



POLITECNICO  
MILANO 1863



# Innovazioni tecnologiche per il recupero di energia e risorse da reflui dell'agroindustria

5 Ottobre 2015

## Membrane e industria alimentare: un connubio importante

**Antonio Comite**

**Gruppo di Ricerca Membrane&Membrane**

Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale

**Università degli Studi di Genova**



# Industria alimentare

L'industria agroalimentare tra i settori manifatturieri è uno dei più importanti e grandi:

- **ITALIA: 13% del fatturato totale**
- **EUROPA (EU27): 14,5% del fatturato totale**

- Carne e prodotti a base di carne
- Pesce, crostacei e molluschi
- Frutta e ortaggi
- Oli e grassi vegetali e animali
- Latte e derivati del latte
- Granaglie, amidi e prodotti amidacei
- Prodotti da forno e farinacei
- Zucchero
- Cacao, cioccolato, caramelle e confetterie
- Tè e caffè
- Condimenti e spezie
- Pasti e piatti preparati
- Omogeneizzati e dietetici
- Alimenti per animali
- Bevande

# Industria alimentare: sfide e obiettivi

- Qualità dei prodotti
- Quantità di prodotto
- Zero scarichi e scarti
- Utilizzo efficace ed efficiente delle materie prime
- Nuovi prodotti ed ingredienti
- Nuovi percorsi produttivi
- Efficienza energetica

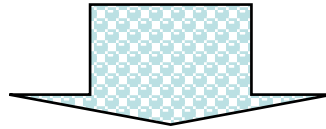
- Tecnologie convenzionali
- Tecnologie innovative
- Integrazione di processi



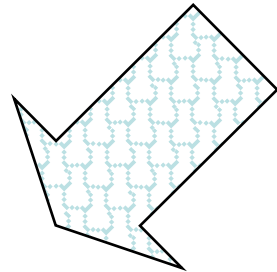
Processi a membrana

# Membrane & Industria Agroalimentare

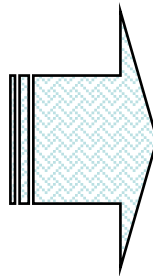
I prodotti alimentari hanno una composizione complessa:  
acqua, componenti principali, componenti minori



I processi di separazione giocano un ruolo importante



- Rimozione dell'acqua
- Separazione dei grassi
- Separazione delle proteine
- Rimozione componenti minori
- Rimozione/separazione microorganismi

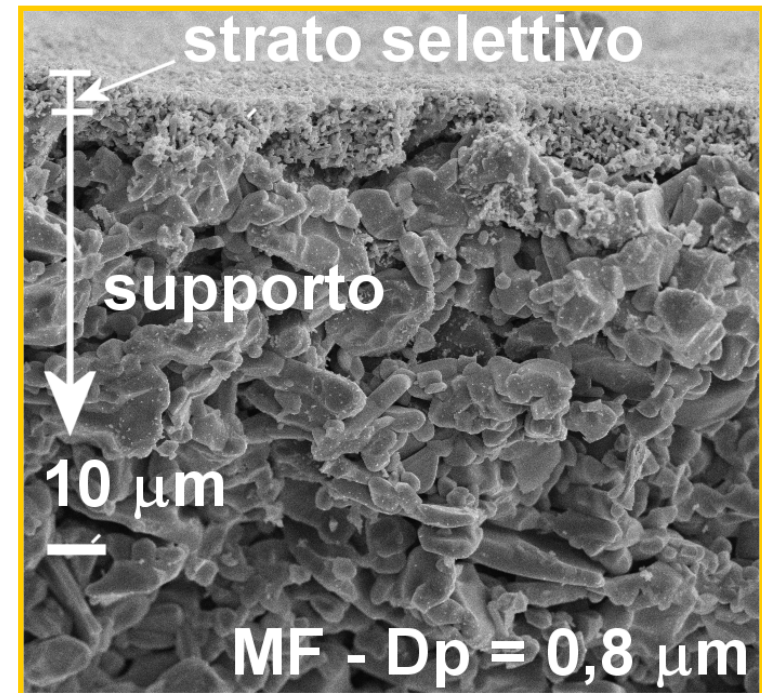
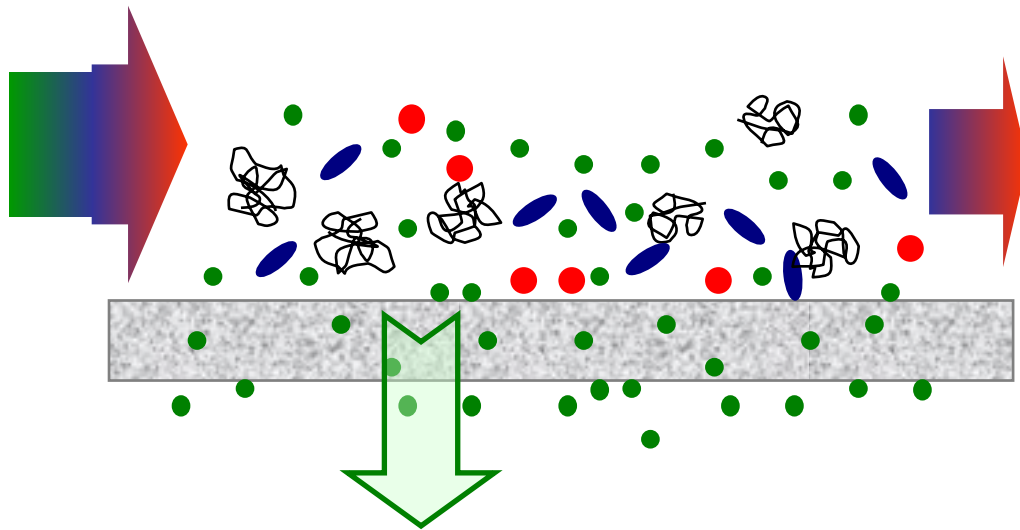


## PROCESSI a MEMBRANA

- Non alterano i componenti contenuti nei prodotti naturali
- Operano a basse temperature
- Separazioni prevalentemente di tipo fisico
- Non introducono nuovi composti

# Membrana

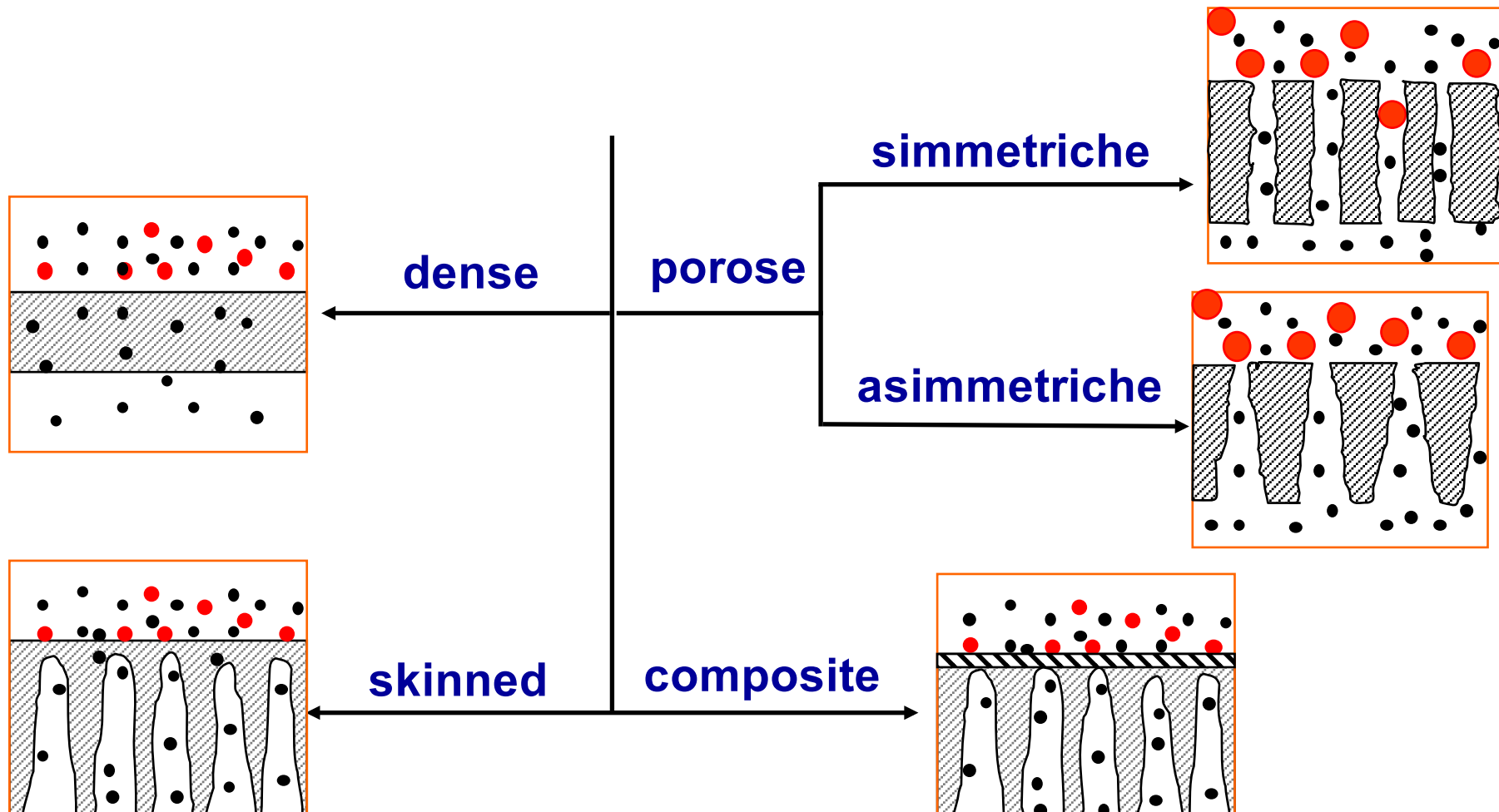
Una membrana può essere definita come una barriera fisica che consente il passaggio di uno o più specie chimiche o particelle ed impedisce o rallenta quello di altre.



# Classificazione delle membrane

**Membrane porose:** agiscono come un setaccio consentendo solo il passaggio delle particelle con dimensione inferiore a quella dei pori.

**Membrane dense:** separano le specie in base alla loro differente solubilità e diffusione attraverso lo strato denso della membrana.



# Membrane: materiali





Più di 160 materiali sono citati per la produzione di membrane.

Solo un numero limitato di materiali polimerici e ceramici hanno raggiunto lo status commerciale.

Main materials used for commercial membranes manufacturing.

Material	MF	UF	NF	RO
Cellulose acetate	•	•	•	•
Cellulose nitrate	•			
Polyacrylonitrile		•		
Aromatic polyamide			•	•
Polybenzimidazole			•	•
Polybenzimidazolone			•	•
Special polymers (polyether, polyurea, etc.)			•	•
Polycarbonate	•			
Polyethersulfone	•	•		
Polypropylene	•			
Polysulfone	•	•		
Sulfonated PSf		•		•
Polytetrafluoroethylene	•			
Polyvinylidene fluoride	•	•		
$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	•	•		
$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			•	
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub>	•	•		
Stainless steel	•			

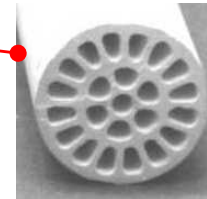
	acid					caustic			alcohol		acetate		ether		miscellaneous											
	acetic 90%	hydrochloric	hydrofluoric	nitric 67%	phosphoric	sulfuric (concentrated)	ammonia	potash	soda	methanol	ethanol	benzyllic	methyl	ethyl	butyl	diethyl	tetrahydrofurane	benzene	chloroform	methylene chloride	acetone	DMF	DMSO	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	bleach	ozone
PVDF	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant
PP	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant
PVC	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant
Cellulosic ester	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant
PS	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant
nylon	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant
PES	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant
PTFE	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant
Acrylic	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant
Glass Fiber	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant
Alumina	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant
Titania	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant
Zirconia	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant
SiC/SiO <sub>2</sub>	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant	resistant

	resistant
	limited resistance
	non resistant
	no data

# Moduli a membrana: configurazioni

## Membrane ceramiche :

- piane
- tubolari
- multicanale / monolita
- fibra cava



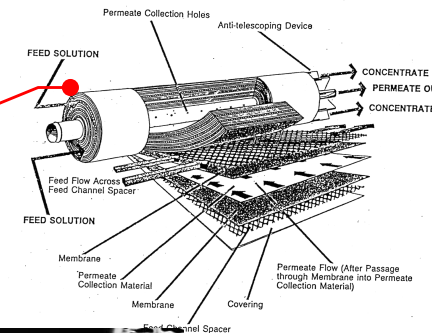
Area filtrante/Volume  
 $10^1-10^2 (m^2/m^3)$

## Membrane polimeriche:

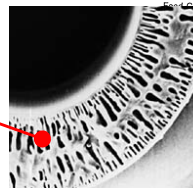
- piane
- tubolari
- multicanale
- spirale avvolta
- fibra cava



Area filtrante/Volume  
 $10^2-10^3 (m^2/m^3)$



Area filtrante/Volume  
 $10^2-10^3 (m^2/m^3)$

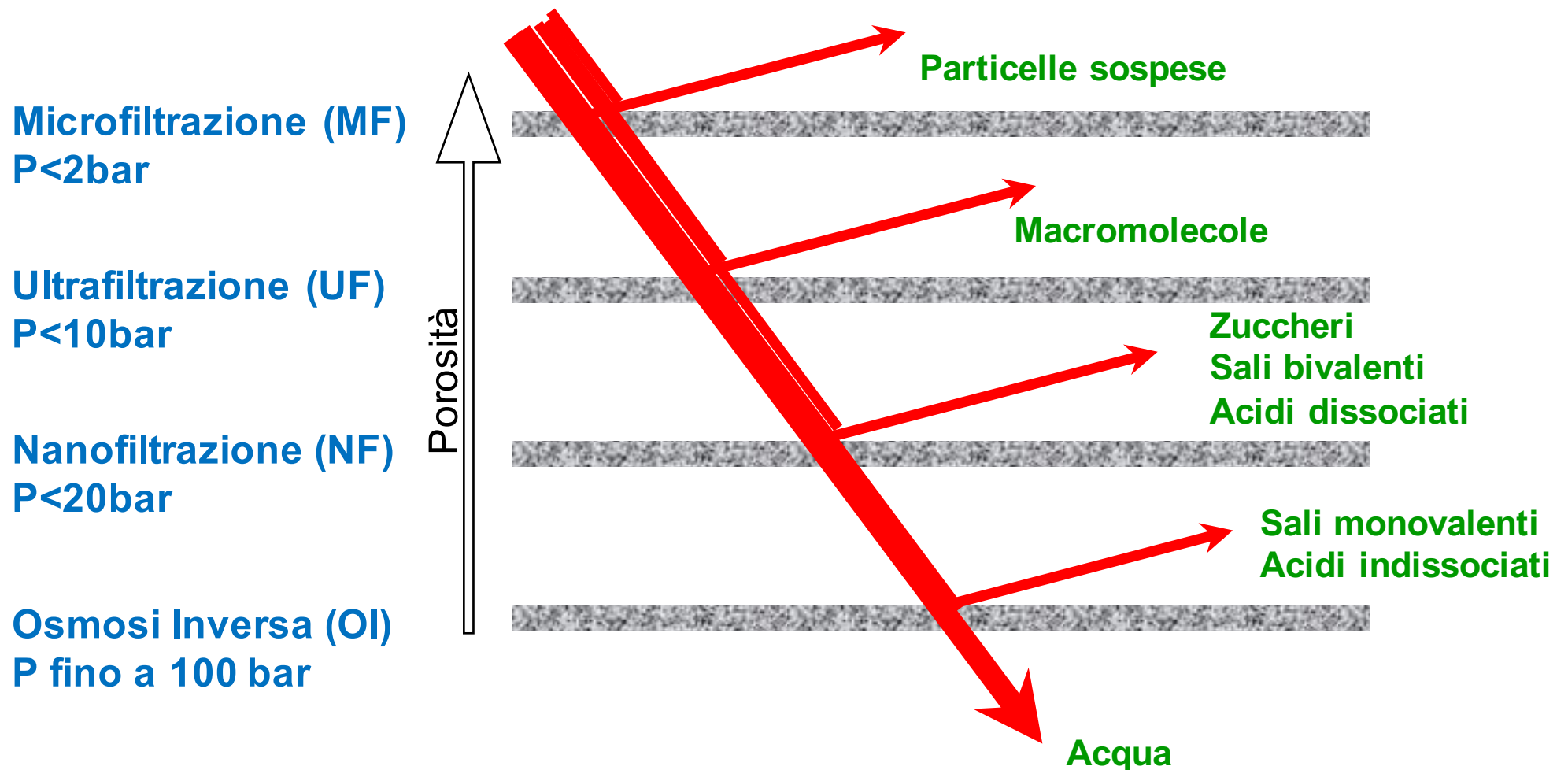


Area filtrante/Volume  
 $10^2-10^3 (m^2/m^3)$



# Processi a membrana a gradiente di pressione

I processi di filtrazione a membrana possono offrire delle opportunità di separazione di componenti sospesi o disciolti in un liquido in maniera efficiente e/o economica.



# Altri processi a membrana

**Elettrodialisi (ED):** gli ioni sono trasportati attraverso una membrana semipermeabile (a scambio ionico), sotto l'azione di un potenziale elettrico.

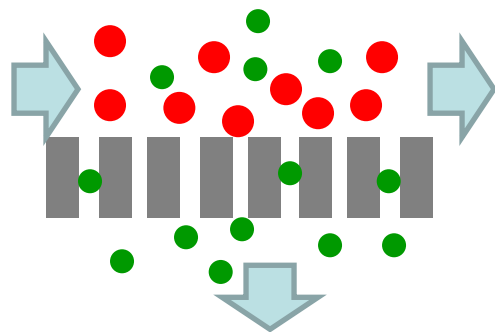
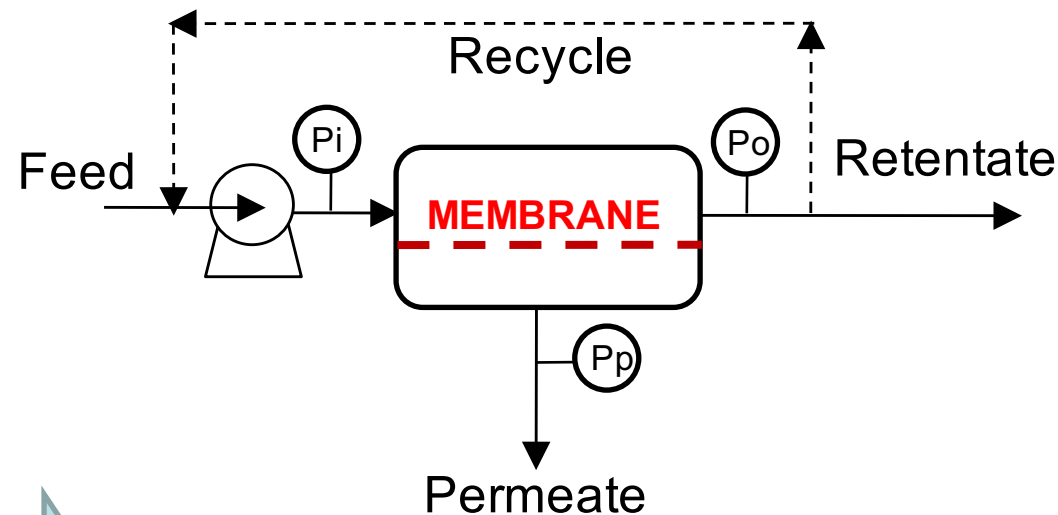
**Distillazione osmotica (OD):** Una membrana microporosa idrofobica separa due soluzioni acquose con differente concentrazione di soluto. La forza motrice è il gradiente di pressione di vapore. All'ingresso dei pori si creano due interfacce liquido-vapore.

**Distillazione a membrana (MD):** La forza motrice è data da un gradiente di pressione di vapore generato da un gradiente di temperatura attraverso una membrana idrofobica a contatto con la soluzione da distillare

**Pervaporazione (PV):** Una membrana densa con diversa permeabilità rispetto ai componenti di una miscela binaria o multicomponente di organica permette il passaggio nella fase vapore del/i componenti più permeabili.

# Configurazione tangenziale - “cross flow”

Tipicamente le membrane sono configurate per il funzionamento in “cross flow filtration”, o moto perturbato, creando due differenti correnti: il permeato e concentrato.



**Minore accumulo sulla superficie**



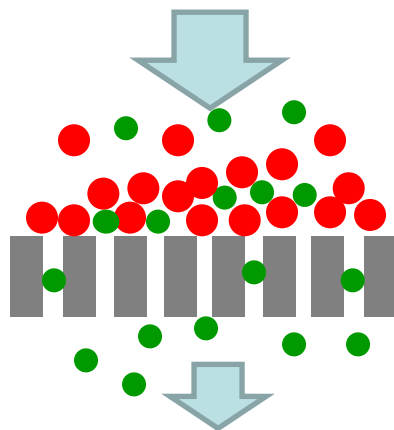
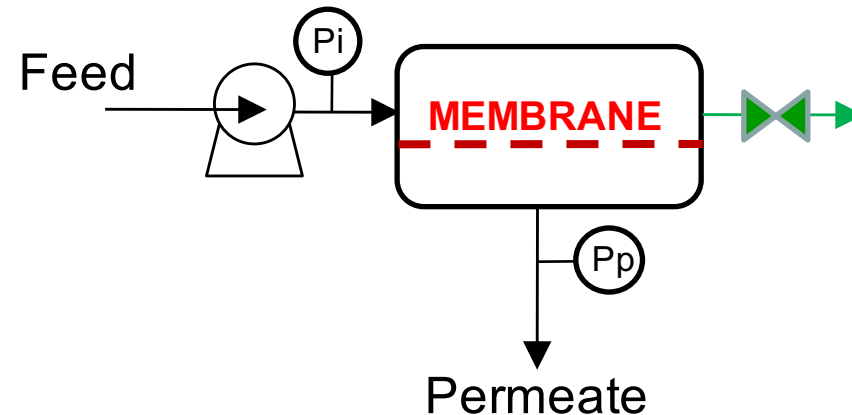
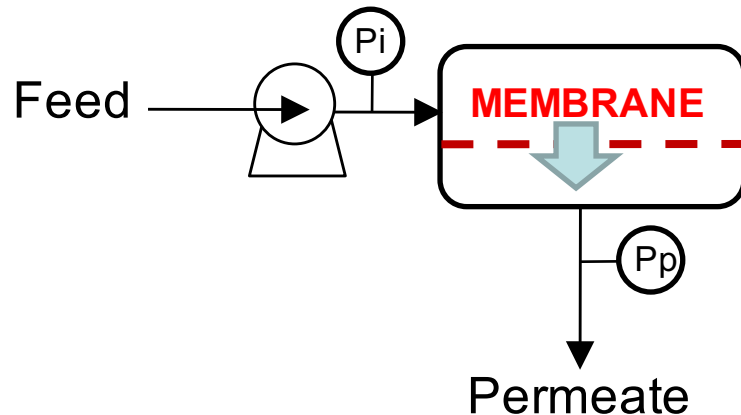
**Diminuzione del flusso di permeato più lenta**

**Alti consumi energetici per il ricircolo**

$$Q_{alimento} = Q_{permeato} + Q_{concentrato}$$

# Configurazione “dead-end” e “hybrid flow”

In alcuni casi le membrane sono configurate anche per il funzionamento in modalità “dead-end filtration”.



Alta velocità di accumulo

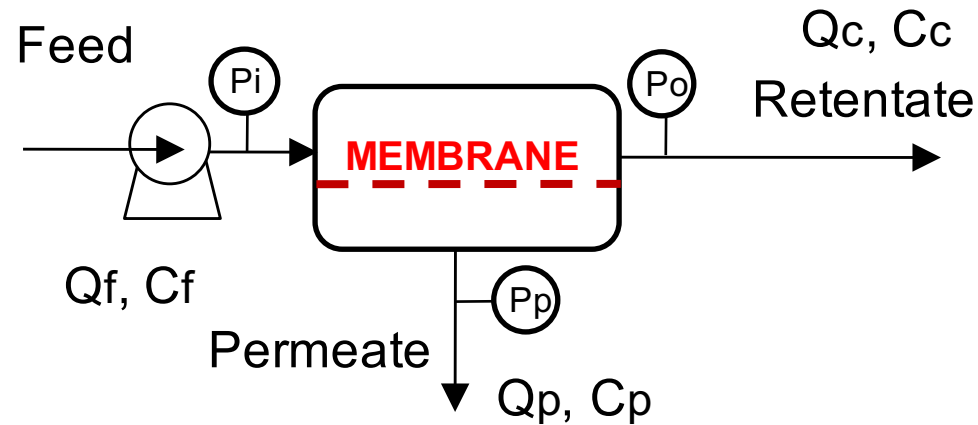


Veloce diminuzione di flusso

Bassi consumi energetici

$$Q_{alimento} = Q_{permeato} + Q_{spurgo}$$

# Parametri di un processo a membrana



**Flusso:** quantità di fluido totale che attraversa l'unità di superficie della membrana nell'unità di tempo

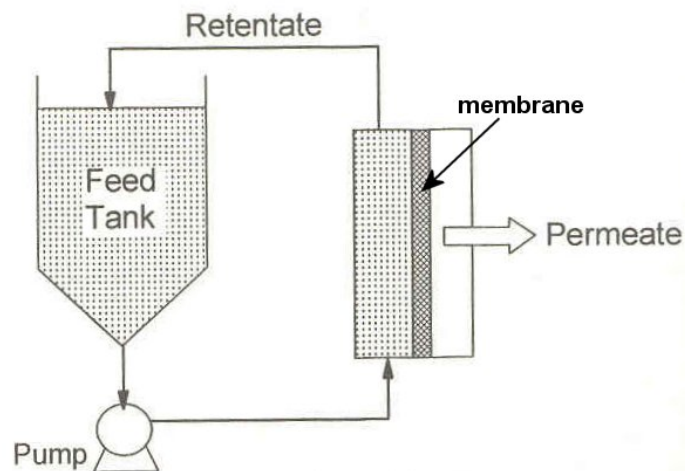
$$J \left( \frac{L}{m^2 h} \right) = \frac{P_t - \Delta\pi}{R_M + R_P + R_F}$$

● ● ●  
 membrana    polarizzazione    fouling

**Ritenzione:** esprime la percentuale di particelle o soluti trattenuti dalla membrana

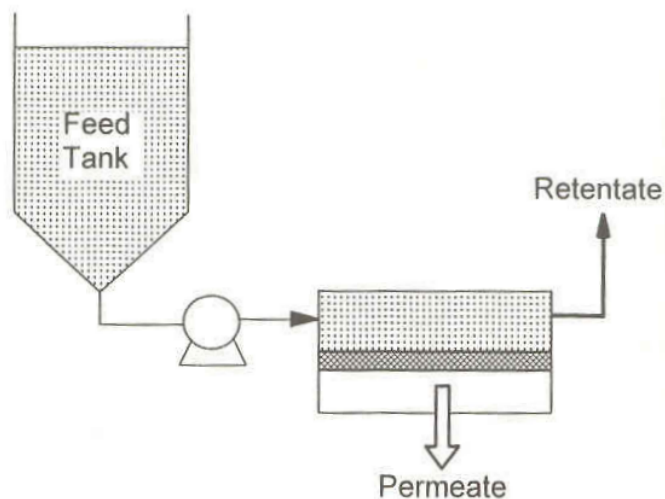
$$R\% = \frac{C_f - C_p}{C_f} \times 100$$

# Processi a membrana a gradiente di pressione



Operazione in modalità “batch”

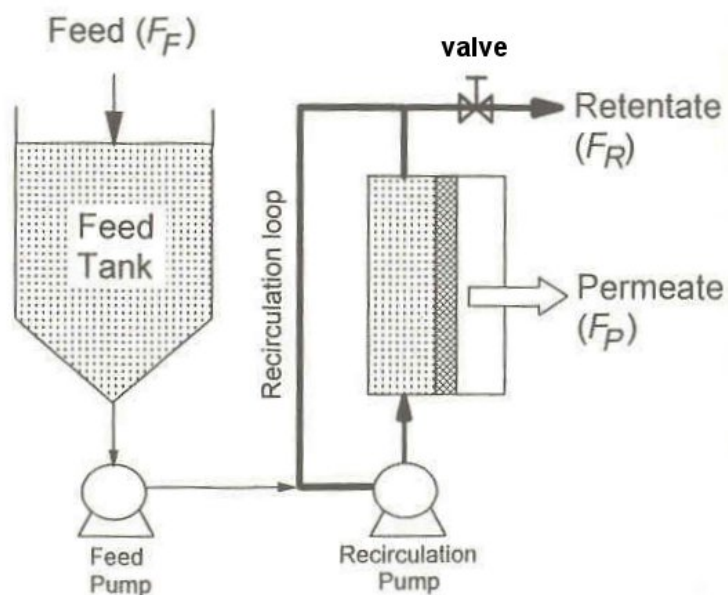
- operazione molto semplice
- necessita di un'area minima di membrana



Operazione continua a passaggio singolo

- richiede un'elevata area della membrana

# Processi a membrana a gradiente di pressione



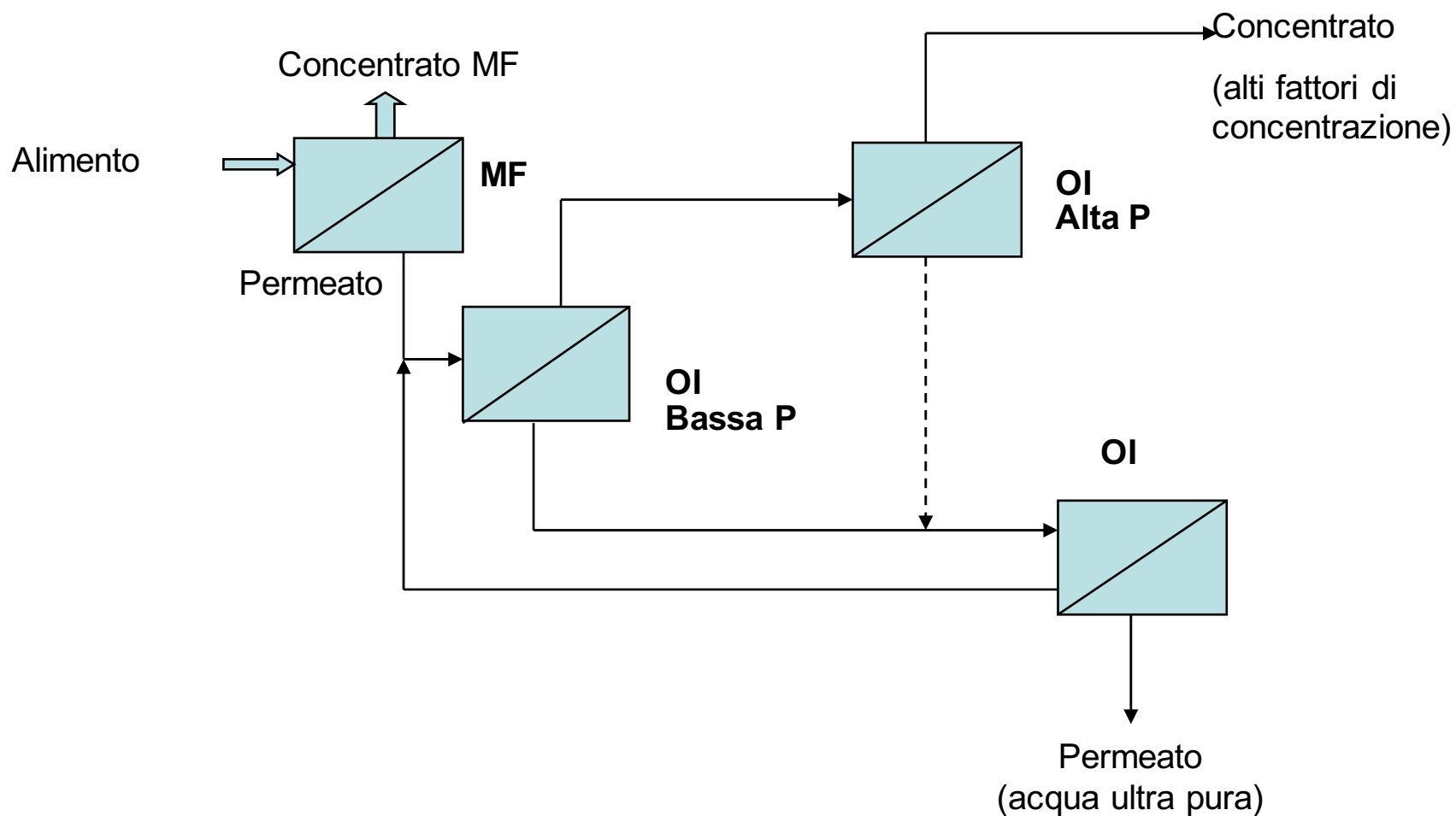
## Operazione in modalità feed-bleed

È la modalità più diffusa, che unisce operazioni a batch e a passaggio singolo. La pompa dell'alimento fornisce pressione, mentre la pompa di ricircolo fornisce il flusso tangente.

All'avvio, la pompa dell'alimento è utilizzata per riempire il loop di ricircolo, successivamente all'avvio della pompa di ricircolo. Una volta raggiunta la concentrazione desiderata nel loop di ricircolo, la valvola viene aperta e l'alimento scorre all'interno del loop con lo stesso flusso del permeato e del concentrato :  $F_F = F_R + F_P$

# Processi a membrana a gradiente di pressione

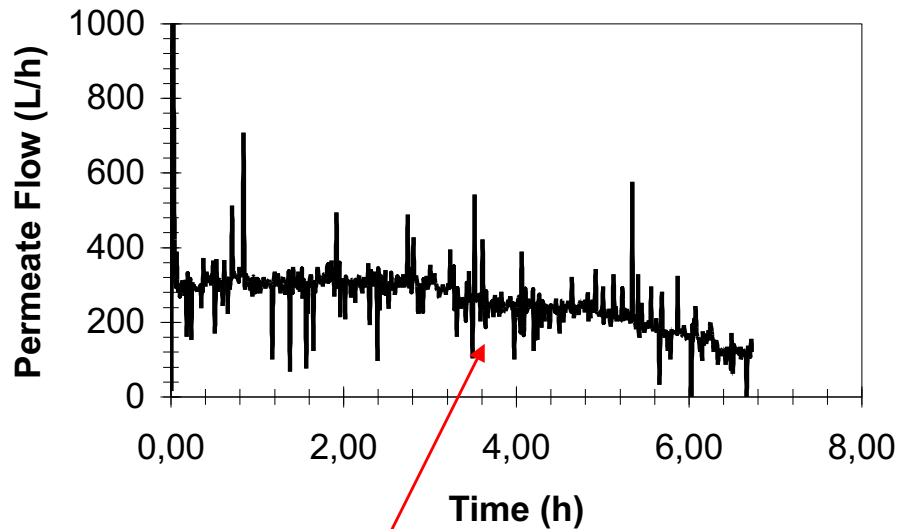
Integrazione di processi a membrana ad alta efficienza



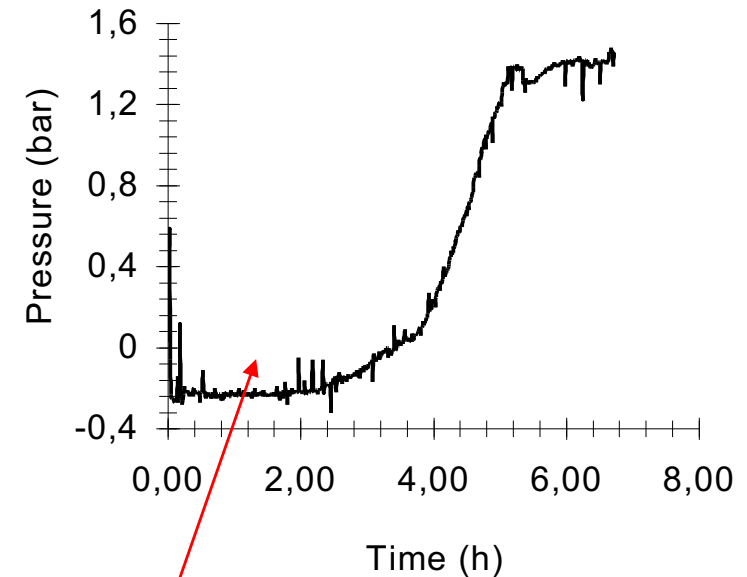


# Fouling

Si percepisce sul piano pratico



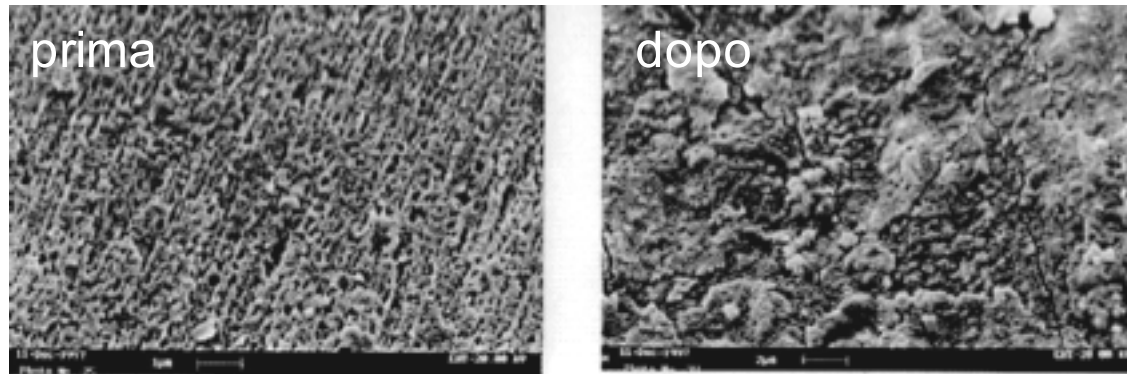
Decremento del flusso del permeato



Incremento della pressione

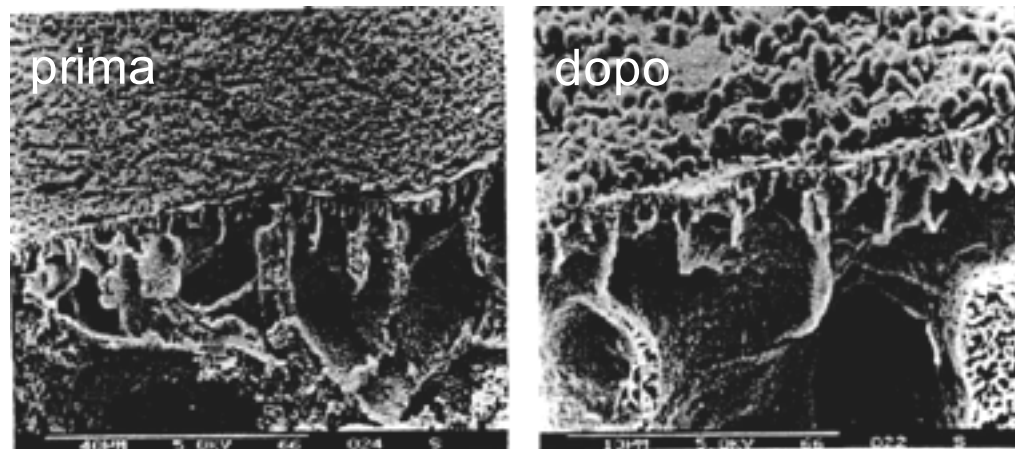
In presenza di fouling i cicli produttivi si riducono a poche ore rendendo il processo non meno conveniente

# Fouling: esempi



Inorganico

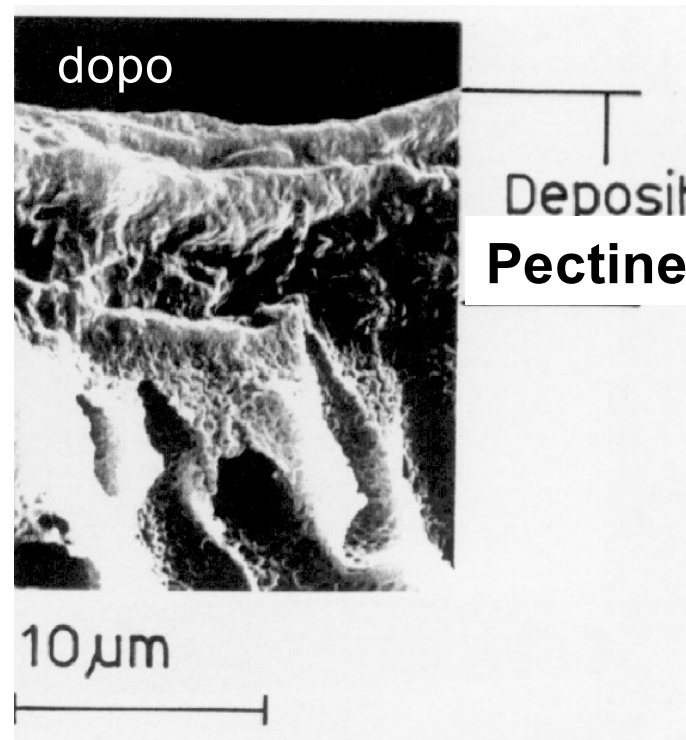
MF - succhi da  
barbabietola



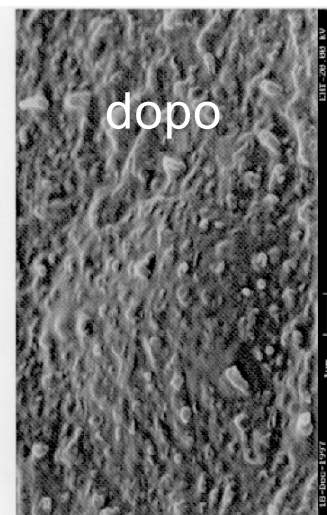
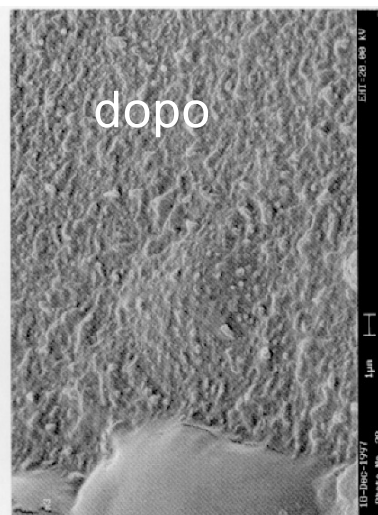
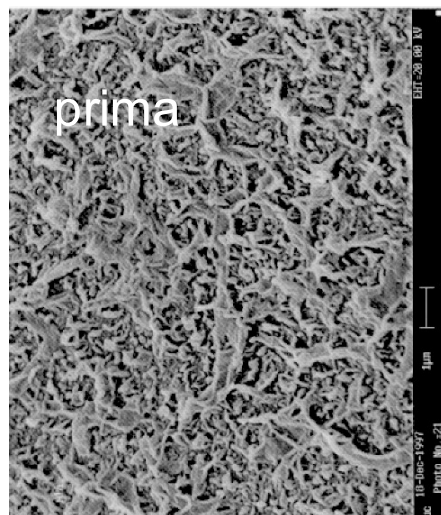
Biologico

UF - mosti di uva  
rossa

# Fouling: esempi



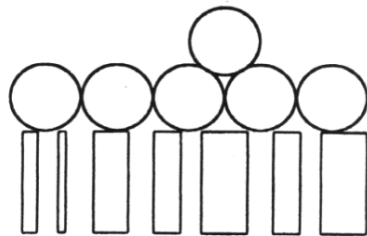
UF - succo di arancia



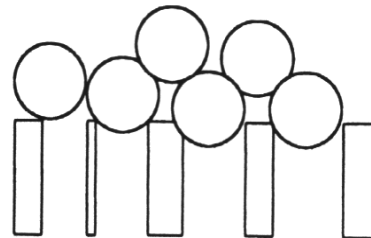
Concentrazione di  
succo di  
pomodoro

# Parametri che influenzano il fouling

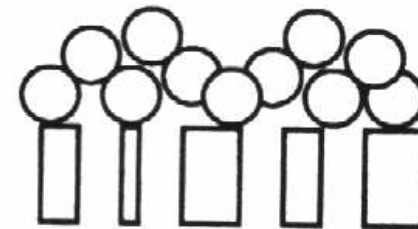
- *Natura chimica delle membrane rispetto all'alimento*
- *Configurazione dei moduli*
- *Dimensione dei pori della membrana e concentrazione del soluto*



Effetto della dimensione dei pori (piccoli)



Effetto della dimensione dei pori (grandi)



Effetto della concentrazione (alta)

- *pH dell'alimento*
- *Condizioni operative (TMP, Velocità ric./Re, T, Concentrazione)*
- *Pretrattamento dell'alimento*

# Rimozione del Fouling

**LAVAGGI:** recupero dei flussi iniziali

Stabilire la durata massima del ciclo produttivo

Comprendere il comportamento delle membrane verso i detergenti individuati

Ottimizzare i tempi d'applicazione e le concentrazioni dei detergenti

Valutare la stabilità delle membrane

# Rimozione del Fouling: esempio

**Importanza del controllo del Fouling nel trattamento per RO di succo di pomodoro:**

Flussi bassi (circa  $10 \text{ m}^3 / \text{h}$  invece di  $20\text{-}30 \text{ m}^3 / \text{h}$ ); Lavaggi frequenti (ogni 8-10 ore)

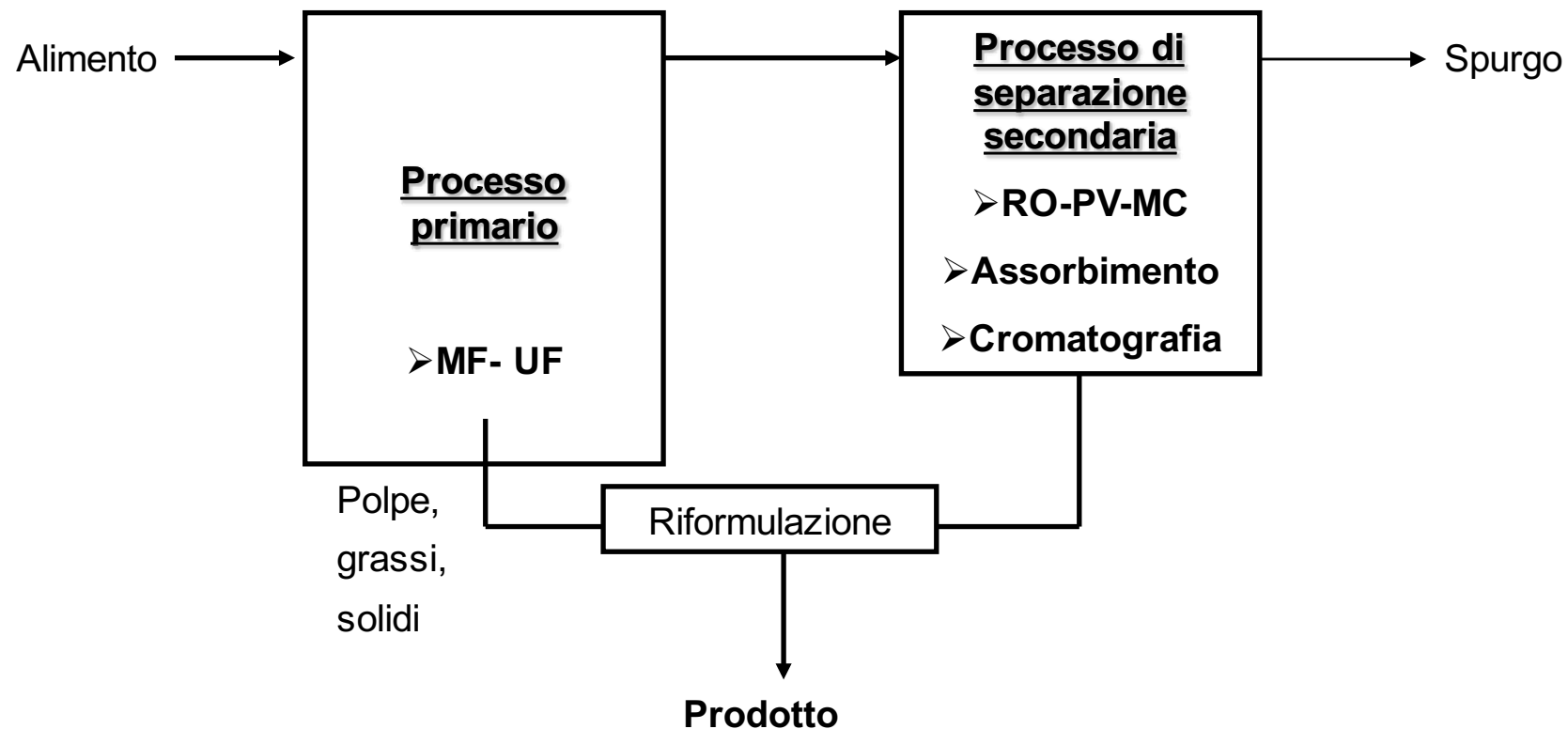
Con interventi mirati alla prevenzione del fouling è stato possibile ottenere portate di  $25\text{-}30 \text{ m}^3 / \text{h}$ ; lavaggi ogni 20-24 ore raggiungendo anche concentrazioni di 9 Brix.



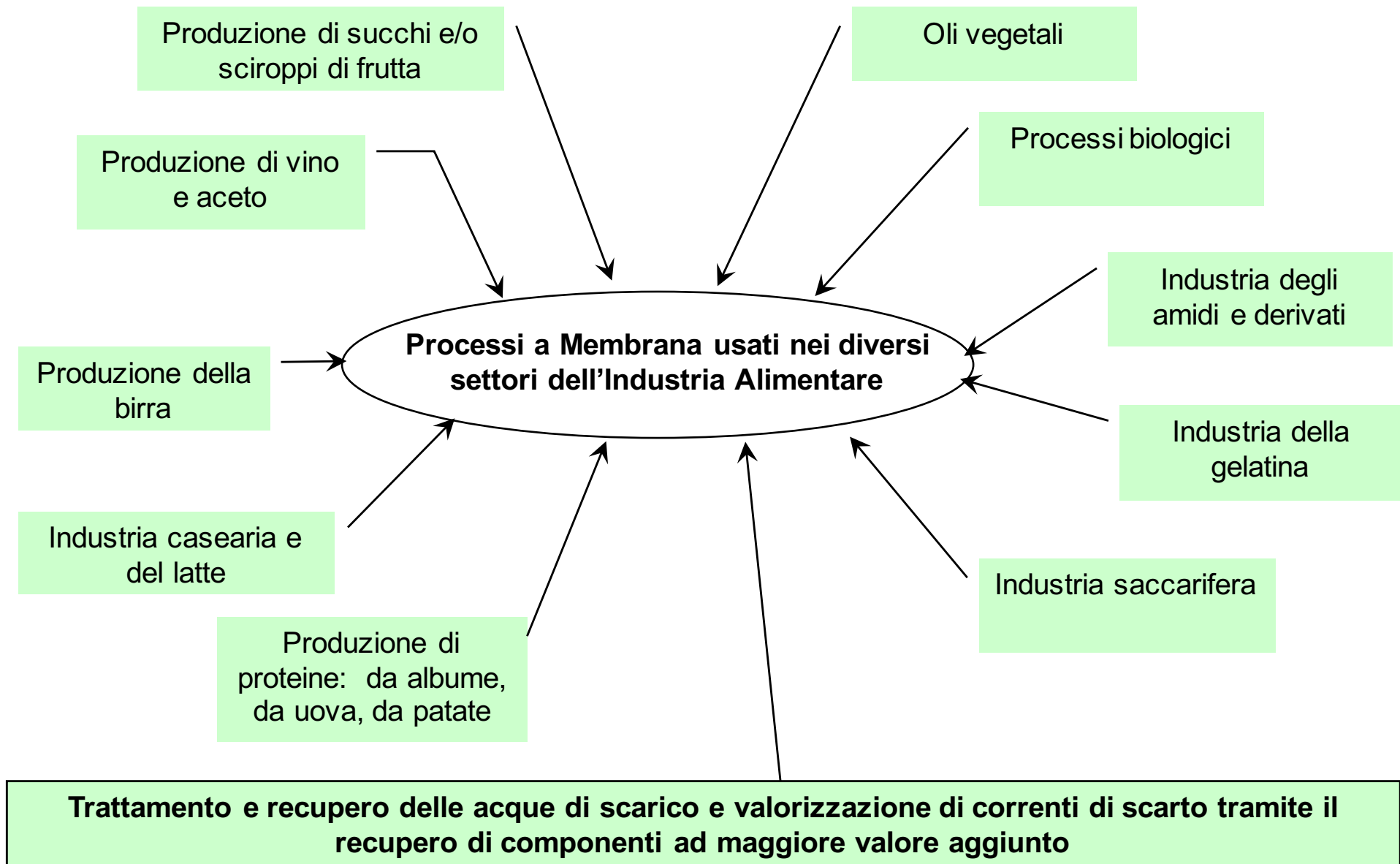
ARP-Piacenza

# Importanza del pretrattamento

Lo sviluppo di nuovi processi di separazione che operino a livello molecolare è legata al tipo di pretrattamento

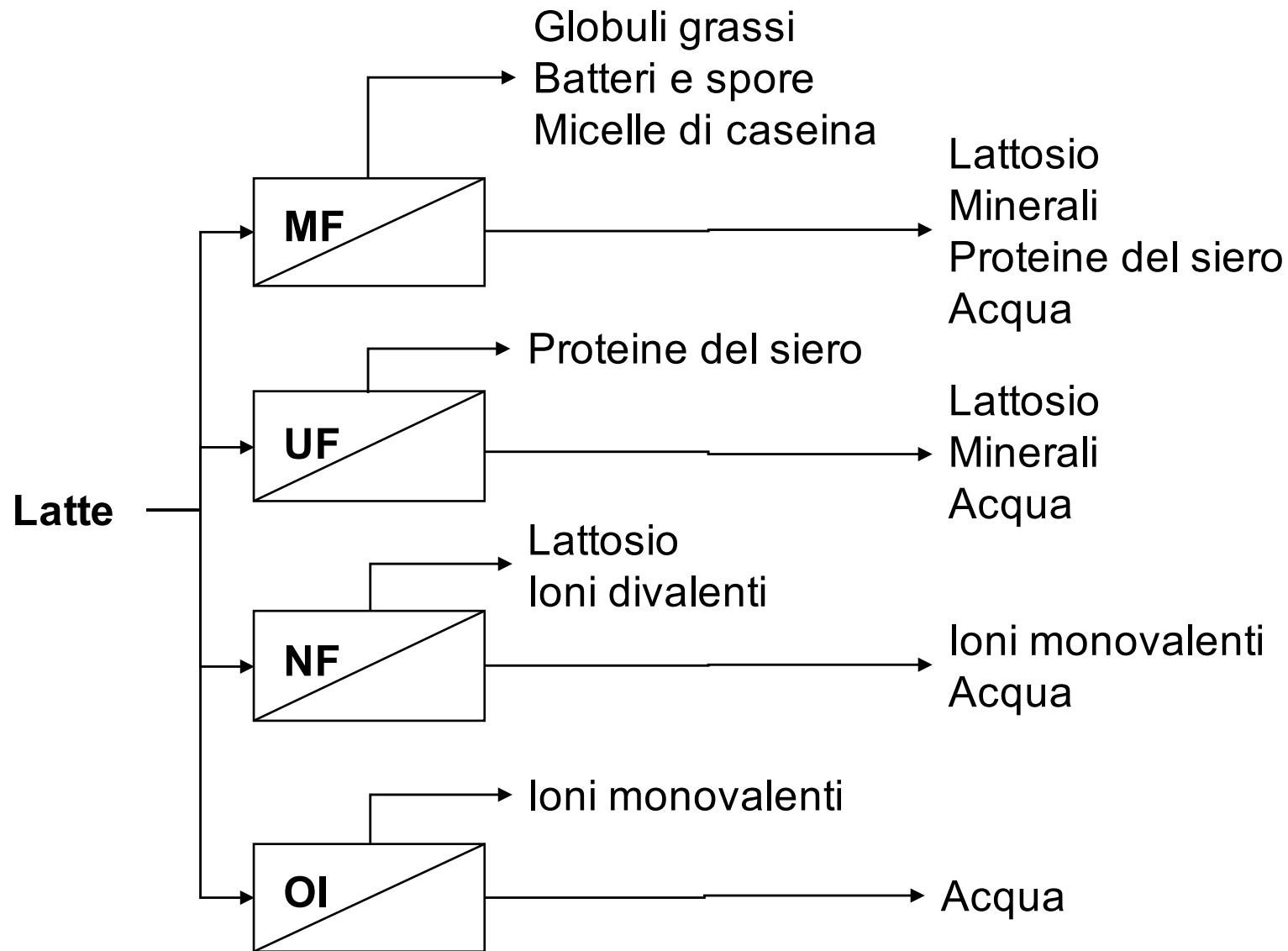


# Membrane e industria alimentare



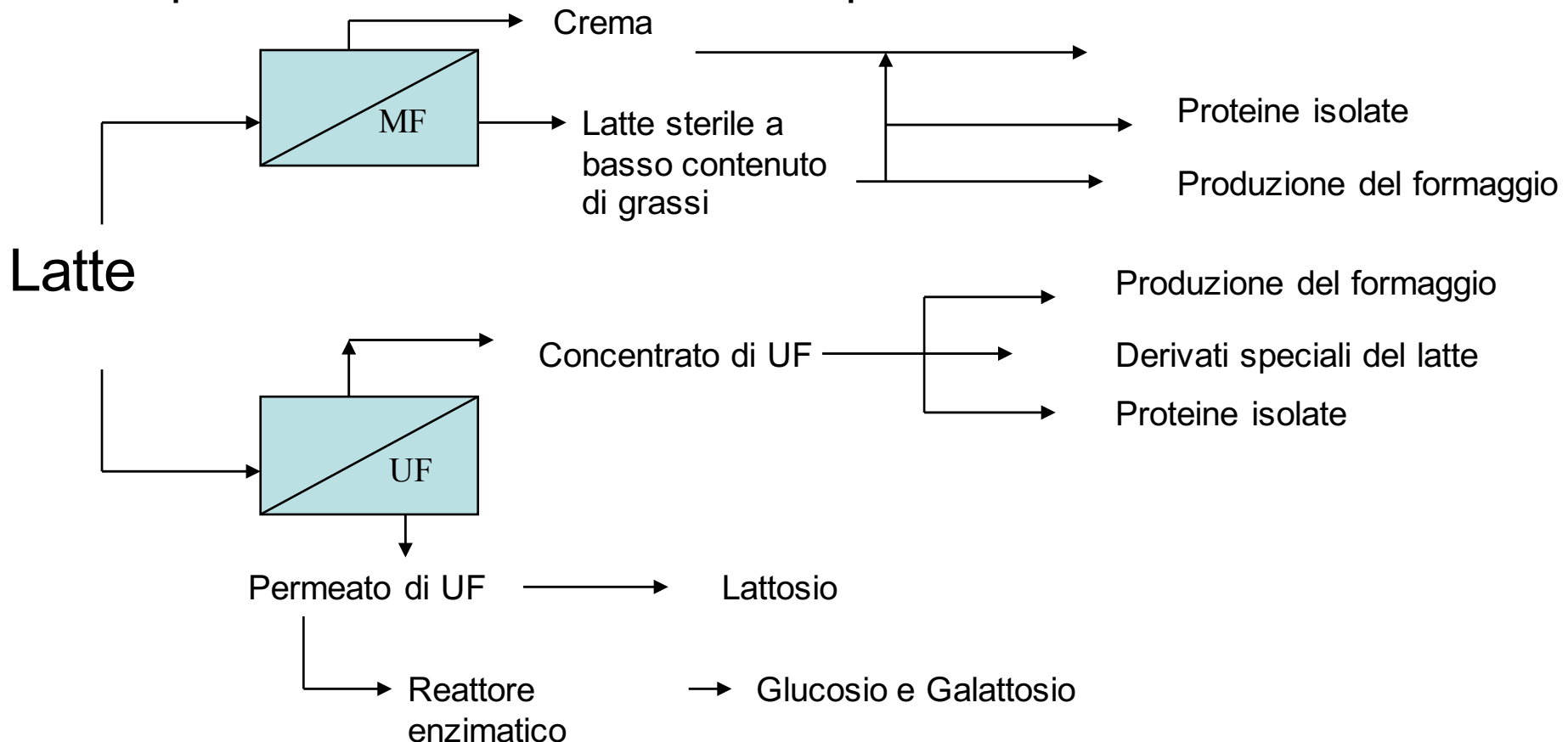


# Processi a membrana & latte e derivati del latte


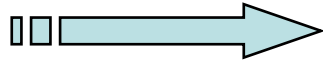



# Processi a membrana e latte & derivati del latte

- Rimozione di batteri e spore da latte, siero e salamoie
- Standardizzazione, concentrazione e frazionamento del latte
- Produzione di formaggio
- Demineralizzazione del siero
- Recupero di concentrati e isolati di proteine da siero

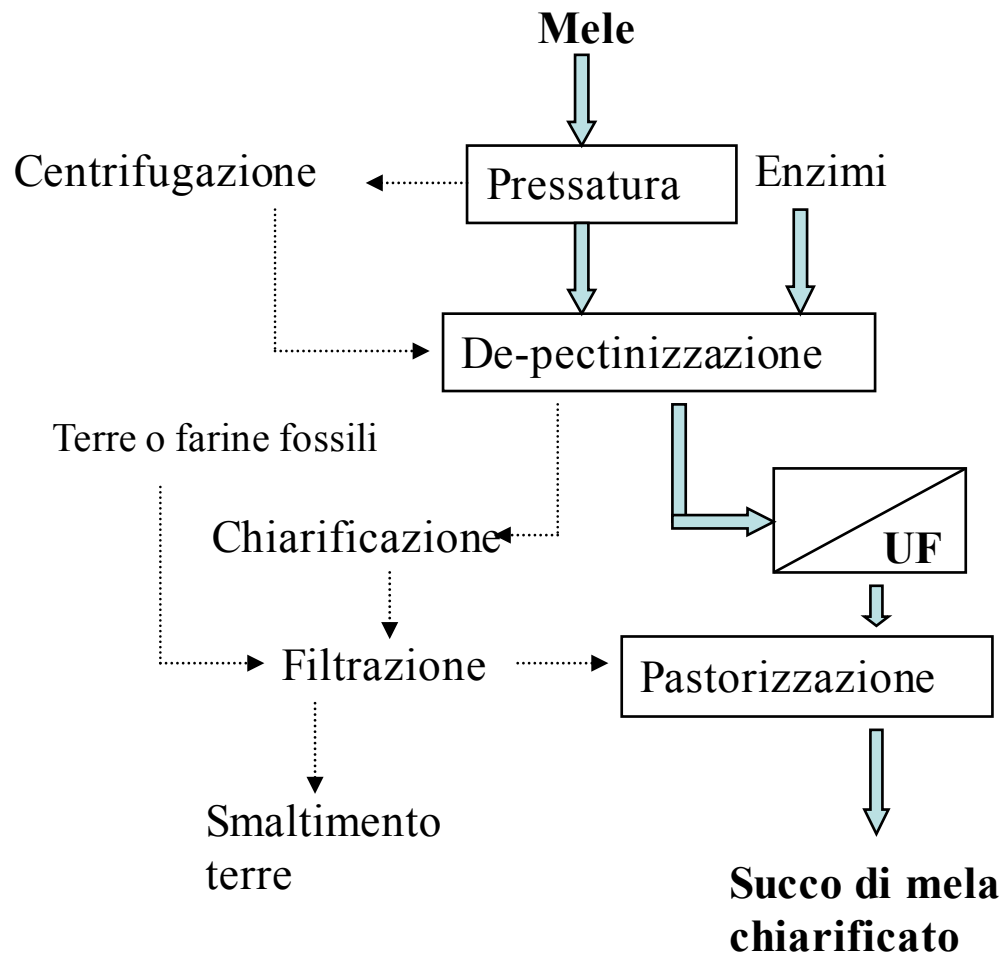


# Processi a membrana e succhi di frutta

- Chiarificazione  MF; UF
- Concentrazione  RO; MD
- Deacidificazione  ED; NF

TIPO DI SUCCO	FATTORI LIMITANTI
Mela	Pressione osmotica e fouling
Pera	Viscosità e problemi di abrasione
Ananas	Pressione osmotica
Pesca	Viscosità
Uva	Pressione osmotica e fouling
Albicocca	Viscosità
Arancia	Pressione osmotica e fouling
Pompelmo	Pressione osmotica e fouling
Pomodoro	Viscosità

# Processi a membrana e succhi di frutta



## Processo Tradizionale

Resa	Durata del processo
80-94%	12-36 ore

## Processo UF

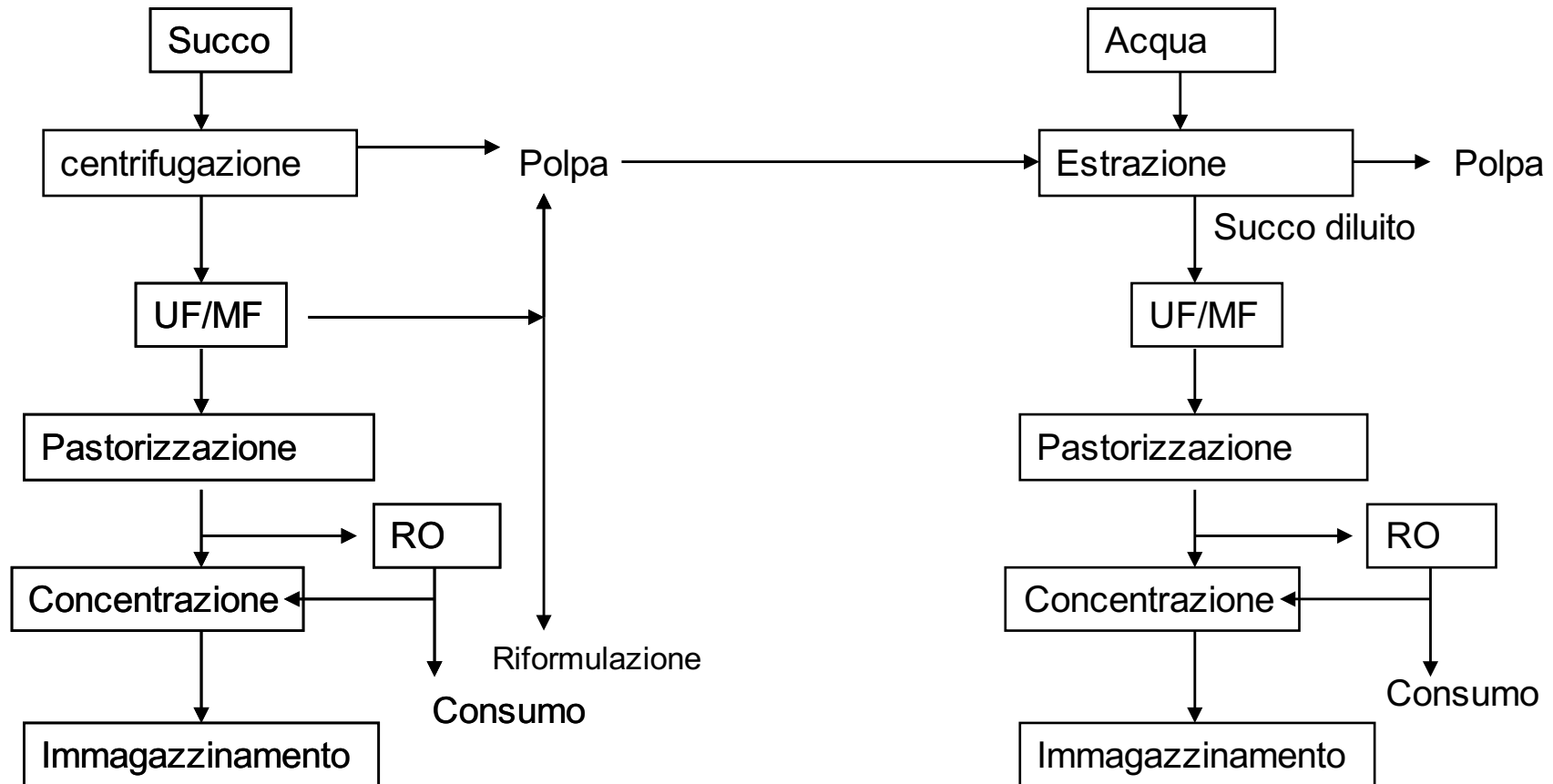
Resa	Durata del processo
95-99%	2-4 ore

## **VANTAGGI**

- Migliore ritenzione dei componenti che conferiscono l'aroma
- Minore contaminazione
- Minore danno termico al prodotto
- Minore consumo di energia

# Processi a membrana succhi di arancia/limone

- Deamarizzazione (eliminazione limonoidi)
- Bilanciamento degli aminoacidi nei succhi di seconda spremitura

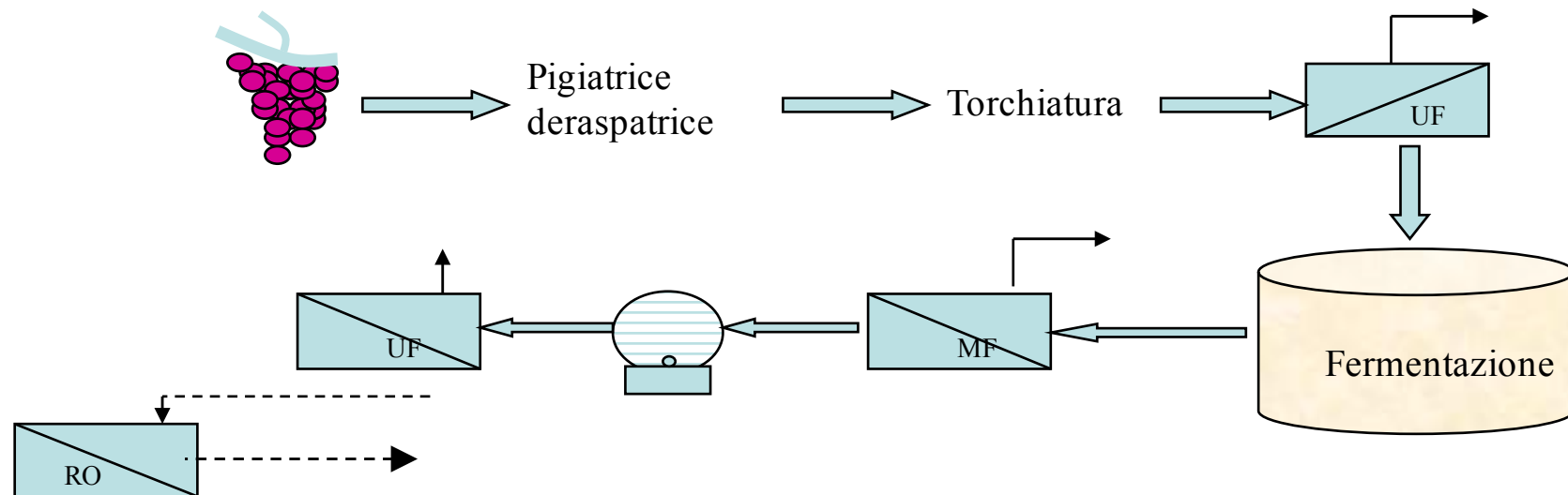


# Processi a membrana & prodotti da fermentazione

- Birra
  - Recupero di birra da fondi di recipienti e recupero del surplus di lieviti
  - Chiarificazione della birra
  - Rimozione dell'alcool
- Vino
  - Correzione del mosto
  - Chiarificazione del vino
  - Ringionvanimento dei vini vecchi (Lifting)
  - Rimozione dell'alcool
- Aceto
  - Chiarificazione dell'aceto

# Processi a membrana & vino

- UF prima della fermentazione: chiarificazione del mosto, eliminazione di microrganismi
- MF dopo la fermentazione: rimozione dei lieviti
- UF dopo la maturazione: aumenta la stabilità del prodotto finale



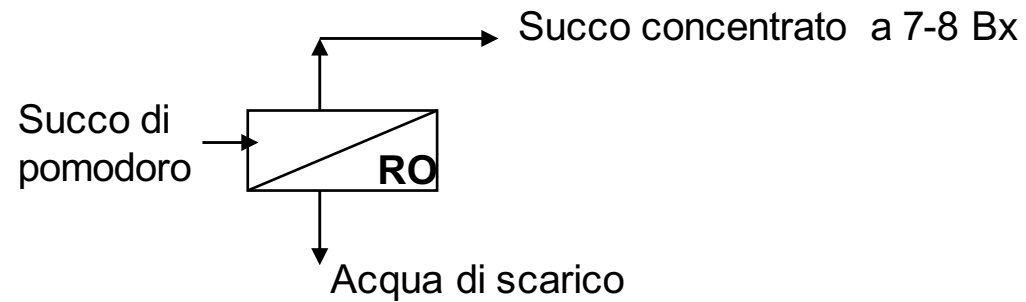
## VANTAGGI

Attraverso OI e/o PV  
è possibile  
aumentare il grado  
alcolico

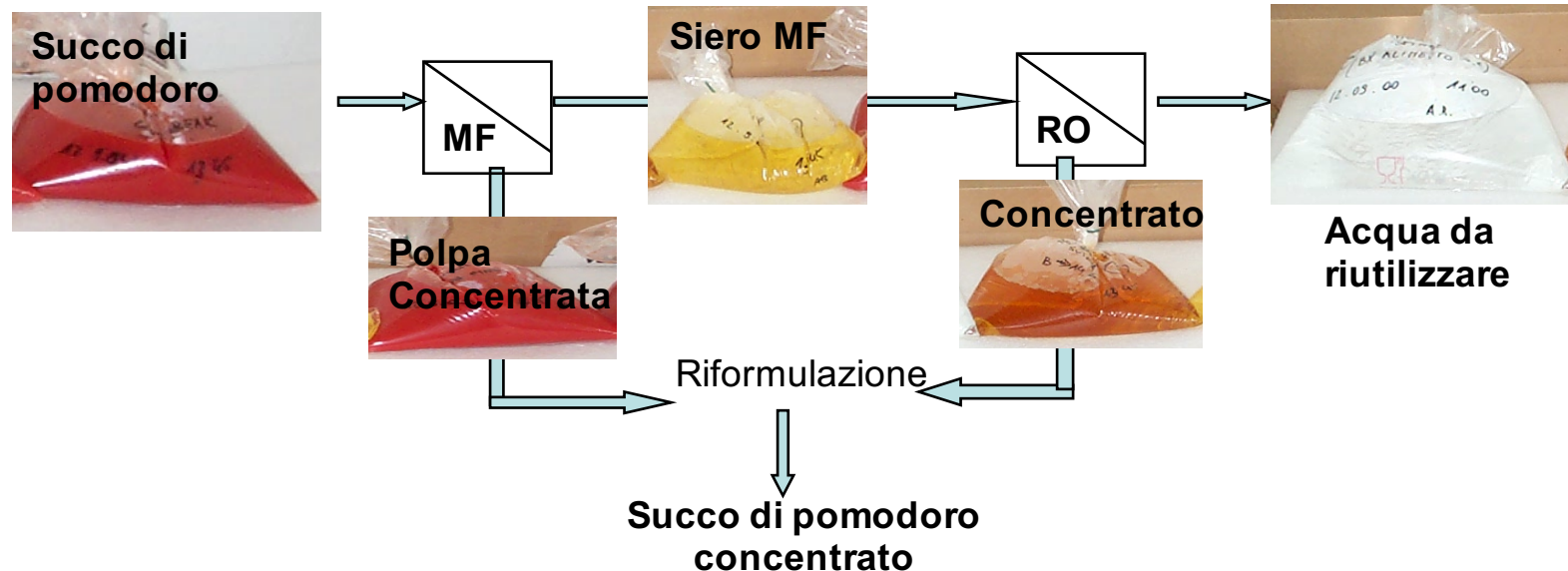
- Eliminazione colloidali, sostanze ad alto peso molecolare e microrganismi
- Eliminazione dell'aggiunta di bisolfito al mosto
- Aumenta la stabilità del vino

# Processi a membrana & pomodoro

## Osmosi inversa



## Processo integrato



## Vantaggi

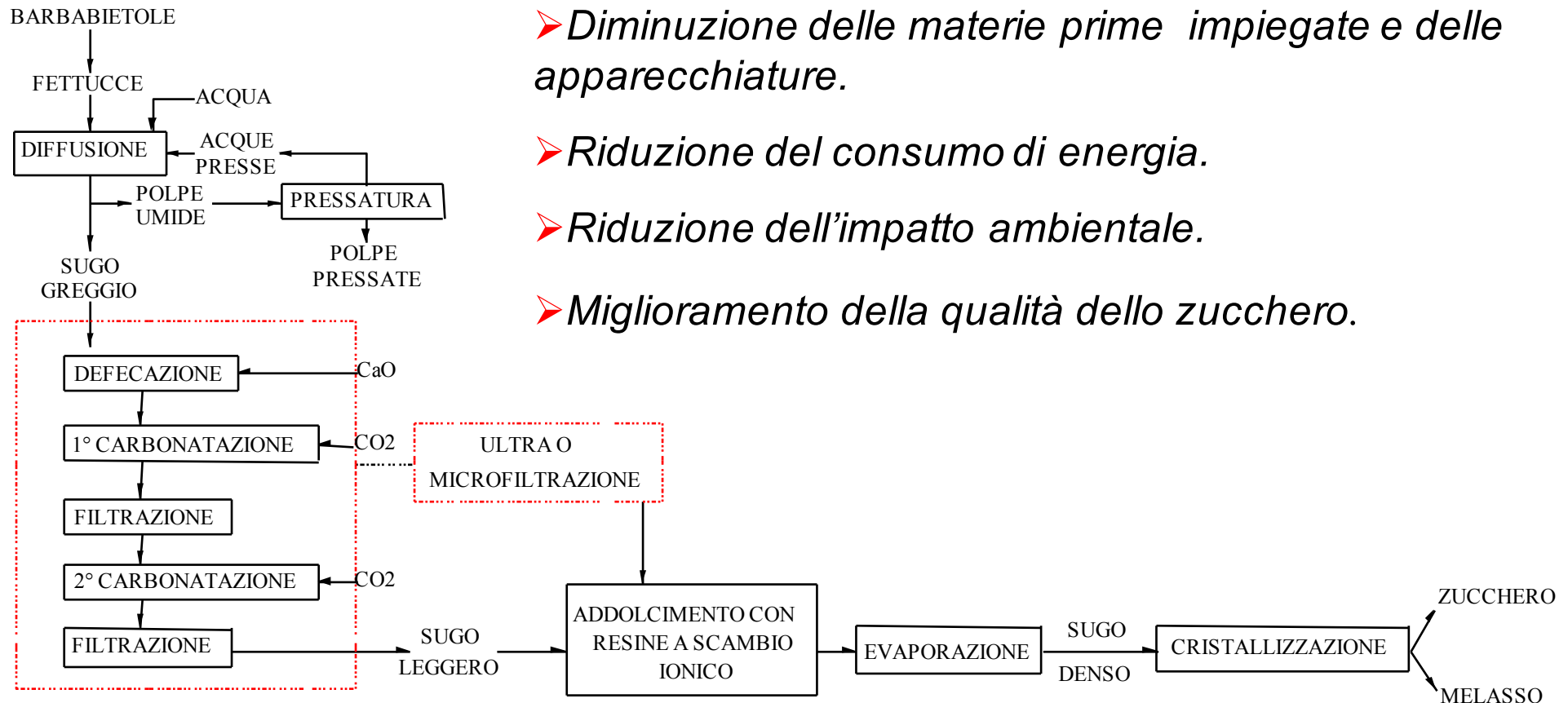
- Miglioramento della qualità del prodotto (licopene, colore, vitamina C, ecc.)
- Sviluppi di nuovi prodotti



# Processi a membrana & industria saccarifera

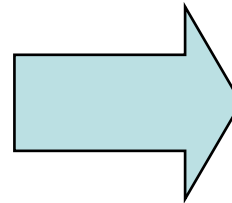
## Vantaggi:

- *Diminuzione delle materie prime impiegate e delle apparecchiature.*
- *Riduzione del consumo di energia.*
- *Riduzione dell'impatto ambientale.*
- *Miglioramento della qualità dello zucchero.*



# Processi a membrana & olio di oliva

**Impurezze dell'olio estratto:**  
acqua in emulsione  
particelle solide  
Mucillagini



**Idrolisi**  
**fermentazione**  
**inrancidimento**

La **brillantatura** si esegue tradizionalmente con filtri-pressa e coadiuvanti della filtrazione.

- Perdita di olio nei pannelli di filtrazione
- Contaminazione dell'olio
- Smaltimento dei pannelli di filtrazione

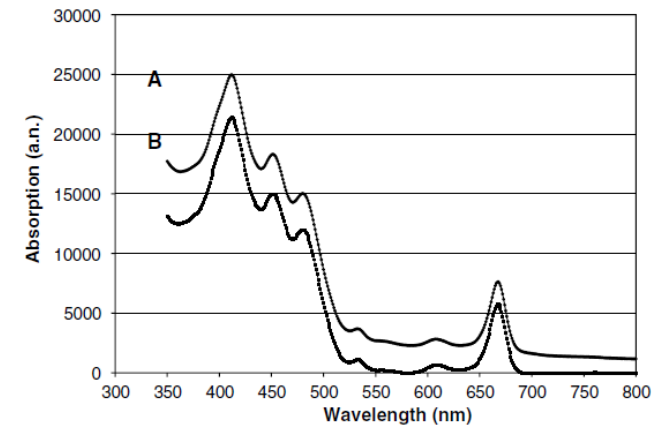
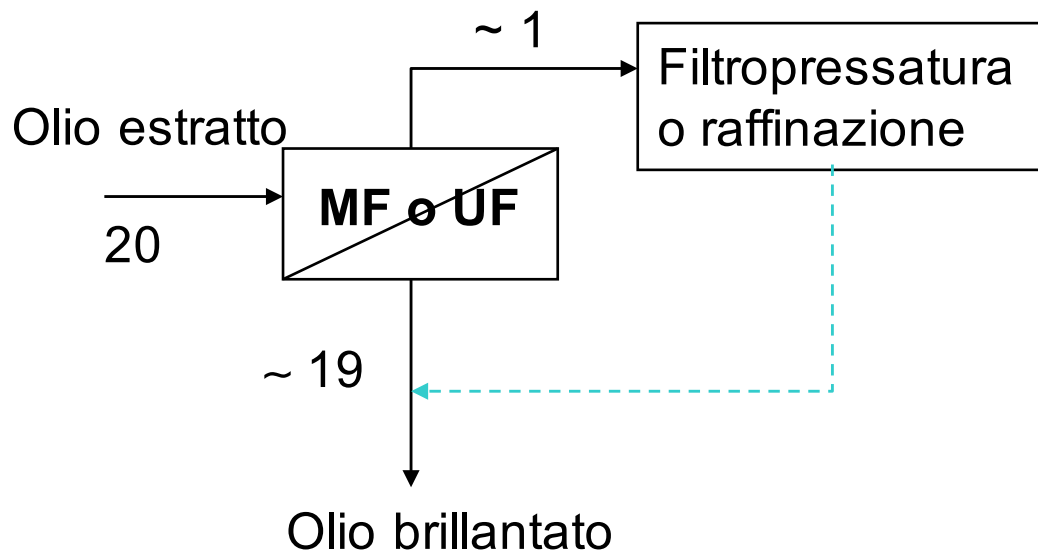
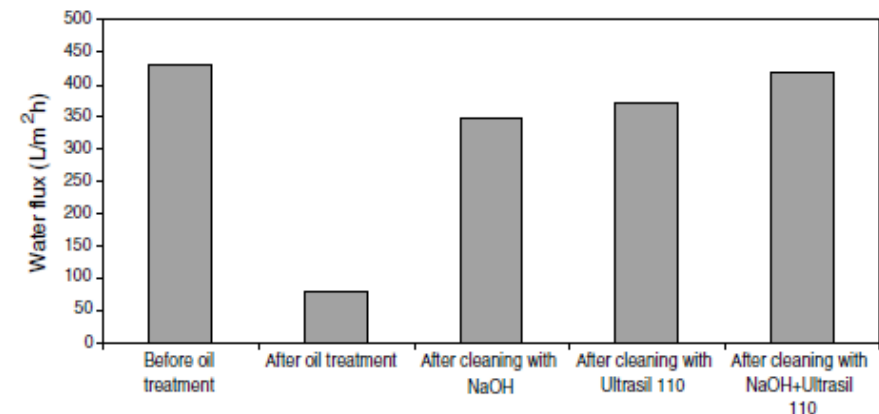


Fig. 7. Absorption spectrum of extra virgin olive oil: crude (A) and membrane filtered (B).



# Processi a membrana & acque reflue da frantoio

## Acqua di reflue di frantoio

Acqua di lavaggio delle olive  
Acqua di vegetazione  
Acqua aggiunta in centrifugazione  
Acqua di lavaggio dei dischi filtranti  
Acqua di lavaggio delle attrezzature

- Elevata concentrazione di Sali disciolti e solidi in sospensione
- Alto carico organico
- Composti organici poco biodegradabili
- Ampio spettro di tossicità vs batteri, piante, animali per la presenza di polifenoli
- Produzione stagionale
- Piccola dimensione dei frantoio italiani

### OMW composition (\*Apostolos (Paul) K. Kiritsakis, Olive Oil. From the Tree to the Table)

Water	83.2 %
Inorganic elements	1.8 %
Organic elements	15.0 %

### Three-phase OMW composition

(\*Apostolos (Paul) K. Kiritsakis, Olive Oil. From the Tree to the Table)

Dry matter	9.5 – 161.2 g/L
COD	15 – 199.2 gO <sub>2</sub> /L
Total polyphenols	0.4 – 7.1 g/L
pH	4.0 – 5.5

# Processi a membrana & acque da frantoio

Le acque reflue da frantoio (OMW) prodotte in un processo di molitura trifase sono circa 1.6 volte la massa di olive molite!

## Smaltimento attuale dell'acqua di vegetazione

- ✓ Lagunaggio → Problemi pratici ed ambientali
- ✓ Microorganismi metanogenici → Mancato riutilizzo dei prodotti metabolici
- ✓ Essiccamento → Instabilità ed igroscopicità
- ✓ Fertilizzazione(Spandimento) → Possibile eutrofizzazione
- ✓ Discarica → Inquinamento falde sotterranee
- ✓ Incenerimento → Costi
- ✓ Diluizione

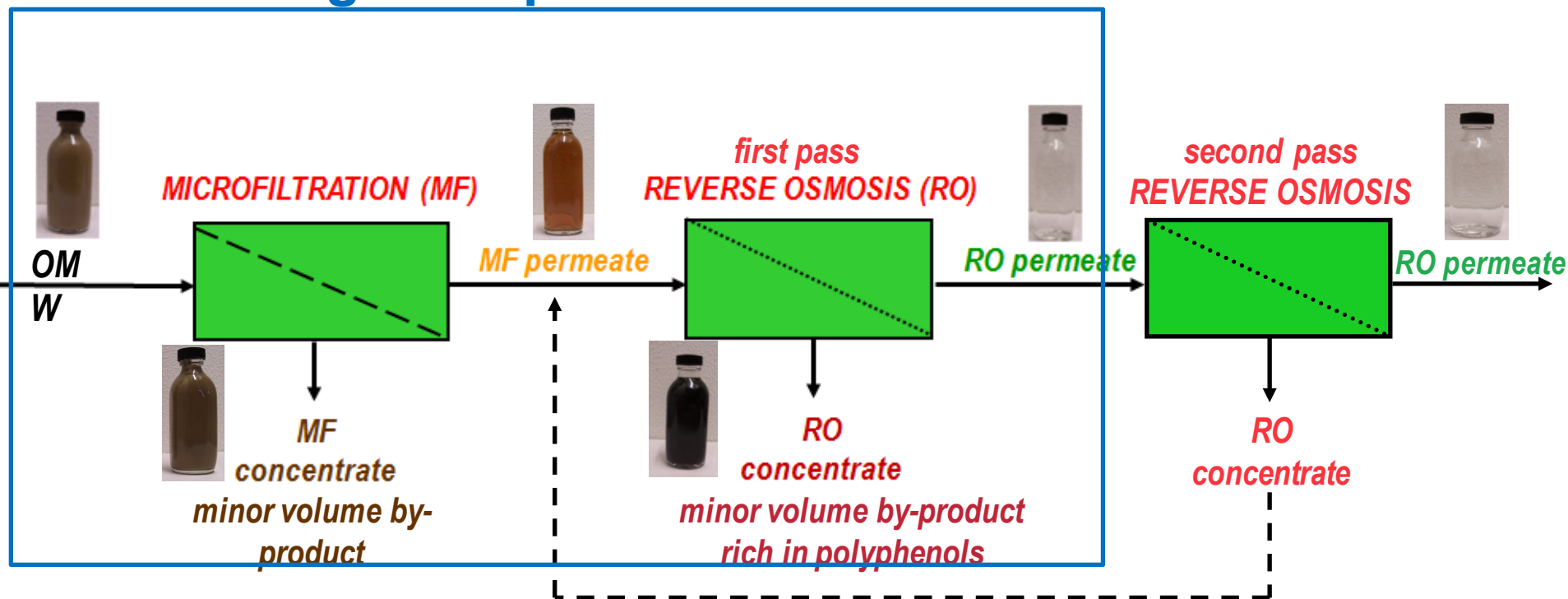


# Processo integrato MF/OI & acque reflue frantoi

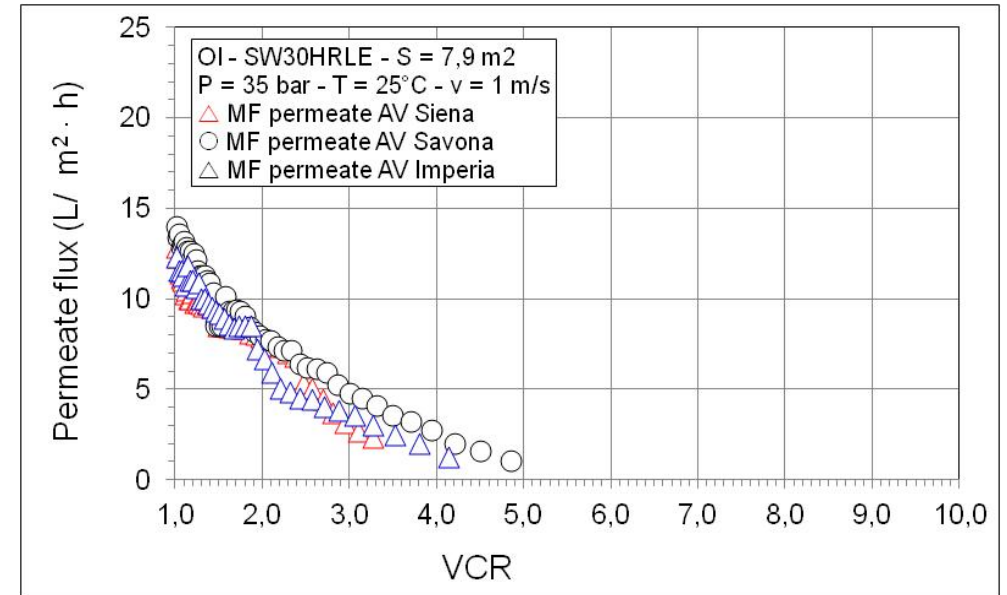
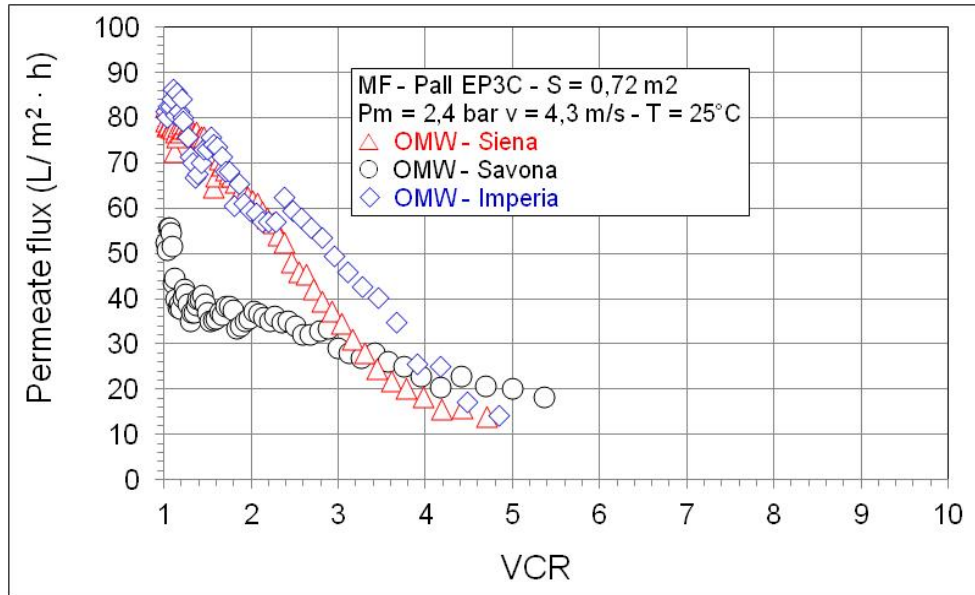


Double RO pass

Single RO pass



# Processo integrato MF/OI & acque reflue frantoi



## First RO pass applied to **OMW treatment**:

- produces RO permeate with a low conductivity, COD and phenols content adequate for irrigation [1]
- removes **91.4 – 94.2 % of COD**
- removes **95.9 – 97.7 % of conductivity**
- has **polyphenols** retention above **99 %**, thus **polyphenols** concentration in minor volume RO retentate is up to **7.5 g/L**

# Processo integrato MF/OI & acque reflue frantoi

- Processo efficace e affidabile
- Si ottiene **acqua purificata** (per irrigazione o riuso) e frazione di minor volume ricca in **polifenoli**
- L'acqua prodotta è di elevata qualità indipendentemente dal carico inquinante della OMW  
(1° RO pass: Conduttività < 300  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ; COD < 3000 mg/L; TP < 40 mg/L)  
(2° RO pass: colorless; Conductivity < 70  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ; COD < 1300 mg/L)
- La prestazione di MF e OI (flusso di permeato e  $VCR_{\text{MAX}}$ ) dipende fortemente dalle caratteristiche di OMW (TSS, salinità)
- Scelta delle condizioni operative e protocolli di pulizia della membrana MF sono cruciali per il successo del processo.

**Recupero di polifenoli isolati o in miscela: componenti ad elevato valore aggiunto per l'industria cosmetica, farmaceutica e nutraceutica**

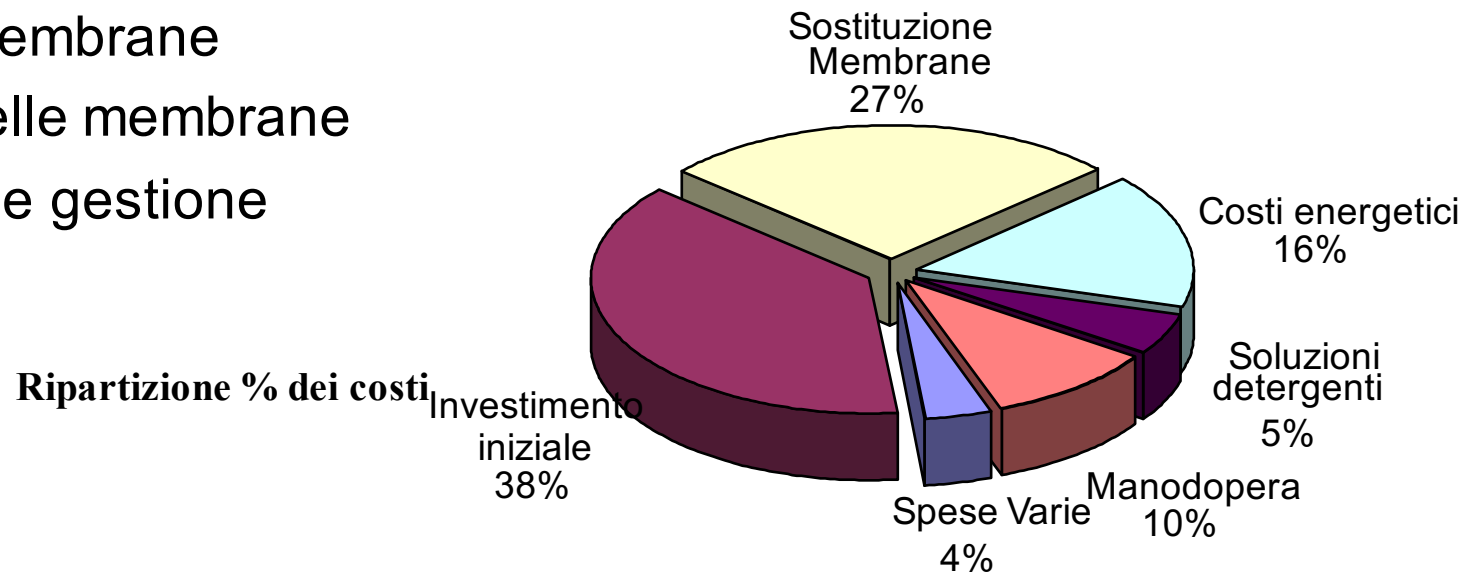
# Tecnologie a membrana: mercato e limiti

Nel settore agroalimentare le tecnologie a membrana occupano una posizione importante:

- UF e MF hanno una quota di mercato del 68%
- NF e RO hanno una quota di mercato del 30%
- MC, ED, PV la restante quota di mercato.

## Alcuni fattori limitanti

- Costi di investimento elevati per sistemi di grandi dimensioni
- Durata delle membrane
- Robustezza delle membrane
- Manutenzione e gestione





# Conclusioni

I **vantaggi** dei processi a membrana applicati all'**industria agroalimentare** sono:

- **Basso impatto sulle proprietà nutrizionali e organolettiche rispetto a processi termici;**
- **Elevata selettività grazie a specifici meccanismi di separazione (e.g. setaccio, soluzione-diffusione, scambio ionico);**
- **Elevata flessibilità. Soluzioni modulari e compatte di semplice installazione e estensibilità;**
- **Basso consumo energetico rispetto a condensatori ed evaporatori;**
- **Recupero e valorizzazione di componenti altrimenti di scarto.**

**Ma attenzione: occorre gestire la formazione e l'impatto del fouling**

# Conclusioni

I processi a membrana permettono di:

- Sviluppare tecnologie integrate per migliorare la qualità del prodotto
- Sviluppare nuovi prodotti
- Recuperare prodotti ad alto valore aggiunto
- Risolvere e/o ridurre i problemi ambientali

# Acknowledgements

Molte delle attività presentate sono il frutto del lavoro condotto da

Gruppo di ricerca Membrane & Membrane



Aldo Bottino, Camilla Costa, Raffaella Firpo, Anna Jezowska

Ticass Scrl



Gustavo Capannelli

## Progetti recenti

Progetto ENPI CBC MED “**Mediterranean Cooperation in the Treatment and Valorisation of Olive Mill Wastewater (MEDOLICO)**”



<http://www.medolico.com/>

## Informazioni & Contatti

[www.chimica.unige.it/membrane](http://www.chimica.unige.it/membrane)

[unige-membranemembrane.weebly.com](http://unige-membranemembrane.weebly.com)

Antonio Comite  
antonio.comite@unige.it  
Tel. 010 353 8746