ULTRAFILTRAZIONE E REFORMING DI ACQUE DI VEGETAZIONE

Andrea Cianfanelli¹, Luca Farina², Lorenzo Bartolucci¹, Vincenzo Mulone¹, Stefano Cordiner¹, Silvano Tosti²

¹Dipartimento di Ingegneria Meccanica, Università di Roma "Tor Vergata" ²Dipartimento FSN, ENEA, C.R. Frascati (RM) silvano.tosti@enea.it

DOI: http://dx.medra.org/10.17374/CI.2021.8.1.18

La molitura delle olive produce tra i 10 e i 30 m³ l'anno di acque di vegetazione (AV). Più comunemente le AV sono smaltite tramite spargimento su terrei agricoli. Ciò comporta l'alterazione delle proprietà chimico-fisiche del terreno e può portare all'inquinamento delle falde acquifere. Questo lavoro studia alcuni processi di valorizzazione delle AV basati su ultrafiltrazione e reforming.

Ultrafiltration and reforming of OMW

Every year the olive mill industry produces between 10 and 30 m³ of olive mill wastewater (OMW). The most common disposal method of OMW involves the spreading on agricultural land. This procedure can alter the physical and chemical properties of the soil and, moreover, contaminate groundwater. This work evaluates the treatment of OMW via processes based on crossflow membranes and reforming.

el 2019 la produzione mondiale di olio d'oliva è stata di circa 3,1 milioni di tonnellate, delle quali poco meno del 90% provenienti dal bacino mediterraneo dove Spagna, Italia e Grecia soddisfano circa il 67% del fabbisogno globale [1]. In Italia la produzione di olio d'oliva si attesta tra 200 e 550 mila tonnellate all'anno [1]. Le AV vengono prodotte in seguito all'estrazione dell'olio dalle olive, in quantità diverse a seconda del processo impiegato che può essere tradizionale, a due fasi e a tre fasi. Il metodo tradizionale prevede l'estrazione della fase liquida dalla polpa tramite l'applicazione di una pressione meccanica per mezzo di presse idrauliche. La successiva separazione dell'olio dalla fase liquida avviene tramite centrifugazione verticale che produce olio e AV. Nei processi a tre e due fasi invece l'estrazione della fase liquida dalla pasta ottenuta con la molitura avviene tramite centrifugazione orizzontale: nel primo processo si generano in uscita tre correnti cioè olio, AV e sanse mentre nel secondo solo olio e sanse umide. I processi a due e tre fasi, a differenza del tradizionale, richiedono l'aggiunta di acqua: in particolare il tre fasi ne richiede un quantitativo che oscilla tra 0,5 e 1 m³ per tonnellata di olive molite [2]. Dai dati relativi alla produzione dei reflui per tonnellata di olive trattate (Fig. 1), il quantitativo di AV prodotto è dunque pari a circa 600 kg per il processo tradizionale, 1000-1200 kg per il tre fasi, mentre il due fasi ne produce un quantitativo trascurabile, generando di contro, un altro sottoprodotto di difficile gestione: la sansa umida [2]. Attualmente il processo più impiegato per le produzioni su media-larga scala risulta essere il tre fasi, mentre su piccola scala continua ad essere impiegato il processo

tradizionale. L'eccezione vale per la Spagna, il maggiore produttore mondiale, dove si predilige la lavorazione a due fasi. A partire dai dati del 2019 forniti dall'ISTAT riferiti alla filiera olivicola nazionale è possibile stimare che le AV prodotte ogni anno si aggirino attorno ai tre milioni di tonnellate [3].



Fig. 1 - Produzione media di olio d'oliva nel periodo 2010-2019 per i nove Paesi maggiori produttori [1]

Le AV sono caratterizzate da un pH acido compreso tra 4,5 e 5,9 e un contenuto di acqua in peso pari al 79,8-96,5% dove sono disciolte numerose sostanze organiche e presenti solidi in sospensione [4]. Il COD generalmente è variabile tra 19 e 134 g L^{-1} e determinato in buona sostanza da zuccheri (8-0,5 wt.%), polifenoli (2,4-0,3 wt.%) e grassi (2,3-0,03 wt.%) [4, 5]. Per dare un termine di paragone, 1 m³ di AV ha un BOD₅ equivalente a quello determinato da 100-200 m³ di acque reflue urbane [6]. Dal punto di vista ambientale l'elevata concentrazione di polifenoli (dal potere antiossidante e fitotossico) e grassi, e l'importante carica organica determinano la necessità di regolamentare la corretta gestione delle AV.

In Italia lo smaltimento delle AV è regolato dal D.Lgs. n. 574 11 novembre 1996 e dal Decreto Ministeriale delle politiche agricole e forestali del 6 luglio 2005 [7]. Il quadro normativo regola lo smaltimento delle AV attraverso lo spandimento controllato su terreni agricoli, fissando un limite di 50 o 80 m³ ha⁻¹ anno⁻¹ rispettivamente per impianti tradizionali e a ciclo continuo [7]. Lo spargimento incontrollato delle AV, infatti, comporta l'alterazione di numerose caratteristiche del terreno dagli effetti contrastanti e caratterizzati da scale temporali differenti, nonché il rischio di contaminazione delle falde acquifere qualora il refluo entrasse in contatto con gli acquiferi del sottosuolo. Nonostante lo spandimento al suolo delle AV appaia come una soluzione facilmente praticabile, i costi sostenuti dai produttori (5-15 \in m⁻³ di AV) spesso possono favorire atteggiamenti poco virtuosi nel rispetto delle normative vigenti. Sono possibili anche altri metodi di smaltimento (es. digestione anaerobica, incenerimento, compostaggio ecc.), ma generalmente questi processi per complessità di gestione e costi vengono impiegati solo da grandi realtà produttive.

Il presente lavoro condotto dall'ENEA in collaborazione con l'Università degli Studi di Roma Tor Vergata ha come scopo l'analisi di soluzioni alternative allo smaltimento al suolo delle AV. In particolare, sono stati considerati processi basati sul reforming delle AV in oleifici di piccola e media taglia.

Il processo proposto

Attività sperimentali condotte in precedenza nei laboratori ENEA di Frascati hanno dimostrato la produzione di idrogeno ultra-puro mediante reforming delle AV in reattori a membrana in

lega di Pd [8, 9]. Dai risultati di queste attività nasce l'idea di poter utilizzare le AV quale substrato per la produzione di syngas [10].

A differenza delle precedenti campagne sperimentali condotte da ENEA, in questo lavoro si è scelto di studiare il processo di reforming tramite reattori catalitici tradizionali, al fine di contenere i costi legati alla tecnologia delle membrane in lega di Pd. L'obbiettivo del processo tuttavia rimane la conversione della matrice organica delle AV in una corrente di syngas che permetta un recupero energetico. In generale l'elevata diluizione delle AV (fino al 95%) richiede uno stadio preliminare di concentrazione delle stesse, che in questo studio è stato realizzato tramite membrane tangenziali.

Nella Fig. 2 è riportato uno schema del processo ipotizzato: il refluo viene inizialmente pretrattato tramite un filtro costituito da una rete con maglie da 80 μ m per la rimozione di parte dei solidi sospesi. Successivamente il refluo viene sottoposto ad ultrafiltrazione tramite una membrana tangenziale con una dimensione media dei pori 100 nm. Dal processo di ultrafiltrazione si ottiene una corrente più diluita (permeato) ed una più concentrata (retentato). Il retentato entra nel reformer che opera a 450 °C e 5 bar all'uscita del quale si ottiene una corrente di syngas umido, dal quale viene separato un condensato. Il syngas è principalmente composto da CO, CO₂, CH₄, H₂ e H₂O.



Fig. 2 - Schema semplificato del processo di smaltimento delle AV analizzato

Di seguito vengono descritte quattro configurazioni impiantistiche per la realizzazione del processo di reforming delle AV.

Ipotesi di modello e dati in input

Gli impianti proposti sono stati modellati e analizzati sotto le seguenti ipotesi di lavoro esemplificative:

- quantitativo di olive molite pari a 2 ton_{olive}/h;
- estrazione dell'olio operata con ciclo a tre fasi che produce 1,5 m³ di AV per tonnellata di olive molite;
- AV prive di sali inorganici e composti differenti da lipidi, zuccheri o fenoli;
- membrane tangenziali di ultrafiltrazione modellate con un criterio di separazione di tipo "cut-off" per classi di composti basato su dati sperimentali;
- reattore di reforming modellato sul criterio di minimizzazione dell'energia libera di Gibbs;
- syngas prodotto costituito da metano, idrogeno, acqua, monossido di carbonio e anidride carbonica;
- conversione completa della sostanza organica nel reattore.

Dalle prime due ipotesi discende la portata di AV considerata, che è quindi pari a 3 m³/h.

Composizione delle AV

La composizione delle AV, riportata nella Tab. 1, è stata stabilita sulla base di dati sperimentali reperiti in letteratura [11-13].

Tab. 1 - Composizione e caratteristiche d'insieme delle AV considerata per il lavoro

Composizione AV	mg/L
2-(4-idrossifenil) -etanolo (Tirosolo)	155,93
2-(4-Idrossi-3-metossi-fenile) acido acetico (Acido omovanillico)	35,03
3,4-diidrossifeniletanolo (Idrossitirosolo)	605,35
Acido 3,4-diidrossibenzoico (Acido protocatecuico)	27,86
Glucosio	1960,0
Mannitolo	392,0
Fruttosio	280,0
Saccarosio	140,0
Galattosio	28,0
C16:0	2,72
C18:1	24,36
C18:2	3,62
LLL+LLnLn	71,67
OLLn+LLO	352,31
OLO+OLnO	1773,53
PLL+PLLn	56,97
PLO + SLL	731,80
000	3929,77
POO	2243,31
PPO	298,15
PPP	58,58
SOO	448,64
SLS + POS	99,75
Caratteristiche d'insieme	
TSS	4675
TOC	10900
COD	12571

Ultrafiltrazione

Il modello della membrana tangenziale di ultrafiltrazione (UF), le cui proprietà sono riportate nella Tab. 2, è stato ottenuto a partire da dati sperimentali [11].

Materiale	Ceramico (Zirconia)	
Dimensione media pori	100	nm
Numero canali	19	
Diametro canali	4	mm
Lunghezza	1020	mm
Superficie utile	0,24	m²

Tab. 2 - Caratteristiche della membrana di UF [11]

Per la filtrazione è stato considerato l'impiego di un processo batch, il cui schema è riportato nella Fig. 3: il permeato viene continuamente scaricato, mentre il retentato viene ricircolato fino al raggiungimento della richiesta riduzione in volume, calcolata rispetto al volume di AV inizialmente presente nel serbatoio di raccolta.



Fig. 3 - Schema semplificato dell'impianto di filtrazione. Il tratteggio nero delimita la superficie di controllo (S.C.) considerata per la simulazione del processo

Configurazioni impiantistiche

Nella Fig. 4 è riportato lo schema delle prime due configurazioni impiantistiche analizzate che differiscono, tra di loro, per il target di ultrafiltrazione considerato.



Fig. 4 - Schema impiantistico della prima e seconda configurazioni analizzate

Le AV, dopo essere state sottoposte a una filtrazione grossolana per la rimozione dei solidi sospesi, vengono portate alla pressione di 2 bar e scaldate fino a 50 °C tramite uno scambiatore a recupero attraversato in controcorrente dal syngas caldo. A questo punto le AV si trovano nelle condizioni che massimizzano le prestazioni della membrana tangenziale di ultrafiltrazione. Per la prima configurazione è stato scelto come target di filtrazione una riduzione in volume delle AV dell'85%, mentre per la seconda configurazione la riduzione in volume è stata imposta pari al 65%. Il retentato ottenuto viene, dunque, portato alla pressione operativa del reattore per il reforming (5 bar). Ulteriore calore viene recuperato dalla corrente dei prodotti di reazione attraverso il secondo scambiatore a recupero: in guesto modo si riesce a preriscaldare il retentato fino a portarlo in condizione di liquido saturo alla temperatura di 152 °C. La miscela, quindi, viene vaporizzata e surriscaldata fino a 450 °C nella caldaia. La frazione di retentato, in questa fase, è pronta per essere sottoposta al processo di reforming che richiede un'integrazione di calore per compensare quello assorbito dalle reazioni endotermiche. Dal rettore si ottiene una miscela in fase vapore composta da: anidride carbonica, monossido di carbonio, acqua, metano e idrogeno. Dopo esser passata nei primi due scambiatori di calore la corrente gassosa viene inviata al terzo scambiatore che svolge il ruolo di condensatore e porta il syngas alla temperatura di 60 °C. Il condensatore è attraversato in controcorrente da una portata d'acqua, variabile a seconda della

configurazione, che in parte può essere impiegata per la diluizione della pasta d'oliva o per mantenere la temperatura delle vasche di gramolatura.

Il syngas così raffreddato entra nel separatore flash che fraziona la corrente d'acqua condensandola dagli altri gas (CO₂, CO, CH₄, H₂).

La terza configurazione impiantistica, il cui schema è riportato nella Fig. 5, differisce dalla seconda solo per quel che riguarda la fase di vaporizzazione delle AV. Durante la fase di vaporizzazione, infatti, è prevista un'estrazione di vapore in corrispondenza di un tratto di riscaldamento isotermo a 152 °C dato dal passaggio di fase dell'acqua. In questo modo si riesce a estrarre acqua in maniera selettiva ottenendo un ulteriore incremento della concentrazione delle AV. Il vapore estratto, essendo caratterizzato da un contenuto limitato di sostanze organiche e inorganiche ed elevata temperatura (150 °C), potrebbe essere reimpiegato a scopi di processo nell'oleificio o ceduto a vicine realtà produttive.



Fig. 5 - Schema impiantistico della terza configurazione analizzata

La quarta configurazione impiantistica (Fig. 6) è identica alla prima fino al primo separatore flash, dopodiché il syngas viene sottoposto al processo di metanazione. In quest'ultimo caso, infatti, l'obiettivo è la produzione in GNS (gas naturale di sintesi).



Fig. 6 - Schema impiantistico della quarta configurazione analizzata

Il syngas prodotto viene miscelato con una corrente di idrogeno, prodotta tramite l'elettrolizzatore alcalino HyProvide A 90 della Green Hydrogen [14], quindi la miscela viene portata a 200 °C tramite uno scambiatore di calore a recupero e un riscaldatore per poi entrare nel reattore di metanazione. Qui si genera una corrente in fase vapore ricca di metano ma contenente anche monossido di carbonio, anidride carbonica, acqua e idrogeno. Dopo il passaggio nello scambiatore di calore a recupero i gas caldi attraversano un condensatore per entrare poi nel separatore, utile a eliminare l'umidità dal GNS. Il GNS così prodotto non rispetta le specifiche per l'immissione nella rete metanifera [15]: per realizzare questa ipotesi sono necessari ulteriori trattamenti, come un secondo stadio di metanazione o di rimozione della CO₂.

Risultati

Per il processo di UF è necessario disporre di una superficie filtrante di 32,2 m² e 24,6 m² per ottenere una riduzione in volume rispettivamente dell'85% (prima e quarta configurazione) e del 65% (seconda e terza configurazione). Nella Tab. 3 vengono riportate le caratteristiche del syngas prodotto per le diverse soluzioni impiantistiche studiate: ad eccezione dell'ultima configurazione che prevede l'unità di metanazione, più del 75% del syngas prodotto è sempre costituito da CO_2 .

	Syngas I config.	Syngas II config.	Syngas III config.	GNS IV config.
Composizione [wt.%]				
CO ₂	75,86	83,8	75,54	6,5
CO	0,79	0,64	0,8	0,04
H ₂ O	0,25	0,8	0,4	0
CH ₄	16,2	5,26	16,3	91,8
H ₂	6,9	9,59	6,96	1,65
Portata [Stm ³ /h] [*]	114	163	117	57,14

Tab. 3 - Composizione e portata del syngas generato con le prime tre configurazion e del GNS prodotto con la guarta configurazione

È importante notare che è necessario fornire calore per il surriscaldamento delle AV e per mantenere il reformer nelle condizioni di reazione. La Tab. 4 riporta la potenza termica necessaria al processo per ognuna delle configurazioni studiate. Nelle prime tre configurazioni si è ipotizzato di fornire l'apporto termico necessario tramite combustione del syngas prodotto eventualmente integrandolo con la combustione di metano o sansa secca. Nell'ultima configurazione invece, essendo il GNS destinato alla vendita, è stata considerata esclusivamente la sansa secca come fonte energetica suppletiva.

Tab. 4 - Potenza termica totale necessaria al processo, potenza recuperabile dalla combustione del syngas generato e potenza da integrare tramite la combustione di metano o sansa secca, di cui vengono riportate le portate necessarie

	I Config.	II Config.	III Config.	IV Config.
Potenza termica necessaria [kW _t]	369	842	717	379
Potenza termica recuperata da syngas [kW _t]	338	365	349	-
Potenza termica da integrare [kW _t]	31	477	368	379
Portata metano [Sm ³ /h] ⁺	4	58	45	-
Portata sansa secca [kg/h]	9	130	100	104

^{*}"St" - Condizioni International Standard Atmosphere (ISA): T = 15 °C, p = 101325 Pa.

⁺"S" - Condizioni Standard Temperature and Pressure (STP): T = 0 °C, $p = 10^5$ Pa (1 bar).

Per ogni configurazione impiantistica è stato inoltre effettuato un calcolo di prima approssimazione delle superfici di scambio termico necessarie alla corretta esecuzione del processo di conversione, i cui risultati sono riportati nella Tab. 5. Confrontando i primi tre casi è possibile verificare come la seconda e terza configurazione richiedano superfici di scambio nettamente superiori, che si ripercuotono direttamente sui costi d'impianto.

Tab. 5 - Superfici di scambio termico totali necessarie per ogni configurazione				
	I Config.	II Config.	III Config.	IV Config.
Superficie di scambio tot. [m ²]	26	43	50	37

Riguardo la quarta configurazione impiantistica, per la produzione dell'idrogeno necessario al processo di metanazione sono necessari circa 347 kW_{el}.

Sottoprodotti del processo

I quattro processi di trattamento delle AV producono reflui che devono essere analizzati per poterne definire la migliore via di smaltimento o valorizzazione. Dal processo di filtrazione proviene la corrente di permeato costituita dalla frazione di AV che ha attraversato le membrane tangenziali e le cui caratteristiche sono illustrate nella Tab. 6. Considerando che il processo di reforming non avrà mai un'efficienza di conversione unitaria della matrice organica presente la cui frazione non reagita sarà presente in buona parte nel condensato ottenuto dai processi di deumidificazione del syngas. Le caratteristiche d'insieme del condensato, illustrate nella Tab. 7, sono state stimate ipotizzando una conversione nel reformer di circa il 90% della frazione organica come estrapolato da precedenti studi condotti ricerche presso l'ENEA di Frascati [16].

nduzione in volume delle AV puti un 85% e 05%				
	85% riduzione in volume	65% riduzione in volume		
Portata [kg/h]	2550	1950		
TSS				
Alimento [mg/L]	4675	4675		
Permeato [mg/L]	47	34		
Riduzione [%]	99	99		
тос				
Alimento [mg/L]	10990	10900		
Permeato [mg/L]	5013	4028		
Riduzione [%]	54	63		
COD				
Alimento [mg/L]	12571	12571		
Permeato [mg/L]	4099	3188		
Riduzione [%]	67	75		
Fenoli				
Alimento [mg/L]	725	725		
Permeato [mg/L]	117	87,9		
Riduzione [%]	84	87		

Tab. 6 - Caratteristiche del permeato uscente dalle membrane rispetto all'alimento; riduzione in volume delle AV pari all'85% e 65%

Tab. 7 - Caratteristiche d'insieme dei condensati provenienti dalla deumidificazione del syngas

	Config. 1 e 4	Config. 2	Config. 3
Portata [kg/h]	368	1007	968
COD [mg/L]	6054,0	3000,4	6664,1
TOC [mg/L]	5083,2	2892,5	6424,5
Fenoli totali [mg/L]	348,6	176,9	382,9

In tutte le configurazioni impiantistiche analizzate, dunque, l'omogeneità in termini di composizione del permeato e delle correnti condensabili consente di ipotizzare un'unica via per lo smaltimento dei reflui, escludendo ulteriori caratterizzazioni e differenziazioni. Considerando la ridotta carica organica e concentrazione di fenoli di queste correnti rilasciate dall'impianto, è ragionevole pensare che il loro smaltimento tramite fertirrigazione o spandimento al suolo possa essere effettuato con modalità meno restrittive rispetto a quelle previste dalla attuale normativa per le AV. In questa ottica, sarebbe opportuno prevedere uno studio volto a valutare l'effetto fitotossico dello spandimento sul terreno di questi reflui e determinare quindi una nuova formula di scarico cui dovrebbero corrispondere valori più alti rispetto a quelli attualmente consentiti per le AV (50 o 80 m³ ha⁻¹ anno⁻¹ rispettivamente per impianti tradizionali e a ciclo continuo). Ancora, i reflui ottenuti dai processi proposti potrebbero essere valorizzati tramite digestione anerobica, che per le AV non trattate è resa difficoltosa dalle elevate concentrazioni di fenoli.

Conclusioni

Lo smaltimento delle AV nella piccola e media industria olearia, ad oggi, si realizza principalmente attraverso lo spandimento controllato al suolo. Tale pratica presenta diverse criticità in termini di costi e sostenibilità ambientale e giustifica la ricerca di processi alternativi più efficaci.

Indipendentemente dalla specifica configurazione impiantistica considerata in questo lavoro, lo stadio di UF risulta sufficiente a concentrare le AV per il successivo processo di reforming. L'impiego di un solo stadio di UF è reso possibile grazie alla rimozione dei solidi sospesi mediante filtro da 80 µm che permette di preservare l'efficacia delle membrane tangenziali nel tempo.

La prima configurazione considerata in questo studio è quella più promettente per quel che riguarda l'autosostenibilità energetica (richiedendo solo 37 kW_t). Inoltre, questa è la soluzione certamente meno complessa dal punto di vista tecnico ed utilizza le superfici di scambio minori.

La seconda soluzione presenta le maggiori criticità essendo caratterizzata dalla massima quantità di calore addizionale da fornire all'impianto e da grandi superfici di scambio per i recuperi termici. In questo caso si produce la maggiore portata di refluo a valle del trattamento delle AV (permeato di ultrafiltrazione e condensato del syngas).

La terza simulazione, invece, esibisce i vantaggi di produrre vapore ad alta temperatura (che può essere inviato ad altre unità di processo) e di minimizzare la quantità di reflui rilasciata a valle dei trattamenti. A fronte dei vantaggi elencati, le superfici di scambio richieste (50 m²) risultano le più elevate e la potenza termica addizionale è confrontabile con quella della soluzione precedente.

L'ultima configurazione è finalizzata alla produzione di GNS (gas naturale di sintesi) con caratteristiche vicine a quelle per la immissione nella rete metanifera e quindi tale configurazione potrebbe trarre vantaggio dagli incentivi per la realizzazione di impianti per la produzione di biometano. Questa soluzione è certamente la più complessa tra le quattro simulate ed, inoltre, la produzione dell'idrogeno necessario alla metanazione comporta un aggravio del consumo energetico.

Tutte le configurazioni studiate devono affrontare il problema dei sottoprodotti di processo costituiti da reflui che non risultano ancora abbastanza depurati da poter essere smaltiti agevolmente. Un impiego agricolo di tali sottoprodotti, che avrebbe un minore impatto ambientale in virtù del ridotto carico organico rispetto alle AV di partenza, dovrebbe essere considerato in una revisione della attuale normativa che regola lo smaltimento controllato sui terreni agricoli.

La valorizzazione energetica delle AV attraverso le tecnologie ben consolidate dell'industria di processo descritte in questo lavoro rappresenta una potenziale alternativa alla pratica dello

spandimento al suolo. Ulteriori approfondimenti saranno necessari per redigere una dettagliata analisi tecnico-economica delle soluzioni impiantistiche proposte e per verificare la compatibilità dei reflui prodotti nel quadro delle normative vigenti.

Ringraziamenti

Lo studio è stato condotto presso i laboratori dell'ENEA di Frascati nell'ambito di una tesi di laurea e tirocinio formativo con il Dip. di Ingegneria Meccanica dell'Università di Roma "Tor Vergata".

Bibliografia

- [1] International Olive Oil Council, <u>www.internationaloliveoil.org</u>», [Online]. Available: <u>https://www.internationaloliveoil.org/what-we-do/economic-affairs-promotion-unit/#figures</u>, consultato aprile 2020.
- [2] J.A. Morillo, B. Antizar-Ladislao, Applied Microbiology and Biotechnology, 2009, 82, 25.
- [3] Certifico Srl, Acque di Vegetazione e Scarichi da Frantoi Oleari, 6 agosto 2019, <u>https://www.certifico.com/id/8685</u>, consultato il giorno 6 ottobre 2020.
- [4] APAT, «Linee guida per l'utilizzazione agronomica delle acque di vegetazione e delle acque reflue da aziende agroalimentari», [Online]. Available: <u>https://docplayer.it/10900318-Apat-linee-guidaper-l-utilizzazione-agronomica-delle-acque-di-vegetazione-e-delle-acque-reflue-da-aziendeagroalimentari.html, consultato 4 novembre 2020.</u>
- [5] M.J. Lopez, A. Ramos-Cormenzana, International Biodeterioration & Biodegradation, 1996, **38**, 263.
- [6] Tsagaraki, Evagelia & Lazarides, Harris & Petrotos, Konstantinos, <u>https://www.researchgate.net/publication/226645740_Olive_Mill_Wastewater_Treatment</u>, consultato 4 novembre 2020.
- [7] A.F. Foderà, La corretta gestione dei rifiuti oleari, <u>www.tuttoambiente.it</u>, consultato aprile 2020.
- [8] S. Tosti, C. Accetta *et al., Journal of Hydrogen Energy,* 2013, **38**, 10252.
- [9] S. Tosti e M. Sansovini, Brevetto Europeo n. 13829002.8, 15 febbraio 2017.
- [10] S. Tosti, C. Accetta et al., 2013, 38, 10252.
- [11] C. Paraskeva, V. Papadakis et al., Desalination, 2007, 213, 218.
- [12] H. Manai-Djebali, D. Krichène et al., Journal of Food Composition and Analysis, 2012, 27, 109.
- [13] M. Kallel, C. Belaid *et al., Chemical Engineering Journal,* 2009, **150**, 391.
- [14] Green Hydrogen, «Green Hydrogen HyProvide A-Series», <u>https://greenhydrogen.dk/wp-content/uploads/2019/11/HyProvideTM-A-Series.pdf</u>, consultato gennaio 2020.
- [15] Snam Rete Gas, «Codice di rete», <u>https://www.snam.it/export/sites/snam-rp/repository-</u> srg/file/it/business-servizi/codice-rete-

tariffe/Codice di rete/Codice di Rete/72.Codice di Rete RevLXXII.pdf, consultato luglio 2020.

[16] S. Tosti, C. Cavezza et al., Chemical Engineering Journal, 2015, 275, 366.