nazionale, che rientra nella “Green week” promossa, tra gli altri, da ItalyPost e Fondazione Spinoza. Dalle 10 alle 16.30 infatti, sarà possibile visitare Acque del Chiampo, Ilsa, Samia e Dani. Tutte aziende della zona che hanno messo la sostenibilità al centro della propria azione, come racconteranno alle 17 nel convegno che si svolgerà al Teatro Mat-tarello di Arzignano.

LA DEPURAZIONE. Opera non solo a valle della concia Acque del Chiampo, il cui depuratore compie 40 anni ad aprile, «il ciclo della pelle non è completo senza un depuratore in grado di sostenere i ritmi del distretto», afferma l'ad Andrea Pellizzari. Il festival è l'occasione per raccontare ciò che si fa anche in ricerca e sviluppo, se nel mese

stiamo 2,5-3 milioni sui 46 di ricavi. L'impianto di trattamento dei fanghi completerebbe il circolo ambientale», dice il dipartimento è un modello in Europa, il lavoro è ben più ampio, come spiega Miro Zehnlein (RAS). «Stanno valutando con le aziende quali siano i prodotti chimici più biodegradabili e anche i benefici e l'attuabilità del progetto di recupero del pelo». Un'idea che riprenderebbe un lavoro già fatto nel passato. «Oggi il pelo viene sciolto e di definire chi raccoglie il pelo e dove si fa l'impianto. Se Acque del Chiampo lo ricevasse al suo interno noi saremmo disposti, ma farlo qui sarebbe troppo complicato, per i problemi legati alle autorizzazioni, che in Italia nel campo del riciclo sono lunghe e complicatissime. La metà di ciò che finisce in discarica potrebbe essere recuperato, ma nessuno in Italia si prende la responsabilità di decidere e autorizzare». Il loro lavoro è allineato all'avanzata gestione della colloidazione decennale con numerosi università anche internazio-

Oggi Cielo e Terra

Ritorna anche “Cielo e Terra” nell'agenda della Green Week 2018 oggi dalla 17 alle 19.30 l'azienda di Monterotondo (Viterbo) in qualità di fabbrica della sostenibilità, sarà palcoscenico dell'incontro con gli studenti universitari provenienti da tutta Italia. Verrà loro presentato il progetto di bilancio integrato dell'azienda una descrizione dettagliata di tutto il processo di trasformazione della materia prima in prodotti finiti, integrando le informazioni del bilancio d'esercizio e di tutte le documentazioni obbligatorie con ulteriori dettagli relativi alla sostenibilità d'impresa. Un vero e proprio quadro della situazione aziendale che segna il proprio valore, non solo in termini economici e finanziari ma anche, e soprattutto, sulla base delle sue responsabilità ambientali, intellettuali, umane e sociali investite nel processo di produzione e nel modello di business.



Una lavorazione dentro la ditta “Samia”



L'interno della “Ilsa”



“Acque del Chiampo”

zionali. «Trasformiamo gli scarti di pellame trattato in proteine pure al 98%, che vengono utilizzate come fertilizzanti nell'agricoltura biologica. A questo affianchiamo le biotecnologie per realizzare prodotti partendo da materiali di origine vegetale. E siamo l'unica azienda del nostro settore in Europa ad avere fatto l'analisi di impronta ambientale di processo e prodotto e stiamo lavorando a loro», lo europeo perché questi li, ventino gli standard».

“VIA PFA”. Impegnata sulla sostenibilità anche Samia, che crea prodotti per la finitura della pelle negli ultimi anni ha posto particolare attenzione a eliminare composti chimici particolarmente inquinanti come ftalati, formaldeide e pfas. «Oggi non si tratta tanto di rispettare le normative», sottolinea Rocco Sartori, manager di ricerca e sviluppo, «ma di andare oltre, visto che sono i nostri clienti e i consumatori a chiederlo». «Il futuro delle aziende italiane si fonda su questi temi», conclude Giacomo Zanzi, presidente Unife di Vicenza. Per questo abbiamo promosso un documento di sostenibilità per comunicare cosa significa questa parola, troppo abusata, per la concia. ■

I tannini nel processo di concia al vegetale

Il “tannin” è il processo di conversione delle pelli animali in cuoio mediante l'utilizzo di estratti vegetali (composti polifenolici).



I tannini si legano con le proteine della pelle animale



La pelle è resa imputrescibile

Fasi e metodologie di lavoro

Misura degli acidi uronici e dei carboidrati	- campione IND tal quale - campione IND filtrato - campione IND dializzato - campione IND filtrato e dializzato
Analisi dei fenoli	- campione IND tal quale - campione IND filtrato - campione IND dializzato - campione IND filtrato e dializzato
Analisi del fosforo	- campione IND tal quale
Analisi degli oli e dei grassi	- campione IND tal quale
Misura dell' azoto TKN Misura dell'azoto ammoniacale (N-NH_4^+)	- campione IND tal quale
O-metil glicosidi peracetilati (MGA) (gascromatografia a spettrometria di massa)	- campione IND liofilizzato - campione IND dializzato liofilizzato
Estrazione con esano per la valutazione degli esteri degli acidi grassi (gascromatografia a spettrometria di massa)	- campione IND liofilizzato - campione IND dializzato liofilizzato
Risonanza magnetica nucleare	- campione IND liofilizzato



campione IND



Dialisi e filtrazione

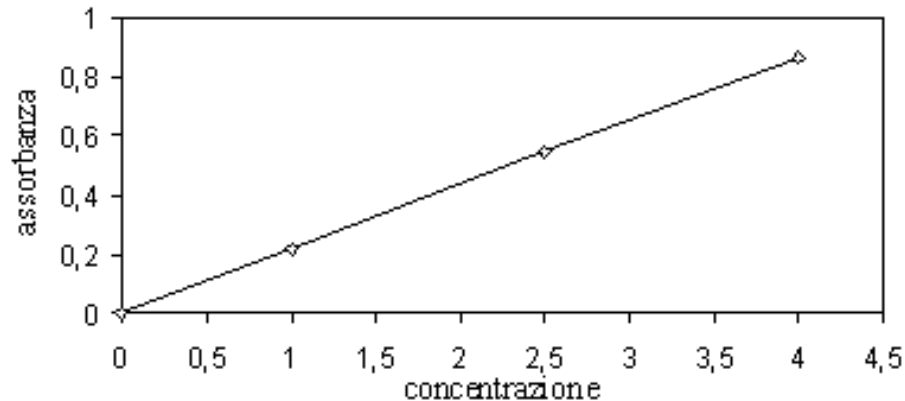


Liofilizzazione

Fasi e metodologie di lavoro



Retta di taratura



Misura degli acidi uronici e dei carboidrati

Analisi dei fenoli

Analisi del fosforo

Analisi degli oli e dei grassi

Misura dell' azoto TKN

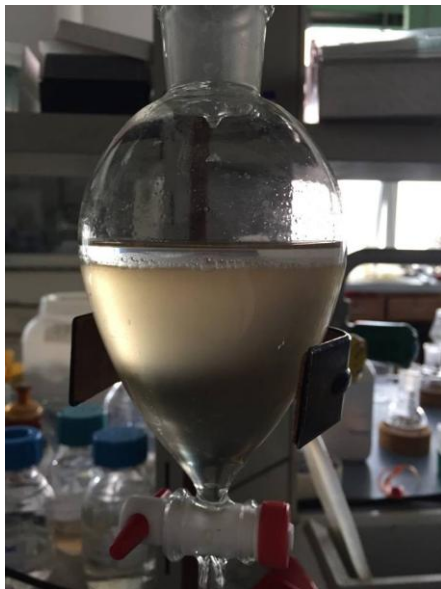
Misura dell'azoto ammoniacale (N-NH_4^+)

O-metil glicosidi peracetilati (MGA)
(GC-MS)

Estrazione con esano per la valutazione degli
esteri degli acidi grassi (GC-MS)

Risonanza magnetica nucleare

Fasi e metodologie di lavoro



Misura degli acidi uronici e dei carboidrati

Analisi dei fenoli

Analisi del fosforo

Analisi degli oli e dei grassi

Misura dell' azoto TKN

Misura dell'azoto ammoniacale (N-NH_4^+)

O-metil glicosidi peracetilati (MGA)
(GC-MS)

Estrazione con esano per la valutazione degli
esteri degli acidi grassi (GC-MS)

Risonanza magnetica nucleare

Fasi e metodologie di lavoro



Misura degli acidi uronici e dei carboidrati

Analisi dei fenoli

Analisi del fosforo

Analisi degli oli e dei grassi

Misura dell' azoto TKN

Misura dell'azoto ammoniacale (N-NH_4^+)

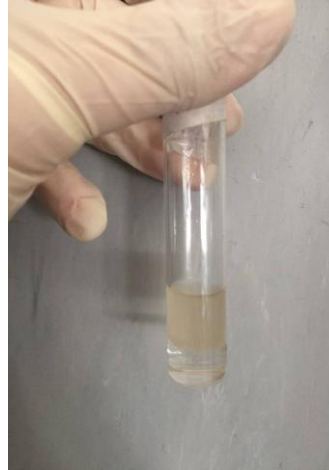
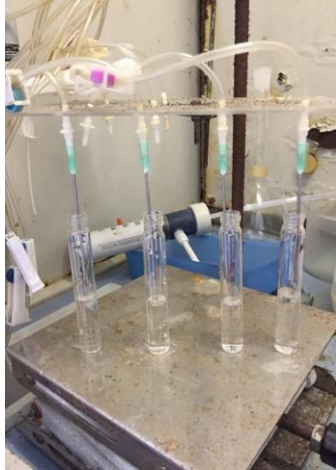
O-metil glicosidi peracetilati (MGA)
(GC-MS)

Estrazione con esano per la valutazione degli
esteri degli acidi grassi (GC-MS)

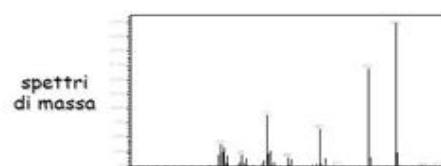
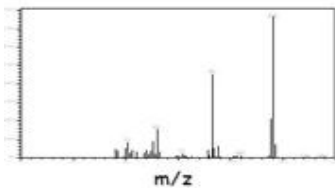
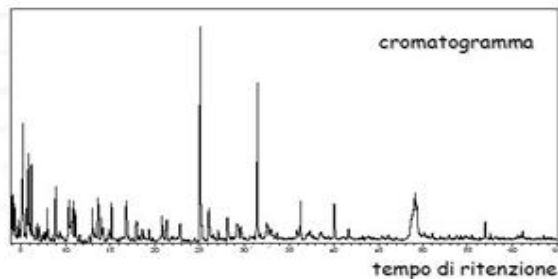
Risonanza magnetica nucleare



Fasi e metodologie di lavoro



Esempio di cromatogramma GC-MS



Misura degli acidi uronici e dei carboidrati

Analisi dei fenoli

Analisi del fosforo

Analisi degli oli e dei grassi

Misura dell' azoto TKN

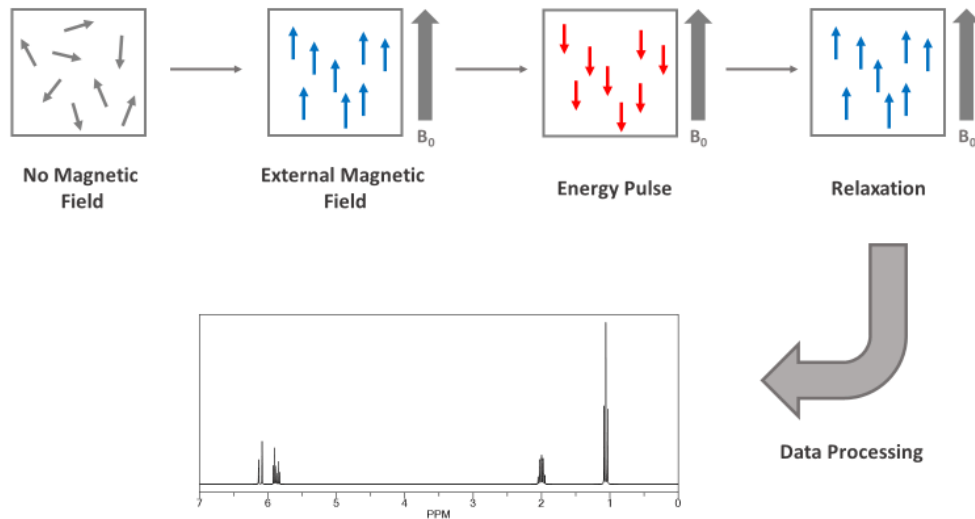
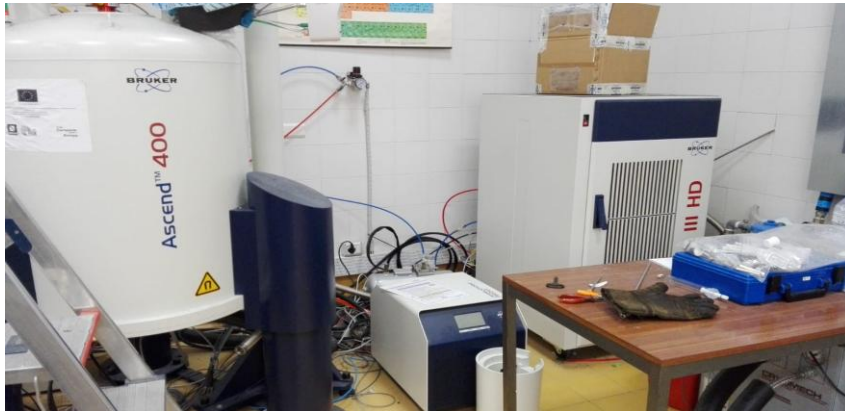
Misura dell'azoto ammoniacale (N-NH_4^+)

O-metil glicosidi peracetilati (MGA)
(GC-MS)

Estrazione con esano per la valutazione degli
esteri degli acidi grassi (GC-MS)

Risonanza magnetica nucleare

Fasi e metodologie di lavoro



Misura degli acidi uronici e dei carboidrati

Analisi dei fenoli

Analisi del fosforo

Analisi degli oli e dei grassi

Misura dell' azoto TKN

Misura dell'azoto ammoniacale (N-NH_4^+)

O-metil glicosidi peracetilati (MGA)
(GC-MS)

Estrazione con esano per la valutazione degli
esteri degli acidi grassi (GC-MS)

Risonanza magnetica nucleare

RISULTATI E DISCUSSIONI

CARATTERIZZAZIONE DEL REFLUO

	IND
Solidi totali [g/l]	6,623
Solidi Volatili [g/l]	0,851
Solidi fissi [g/l]	5,773
COD [mg/l]	240
BOD ₅ [mg/l]	10

	IND tal quale	IND filtrato	IND dializzato	IND dializzato e filtrato
COD [mg/l]	240	188	76	57

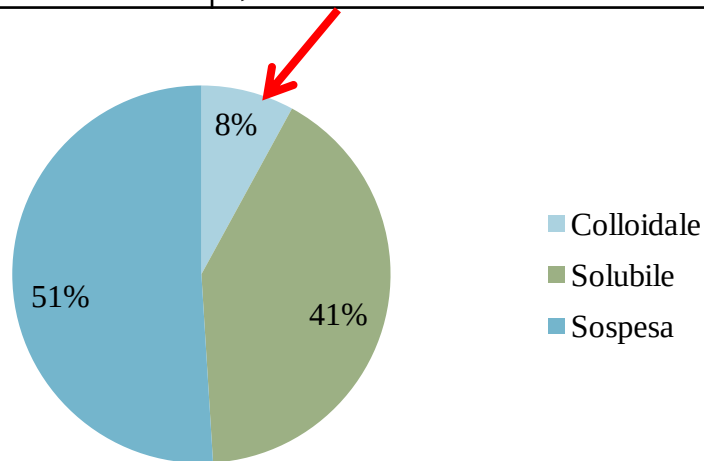


Presenza nel refluo di molecole di dimensioni < 3500 Dalton
(diametro di cut-off della membrana).

INDAGINI SULLA NATURA DELLE MOLECOLE COSTITUENTI LA FRAZIONE ORGANICA DEL REFLUO

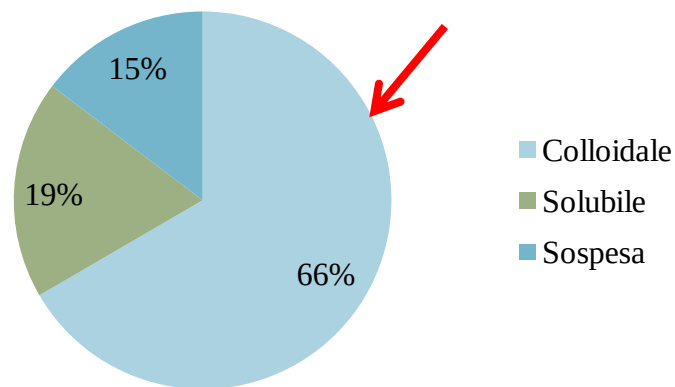
- ACIDI URONICI, FENOLI

	Concentrazione acidi uronici [mg/l]
IND tal quale	16,38
IND filtrato	8,03
IND dializzato	4,84
IND dializzato filtrato	1,30



- Elevata efficienza di rimozione tramite dialisi.
- Contributo rilevante all'elevato valore del COD.
- Presenza di molecole di dimensione < 3500 Da.

	Concentrazione fenoli [mg/l]
IND tal quale	11,74
IND filtrato	10,01
IND dializzato	3,72
IND dializzato filtrato	2,20

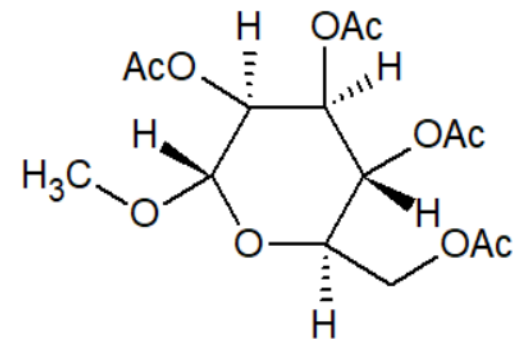
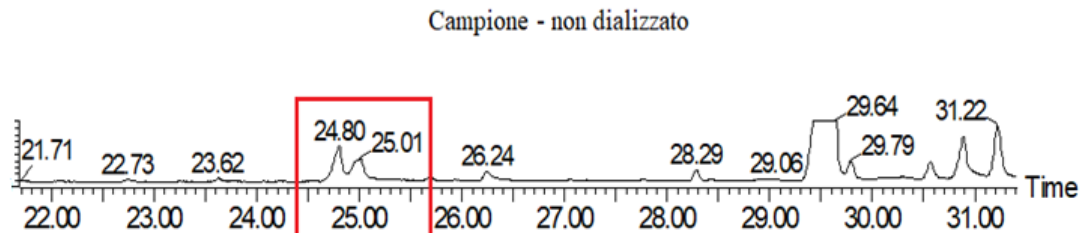
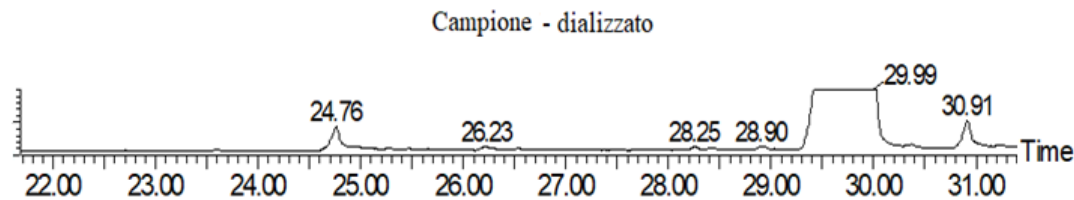
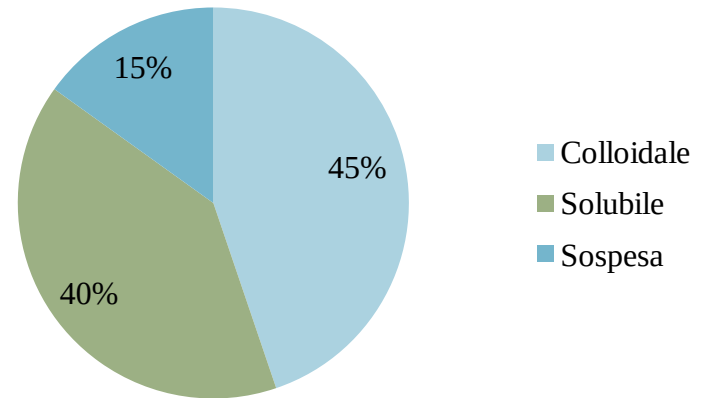


- Bassa efficienza di rimozione tramite dialisi.
- I Composti polifenolici si conservano in soluzione.
- Presenza di molecole di dimensione > 3500 Da.
- Composti con scarsa biodegradabilità.

CARBOIDRATI E ANALISI MGA

	Concentrazione carboidrati [mg/l]
IND tal quale	9,29
IND filtrato	7,89
IND dializzato	7,11
IND dializzato filtrato	4,16

- Molecole di dimensioni <3500 Da rimosse
- Molecole di dimensioni > 3500 Da presenti in soluzione.

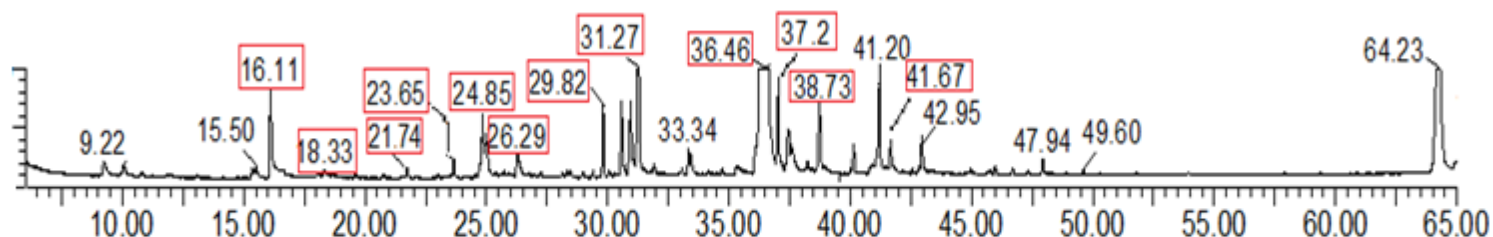


α - D - Mannopyranoside, methyl, tetraacetate

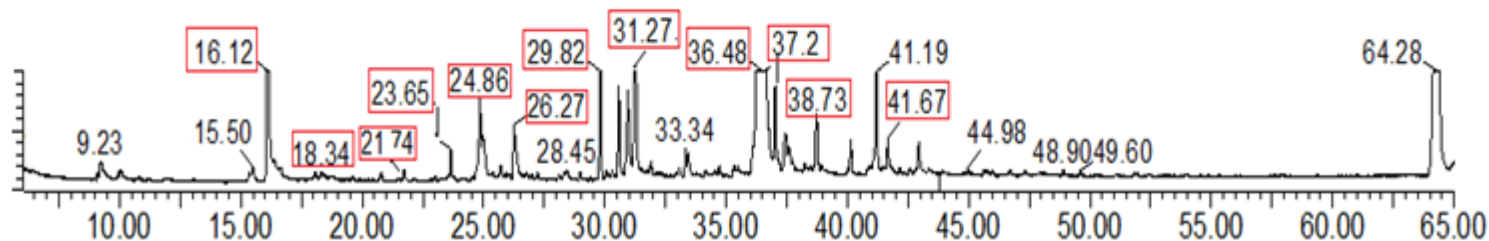
OLI E GRASSI ED ESTRAZIONE CON ESANO DEGLI ESTERI DEGLI ACIDI GRASSI

Concentrazione oli e grassi = 68 [mg/l]

Campione - dializzato



Campione - non dializzato



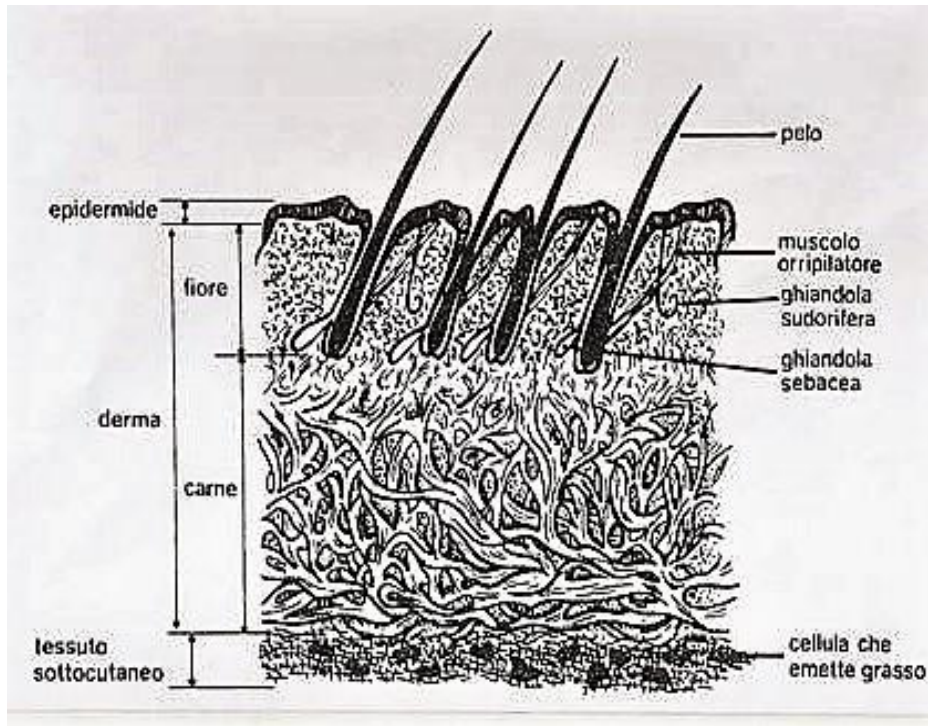
- Derivati degli acidi carbossilici (principalmente esteri per effetto delle condizioni di reazione – esterificazione acida con metanolo)
- Ammidi

AZOTO TKN E AZOTO AMMONIACALE $[N-NH_4^+]$

$$[N_{TKN}] = [N-NH_4^+] + [N_O] \quad \longrightarrow \quad [N_O] = 31,85 - 1,48 = 30,37 \text{ mg/l}$$

Da dove deriva questo elevato contributo di azoto organico?

Molecole azotate, solubili o insolubili, sono i maggiori costituenti dei tessuti animali.



Il Collagene costituisce la parte proteica principale della pelle



Legame idrogeno tra i gruppi fenolici del tannino e il collagene

Azoto organico reso imputrescibile

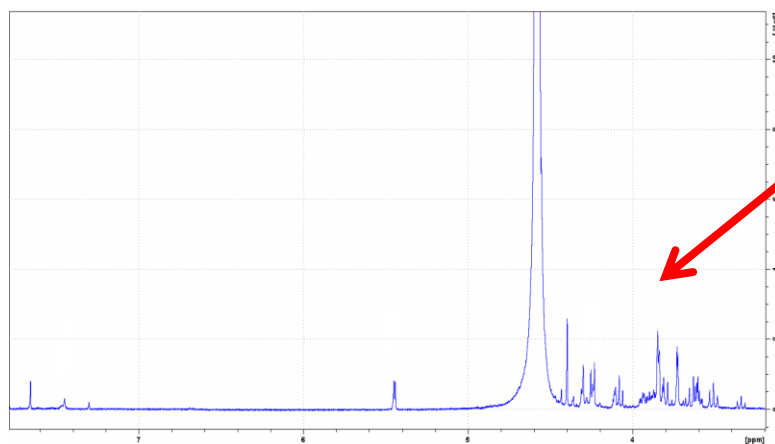


Rilasci nelle fasi successive del processo

ANALISI ED INTERPRETAZIONE DEGLI SPETTRI NMR

- **^1H -NMR**: Identificazione dei protoni presenti.
- **COSY**: Si osservano le interazioni tra protoni presenti su carboni adiacenti
- **TOCSY**: Si hanno informazioni sui protoni appartenenti ad uno stesso sistema di spin.
- **HSQC edited**: Si acquisiscono informazioni sui legami diretti tra il protone e l'eteronucleo ^{13}C .
- **HMBC**: Si osservano correlazioni long-range fra protoni e carboni che distano più di un legame.

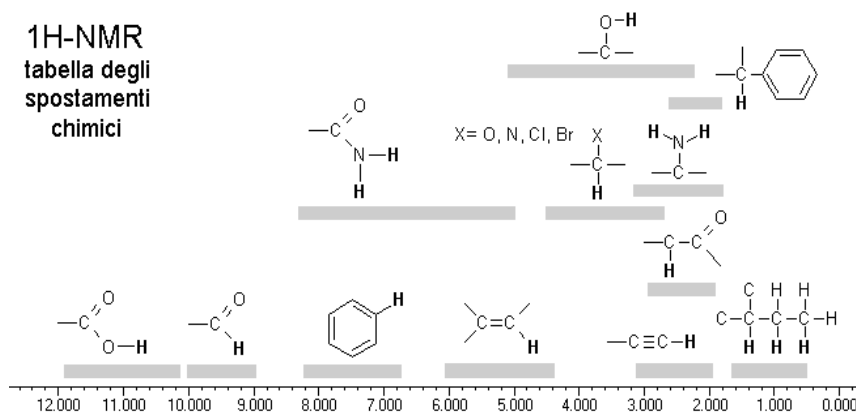
^1H -NMR



“Picchi di risonanza”

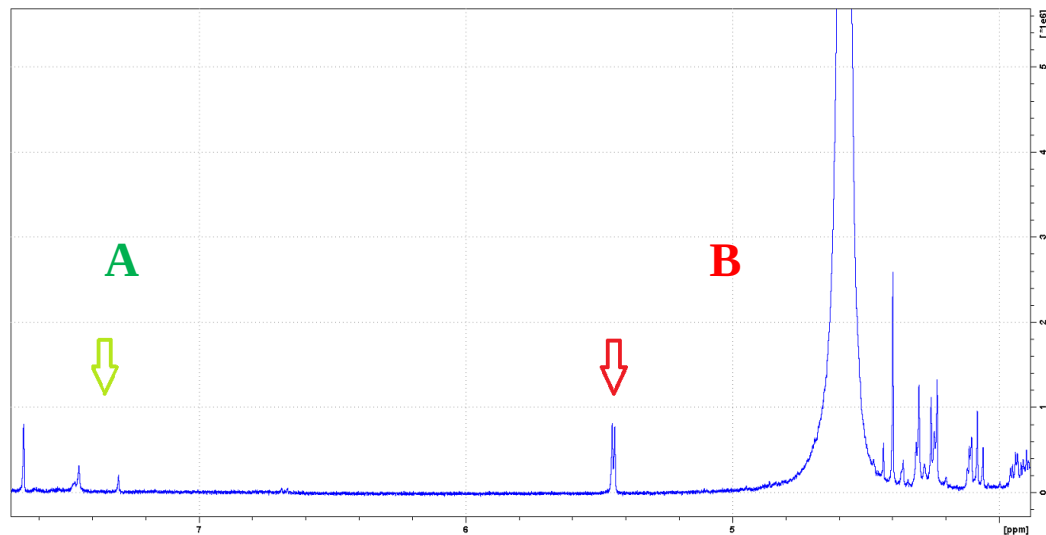
Dalla molteplicità (m) del segnale si risale numero di idrogeni in posizione vicinale.

^1H -NMR
tabella degli
spostamenti
chimici



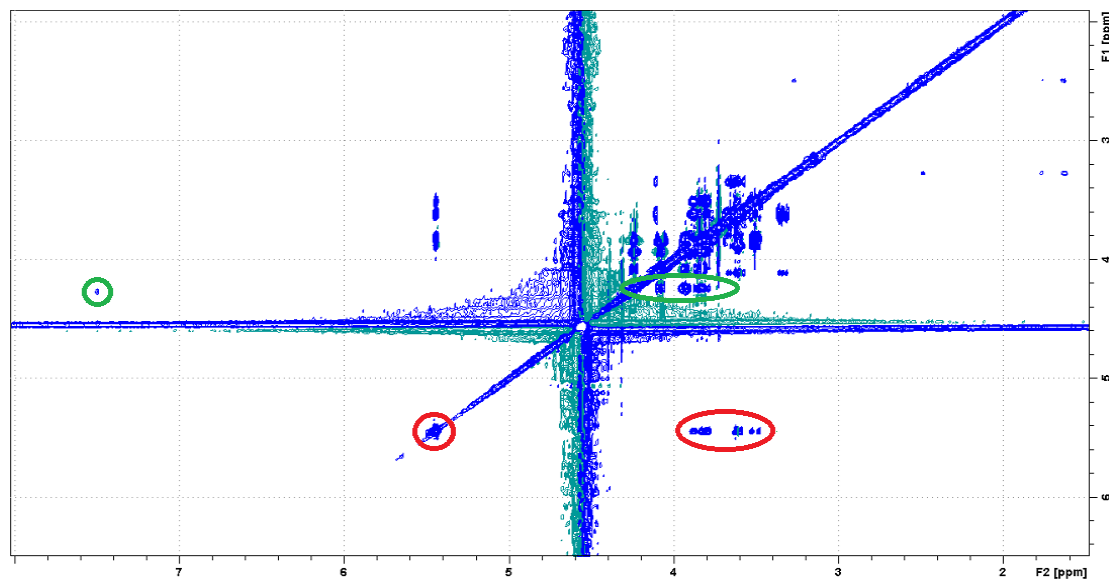
- Protoni idrocarburici : 0,9-1,7 ppm;
- Protoni di composti alifatici : 0-2 ppm;
- Alcheni e carboidrati: 2-5 ppm
- Protoni aromatici: 6-7 ppm
- Protoni aldeidici: 8-9 ppm,
- Protoni degli acidi carbossilici: 10-12 ppm

¹H-NMR



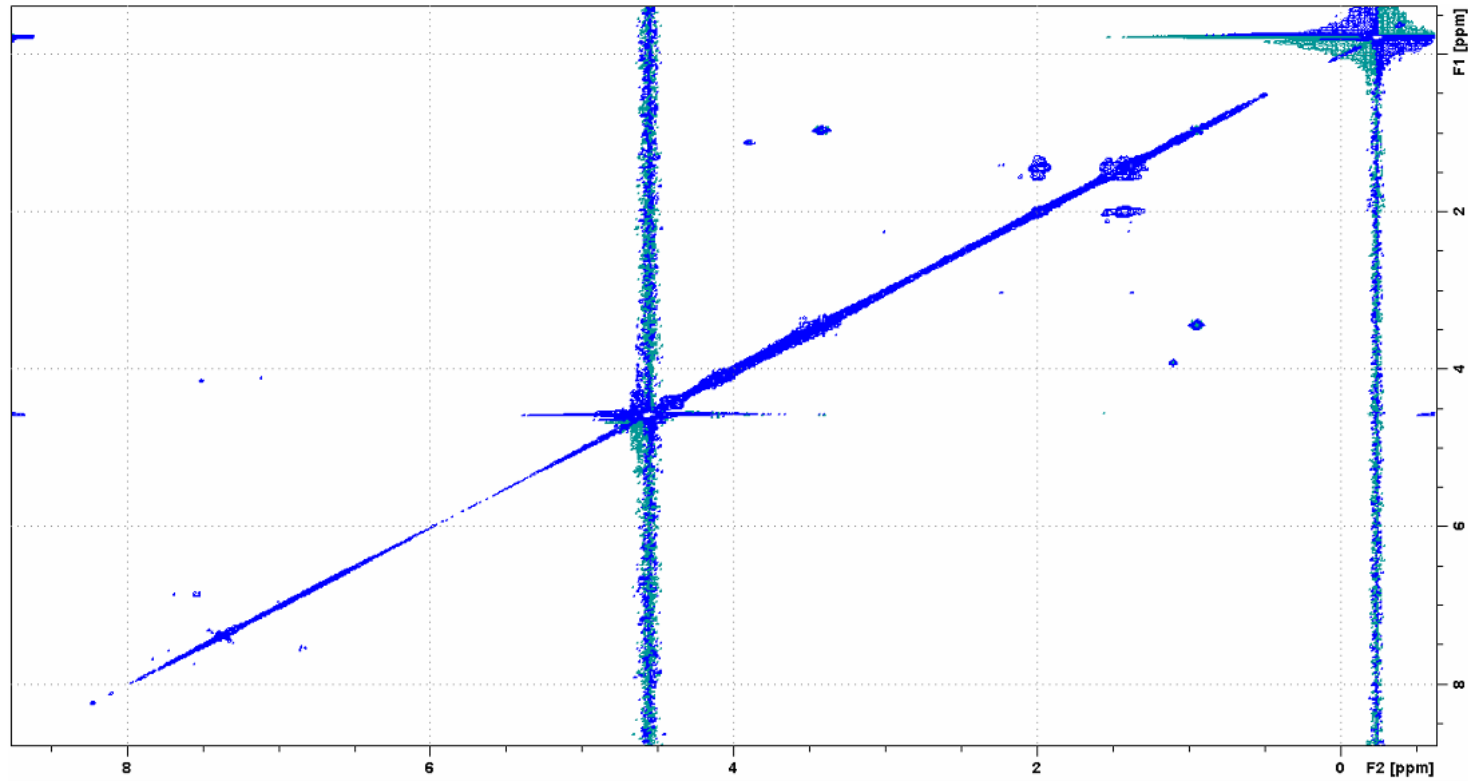
“Chemical shifts” considerati per la caratterizzazione del solo sistema incognito B.

TOCSY



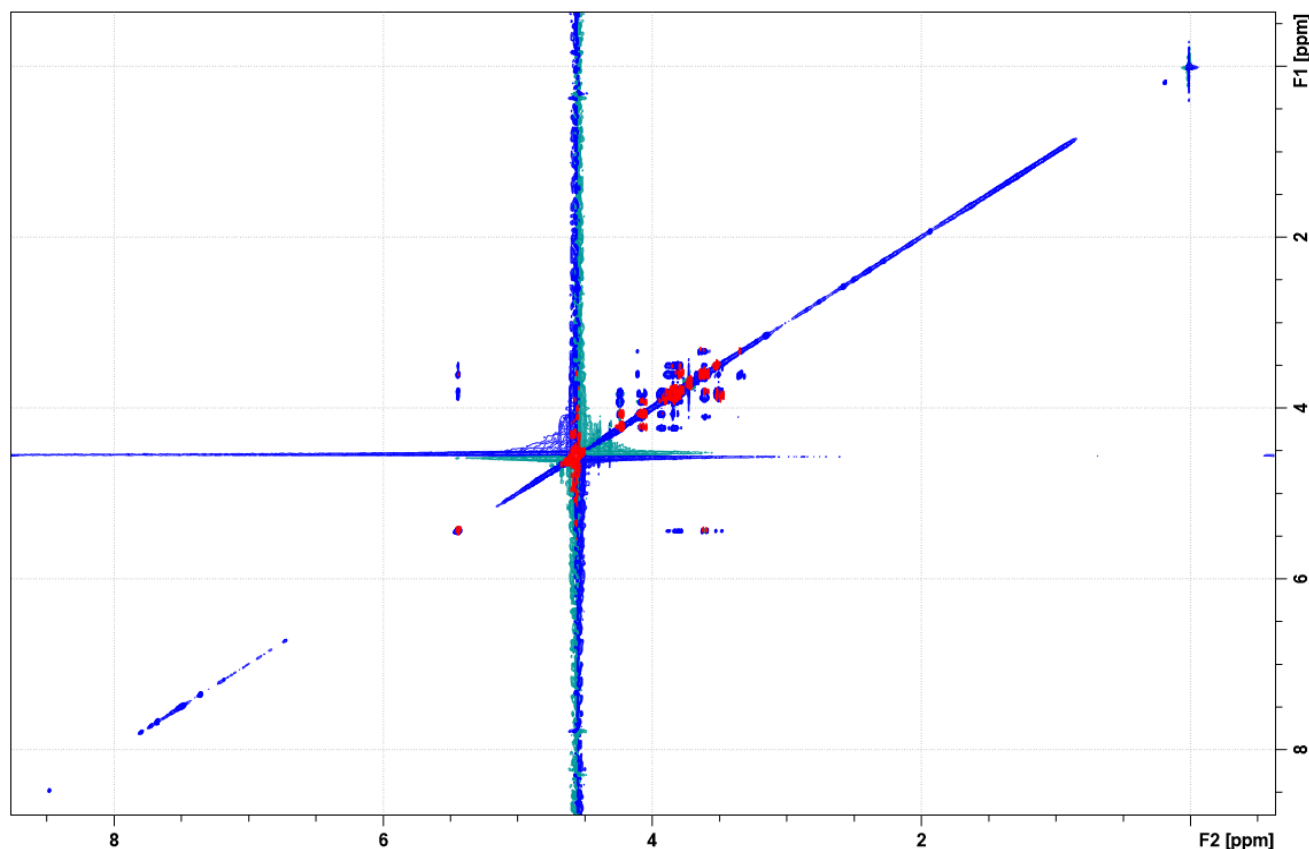
Molteplici tà segnale (m)	2	3	3	4	3
ppm	5,44	3,85	3,79	3,60	3,51
³ J _{H,H} [Hz]	3,6	3,5	3,4	4 / 3,4	9,5

TOCSY (campione dializzato)



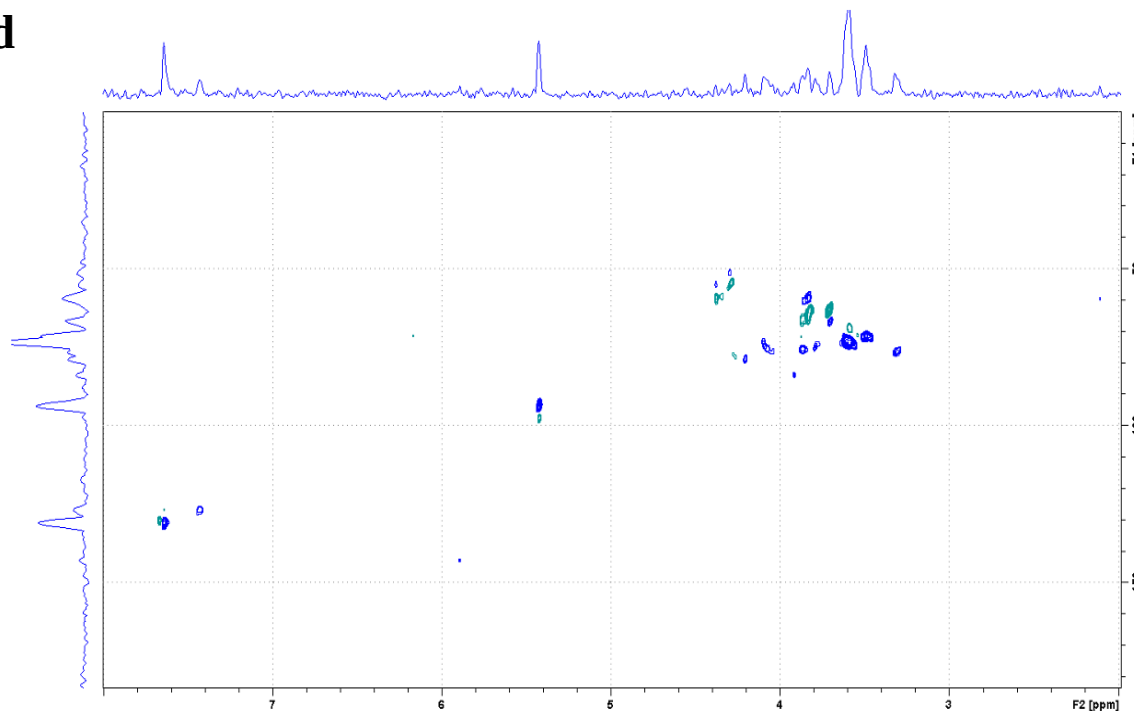
Tutti i segnali relativi al sistema B, non li ritroviamo nel campione sottoposto a dialisi.

Sovrapposizione **TOCSY** (blu) – **COSY**(rosso)



Contemporaneamente si osservano: interazioni tra protoni presenti su carboni adiacenti (COSY) e protoni appartenenti ad uno stesso sistema di spin (TOCSY).

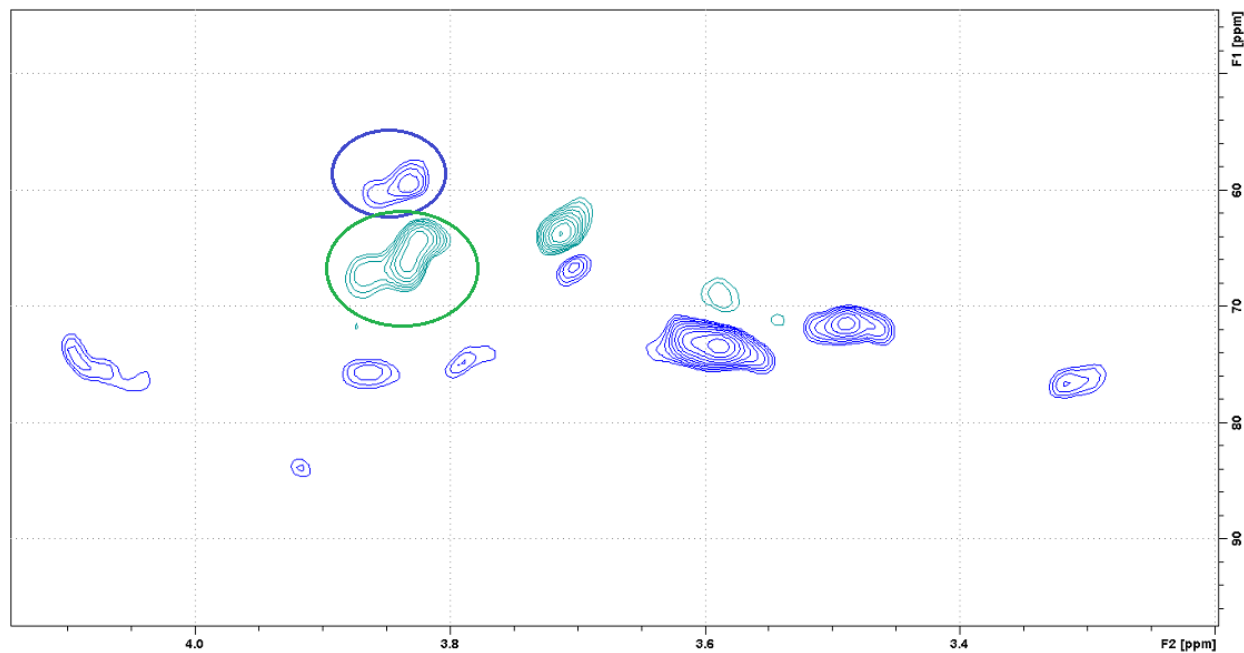
HSQC edited



Lo spettro HSQC acquisito, consente di individuare le correlazioni tra i carboni e i protoni ad essi legati. I segnali in verde sono riferiti a CH_2 , in blu sono riferiti a CH / CH_3 . Vengono di seguito riportati i “chemical shifts” (^1H - ^{13}C).

^1H [ppm]	5,44	3,79	3,85	3,60	3,5
^{13}C [ppm]	93,7	74,6	75,76	73,6	71,7

HSQC edited

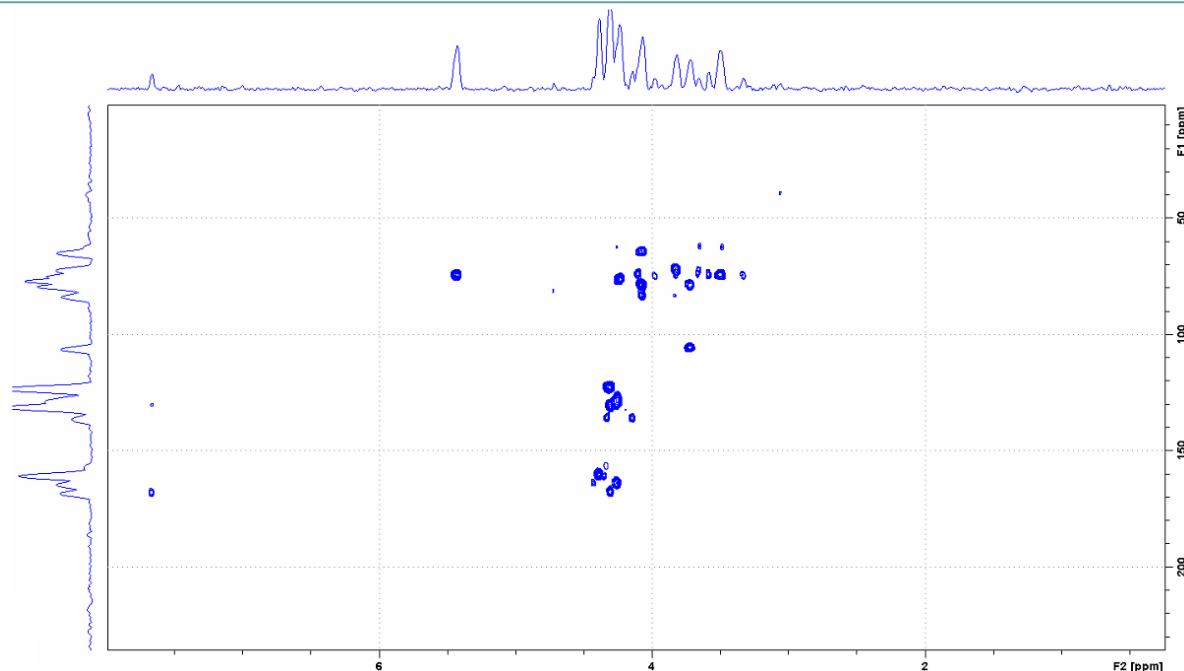


Corrispondenza di due segnali:

-CH₂ (cerchiato in verde)

-CH (cerchiato in blu)

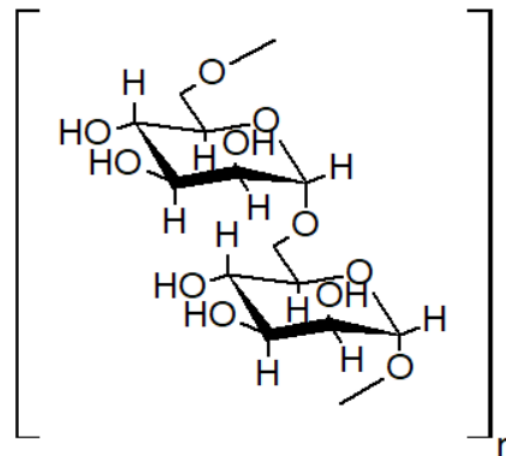
HMBC



Con l'ausilio dello spettro HMBC è stato possibile osservare le correlazioni long-range fra protoni e carboni che distano più di un legame.

Dal confronto degli spettri monodimensionali e bidimensionali e dal confronto con le costanti di accoppiamento $^3J_{H,H}$, è stato possibile ricostruire la molecola ricercata.

α -1,6 oligomannoside



CONCLUSIONI

La natura della frazione scarsamente biodegradabile del refluo, è costituita da:

Composti polifenolici



- Analisi colorimetriche
- NMR

Parte dei tannini presenti nella concia potrebbero non reagire con le proteine delle pelli → presenza nel bagno esausto. (essendo scarsamente biodegradabili).

Oli e grassi



- Metodo gravimetrico
- Estrazione con esano

- Gli oli e i grassi rivestendo la materia biologica, rallentano il processo ossidativo, rendendo la materia organica “non biodegradabile”;
- Microrganismi di tipo filamentoso → riduzione velocità di sedimentazione
→ presenza a valle degli stessi.

Carboidrati



- Analisi colorimetriche
- MGA
- NMR

- Molecole con PM < 3500 Da (allontanate tramite dialisi)
- Molecole con PM > 3500 Da (non allontanate tramite dialisi)
- Oligosaccaride

CONCLUSIONI

- 1) Tra i carboidrati e i composti aromatici non ci sono legami chimici covalenti, in quanto possono essere separati tramite un processo di dialisi.
- 2) Interazioni tra i carboidrati, gli oli e i grassi e i composti polifenolici; tali per cui un'aliquota della frazione carboidratica persiste all'interno del refluo.
- 3) Individuazione di un'ulteriore aliquota “recalcitrante”: l'azoto organico.

Grazie per l'attenzione

