

DOTTORATO DI RICERCA

in Ingegneria Chimica, dell'Ambiente e della Sicurezza

Ciclo XX

Settore scientifico disciplinare di afferenza: ING-IND/24

**CARATTERIZZAZIONE DI MEMBRANE DA
NANOFILTRAZIONE**

Presentata da: Ing. Carolina Mazzoni

Coordinatore Dottorato

Prof. Ing. Giulio Cesare Sarti

Relatore

Prof. Ing. Serena Bandini

Esame finale anno 2008

| | |
|---|-----------|
| PRESENTAZIONE..... | 4 |
| PIANO DI SVOLGIMENTO DELL'ELABORATO ED OBIETTIVI..... | 4 |
| CAPITOLO 1: INTRODUZIONE..... | 7 |
| 1.1 DEFINIZIONE E CLASSIFICAZIONE DEI PROCESSI A MEMBRANA..... | 7 |
| 1.1.1 GENERALITA'..... | 7 |
| 1.1.2 PROCESSI DI SEPARAZIONE A MEMBRANA..... | 8 |
| 1.2 CENNI STORICI..... | 13 |
| 1.3 TIPOLOGIE DI MEMBRANE..... | 15 |
| 1.3.1 GENERALITA'..... | 15 |
| 1.3.2 MATERIALI POLIMERICI..... | 16 |
| 1.3.3 MATERIALI CERAMICI..... | 17 |
| 1.4 IL PROCESSO DI NANOFILTRAZIONE..... | 19 |
| 1.5 ASPETTI DI CARATTERIZZAZIONE..... | 22 |
| 1.6 VARIABILI DI PROCESSO E PARAMETRI..... | 25 |
| 1.7 CARICA DI MEMBRANA..... | 29 |
| 1.7.1 GENERALITA'..... | 29 |
| 1.7.2 METODI DIRETTI..... | 30 |
| 1.7.3 METODI INDIRETTI: IL MODELLO DSPM&DE..... | 32 |
| 1.7.3.1 <i>Versione semplificata</i> | 38 |
| 1.7.3.2 <i>Versione integrale</i> | 40 |
| 1.8 CONCLUSIONI..... | 43 |
| | |
| CAPITOLO 2: CARATTERIZZAZIONE DI MEMBRANE CERAMICHE..... | 44 |
| 2.1 INTRODUZIONE E STATO DELL'ARTE..... | 44 |
| 2.2 SINTESI E PRODUZIONE..... | 47 |
| 2.3 CARATTERISTICHE DELLA MEMBRANA IMPIEGATA..... | 50 |
| 2.4 IMPIANTO..... | 54 |
| 2.5 MODULO..... | 56 |
| 2.6 PROCEDURA OPERATIVA..... | 56 |
| 2.7 RISULTATI SPERIMENTALI CON SOLUZIONI DI ELETTROLITI..... | 59 |
| 2.7.1 PERMEAZIONE: EFFETTO DELLE VARIABILI OPERATIVE..... | 62 |
| 2.7.1.1 <i>Influenza del tipo di elettrolita</i> | 62 |
| 2.7.1.2 <i>Influenza della concentrazione di sale</i> | 65 |

| | |
|---|------------|
| 2.7.1.3 <i>Influenza del CaCl₂</i> | 66 |
| 2.7.2 REIEZIONE: EFFETTO DELLE VARIABILI OPERATIVE..... | 67 |
| 2.8 ANALISI QUALITATIVA DEI RISULTATI SPERIMENTALI..... | 69 |
| 2.9 ELABORAZIONE DEI DATI SPERIMENTALI..... | 73 |
| 2.9.1 POLARIZZAZIONE DI CONCENTRAZIONE..... | 73 |
| 2.9.2 EFFETTO DEL SALE SUI PARAMETRI STRUTTURALI..... | 79 |
| 2.9.3 EFFETTO DEL SALE SULLA CARICA DI MEMBRANA..... | 80 |
| 2.10 DIGRESSIONE SUL REGIME DI MOTO ALL'INTERNO DEL MODULO..... | 85 |
| 2.11 CONCLUSIONI..... | 90 |
| CAPITOLO 3: CARATTERIZZAZIONE DI MEMBRANE POLIMERICHE..... | 92 |
| 3.1 INTRODUZIONE E STATO DELL'ARTE..... | 92 |
| 3.2 CARATTERISTICHE DELLA MEMBRANA IMPIEGATA..... | 95 |
| 3.3 IMPIANTO..... | 97 |
| 3.4 MODULO..... | 99 |
| 3.5 PROCEDURA OPERATIVA..... | 100 |
| 3.6 RISULTATI SPERIMENTALI CON SOLUZIONI DI ELETTROLITI..... | 103 |
| 3.6.1 ANALISI DEI FLUSSI DI VOLUME..... | 103 |
| 3.6.2 ANALISI DELLA REIEZIONE AL SALE..... | 105 |
| 3.6.3 ANALISI DELLA REIEZIONE AL PROTONE..... | 110 |
| 3.7 ELABORAZIONE DEI DATI SPERIMENTALI..... | 114 |
| 3.7.1 POLARIZZAZIONE DI CONCENTRAZIONE..... | 114 |
| 3.7.2 CALCOLO DELLA CARICA DI MEMBRANA..... | 117 |
| 3.8 CONCLUSIONI..... | 122 |
| CAPITOLO 4:APPLICAZIONE DEL PROCESSO DI NANOFILTRAZIONE A CORRENTI AMIDACEE..... | 124 |
| 4.1 INTRODUZIONE..... | 124 |
| 4.2 CARATTERISTICHE DELLE SOLUZIONI..... | 125 |
| 4.3 TRATTAMENTI PRELIMINARI..... | 127 |
| 4.4 PROCEDURA OPERATIVA DELLE PROVE DI NF..... | 129 |
| 4.5 RISULTATI SPERIMENTALI..... | 131 |
| 4.5.1 ANALISI DEI FLUSSI DI VOLUME..... | 132 |
| 4.5.1.1 <i>Influenza della pressione</i> | 132 |

| | |
|---|------------|
| 4.5.1.2 <i>Influenza della temperatura</i> | 134 |
| 4.5.1.3 <i>Influenza del corpo di fondo</i> | 136 |
| 4.5.2 ANALISI DELLA REIEZIONE..... | 137 |
| 4.6 CONCLUSIONI..... | 139 |
| | |
| CAPITOLO 5: CONCLUSIONI..... | 141 |
| | |
| BIBLIOGRAFIA..... | 144 |
| | |
| APPENDICE A..... | 147 |
| | |
| APPENDICE B..... | 155 |
| | |
| APPENDICE C..... | 176 |

PRESENTAZIONE

PIANO DI SVOLGIMENTO DELL'ELABORATO ED OBIETTIVI

L'obiettivo di questa tesi è la messa a punto di tecniche di caratterizzazione di membrane da nanofiltrazione e l'analisi dei risultati ottenibili nella separazione di soluzioni acquose contenenti elettroliti forti.

Le tecniche di caratterizzazione possono essere suddivise in due grandi categorie: tecniche dirette e tecniche indirette. La prima categoria consiste nel misurare direttamente e controllare una o più variabili del processo e può essere ulteriormente suddivisa in "caratterizzazione in esercizio" e "caratterizzazione superficiale". Nella caratterizzazione in esercizio vengono misurati flussi e reiezioni al variare delle condizioni operative di portata, concentrazione, temperatura, pH e gradiente di pressione, mentre nella caratterizzazione superficiale si misurano le proprietà superficiali della membrana, quali il potenziale di membrana, il potenziale elettrocinetico (ζ - potential) ed il numero di gruppi funzionali acidi e basici presenti sullo strato attivo. La caratterizzazione indiretta invece consiste nel calcolare i parametri che caratterizzano la membrana attraverso l'elaborazione dei dati sperimentali di flusso e reiezioni mediante l'utilizzo di appropriati modelli.

Una accurata procedura di caratterizzazione ha una notevole importanza poiché essa fornisce informazioni sui meccanismi di trasporto all'interno della membrana e sul ruolo dei fenomeni di trasporto esterni, la conoscenza dei quali consente di determinare e prevedere le prestazioni della membrana in esame e di ottenere tutte le indicazioni necessarie per un accurato design del modulo, il quale permette di ottimizzare le condizioni di processo.

In questa tesi sono stati utilizzati due diversi tipi di membrane, una ceramica, in TiO_2 , ZrO_2 ed $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, ed una polimerica, in poliammide supportata su polisulfone, sulle quali è stata eseguita una "caratterizzazione in esercizio", attraverso una vasta campagna sperimentale con soluzioni acquose contenenti elettroliti forti in un esteso campo di concentrazioni e pH di alimentazione. I dati così ottenuti sono poi stati elaborati attraverso un opportuno modello di trasporto, che ha reso possibile il calcolo della carica di membrana; si è così giunti ad una descrizione completa delle due membrane, delle loro caratteristiche e delle loro prestazioni, e ad

una accurata comprensione sia dei fenomeni di separazione alle interfaccia tra le fasi esterne e la membrana, sia delle modalità di formazione della carica.

La scelta di testare le prestazioni di membrane ceramiche e di confrontarle con quelle ottenute mediante l'uso di membrane polimeriche è stata dettata fondamentalmente da due ragioni: in primo luogo perchè dalle frammentarie informazioni reperibili in letteratura non era possibile avere una caratterizzazione completa di questa tipologia di membrane, in secondo luogo perchè l'utilizzo di tali membrane risulta interessante dal momento che esse garantiscono una maggiore flessibilità d'esercizio rispetto alle più comuni membrane polimeriche. Infatti possono operare in condizioni di pH estremi e ad elevate temperature, con una minore sensibilizzazione verso lo "sporco" (o *fouling*) della superficie ed una pulizia più efficace. Presentano comunque ancora limiti applicativi qualora siano, ad esempio, richieste elevate aree di filtrazione, in quanto vengono commercializzate in configurazione tubolare, con un conseguente ingombro maggiore rispetto alle membrane polimeriche tipicamente avvolte a spirale; in aggiunta il cut-off molecolare delle membrane inorganiche rimane ancora superiore a quello delle membrane polimeriche disponibili commercialmente. Nonostante ciò, esse suscitano un notevole interesse da parte del mondo scientifico, sia per quanto riguarda l'aspetto sperimentale di sintesi e produzione, sia per quanto riguarda la loro possibile applicazione nei settori dove operano da decenni le membrane polimeriche e proprio in tale aspetto di ricerca si inserisce questo lavoro.

Il primo capitolo di questa tesi offre una panoramica generale sui processi a membrana e sul settore applicativo all'interno del quale essi si collocano e si focalizza poi sul cuore del lavoro, discutendo l'importanza di un'accurata ed appropriata procedura di caratterizzazione della membrana e descrivendo gli strumenti utilizzati per tale caratterizzazione e per l'elaborazione dei dati sperimentali.

Nei capitoli 2 e 3 si entra nel merito della caratterizzazione vera e propria della membrane e dopo un'accurata descrizione delle apparecchiature utilizzate, delle caratteristiche delle membrane testate e delle procedure operative seguite, verranno esposti ed analizzati i risultati ottenuti, rispettivamente, nel caso di membrane ceramiche e di membrane polimeriche.

Nel capitolo 4 verrà invece presa in considerazione la possibilità di applicare il processo di nanofiltrazione alla separazione di correnti amidacee provenienti dalla lavorazione ad umido dell'amido mais; tre diverse correnti, contenenti amido e proteine solubili e derivanti da differenti punti di un processo industriale, verranno sottoposte alla nanofiltrazione con l'obiettivo di valutarla come possibile alternativa ai trattamenti tradizionali di centrifuga.

Infine, nel capitolo conclusivo verrà effettuata un'analisi critica delle prestazioni delle due tipologie di membrane e verranno messi in evidenza gli aspetti comuni e gli elementi di

diversità relativi alle procedure operative seguite nel corso della “caratterizzazione in esercizio”, all’influenza che i parametri operativi esercitano sulle prestazioni ottenibili con le due tipologie di membrane, ai meccanismi di trasporto che si originano all’interno delle membrane e all’effetto dei fenomeni superficiali.

CAPITOLO 1

INTRODUZIONE

1.1 DEFINIZIONE E CLASSIFICAZIONE DEI PROCESSI A MEMBRANA

1.1.1 GENERALITA'

Le membrane fanno parte della nostra vita quotidiana e gli esempi sono numerosi: le possiamo trovare in scarpe e vestiti, vengono utilizzate per proteggere ed imballare alimenti, sono impiegate per produrre acqua potabile a partire da acqua di mare, per il trattamento delle acque di scarico di processi industriali, per la purificazione dell'aria, nella produzione del vino e della birra e rappresentano una delle principali tecnologie di processo nell'industria casearia. Recentemente hanno poi trovato largo impiego anche in campo biomedico: infatti circa 1.2 milioni di persone con insufficienze renali si affidano alle tecnologie a membrana per filtrare il loro sangue, mentre poco più di un milione di moduli a membrana vengono annualmente utilizzati per ossigenare sangue umano. In aggiunta a questo le membrane rivestono un ruolo importante anche nelle tecnologie dedite al rilascio controllato di medicinali, inoltre le funzioni del fegato possono essere simulate attraverso assemblaggi di membrane a fibra cava su cui vengono immobilizzate cellule di fegato umano ed, infine, nelle diagnosi mediche, come ad esempio i test di gravidanza, si utilizzano membrane modificate bio-chimicamente per identificare la presenza o meno di una specifica molecola che deve essere individuata.

Alla luce di queste considerazioni è logico capire perché nel corso degli ultimi anni l'interesse allo studio per i processi a membrana sia andato crescendo, portando allo sviluppo di tecnologie sempre più innovative.

1.1.2 PROCESSI DI SEPARAZIONE A MEMBRANA [1]

La nanofiltrazione (NF) si colloca all'interno della categoria dei processi a membrana utilizzati per la separazione di miscele liquide. A differenza della filtrazione tradizionale, che attua la separazione di due o più componenti da una corrente fluida principalmente per differenza di dimensioni, la filtrazione a membrana permette anche la separazione di soluti disciolti da correnti liquide. Il compito principale di una membrana è quindi quello di agire da barriera selettiva, permettendo il passaggio di certi componenti di una miscela e trattenendone altri; di conseguenza la corrente di permeato, cioè quella che passa attraverso la membrana, o la fase respinta si possono arricchire di uno o più componenti. In senso lato, una membrana può essere definita come “una regione di discontinuità interposta fra due fasi” oppure come “una fase che agisce da barriera per prevenire il movimento di masse ma permettere un passaggio ristretto di una o più specie”. In accordo con queste definizioni una membrana può essere gassosa, liquida, solida o una combinazione di queste; inoltre le membrane possono essere classificate in base alla loro natura (naturali o sintetiche), alla loro struttura (porose o non porose, liquide, etc.), alla loro applicazione (separazione di fasi gassose, separazioni gas-liquido, liquido-liquido, etc.) ed in base al meccanismo di azione (meccanismo di adsorbimento o diffusivo, scambio ionico, osmosi, etc.). Certi tipi di membrane possono anche modificare fisicamente o chimicamente le specie permeanti (ad esempio le membrane a scambio ionico), condurre corrente elettrica, prevenire la permeazione (ad esempio in imballaggi o rivestimenti) o regolare il quantitativo di permeante (come nelle tecnologie a rilascio controllato); perciò possono essere classificate anche come passive o reattive, in base dunque alla loro capacità di alterare o meno la natura chimica della specie permeante.

I principali processi di separazione a membrana sono l'osmosi inversa (RO), la nanofiltrazione (NF), l'ultrafiltrazione (UF), la microfiltrazione (MF), la dialisi, l'elettrodialisi (ED) e la pervaporazione (PV), e ricoprono un esteso campo di applicazioni. In tabella 1.1 sono riportate le caratteristiche di questi processi.

| <i>Processo</i> | <i>Forza motrice</i> | <i>Retentato</i> | <i>Permeato</i> |
|-------------------------|------------------------------|---|---|
| <i>Osmosi</i> | potenziale chimico | soliti, acqua | acqua |
| <i>Dialisi</i> | differenza di concentrazione | molecole di grandi dimensioni, acqua | molecole di piccole dimensioni, acqua |
| <i>Microfiltrazione</i> | pressione | particelle sospese, acqua | soliti disciolti, acqua |
| <i>Ultrafiltrazione</i> | pressione | molecole di grandi dimensioni, acqua | molecole di piccole dimensioni, acqua |
| <i>Nanofiltraazione</i> | pressione | molecole di piccole dimensioni, sali divalenti, acidi dissociati, acqua | ioni monovalenti, acidi non dissociati, acqua |
| <i>Osmosi inversa</i> | pressione | tutti i soluti, acqua | acqua |
| <i>Elettrodialisi</i> | potenziale elettrico | soliti non ionici, acqua | soliti ionizzati, acqua |
| <i>Pervaporazione</i> | pressione temperatura | molecole non volatili, acqua | piccole molecole volatili, acqua |

Tab. 1.1: caratteristiche dei processi a membrana

L'osmosi consiste nel trasporto del solvente attraverso una membrana semipermeabile dal lato a contatto con la soluzione diluita al lato a contatto con la soluzione concentrata e la forza motrice è la differenza di potenziale chimico fra le soluzioni in ciascun lato della membrana. Le comuni tecniche di dialisi da laboratorio, d'altra parte, sono principalmente volte alla purificazione di macromolecole e la forza motrice primaria è la differenza di concentrazione delle specie permeabili fra la soluzione all'interno della sacca di dialisi e quella all'esterno; diversamente l'elettrodialisi si basa principalmente sulla forza elettromotrice per effettuare la separazione fra specie ioniche cariche.

Ciò che invece distingue i più comuni processi a membrana "pressure – driven", cioè la microfiltrazione, l'ultrafiltrazione, la nanofiltraazione e l'osmosi inversa, è l'applicazione di una pressione idraulica per consentire il processo di trasporto attraverso la membrana. Comunque è la

natura stessa della membrana a controllare quali componenti possono permeare e quali invece vengono trattenuti, come mostrato in figura 1.1.

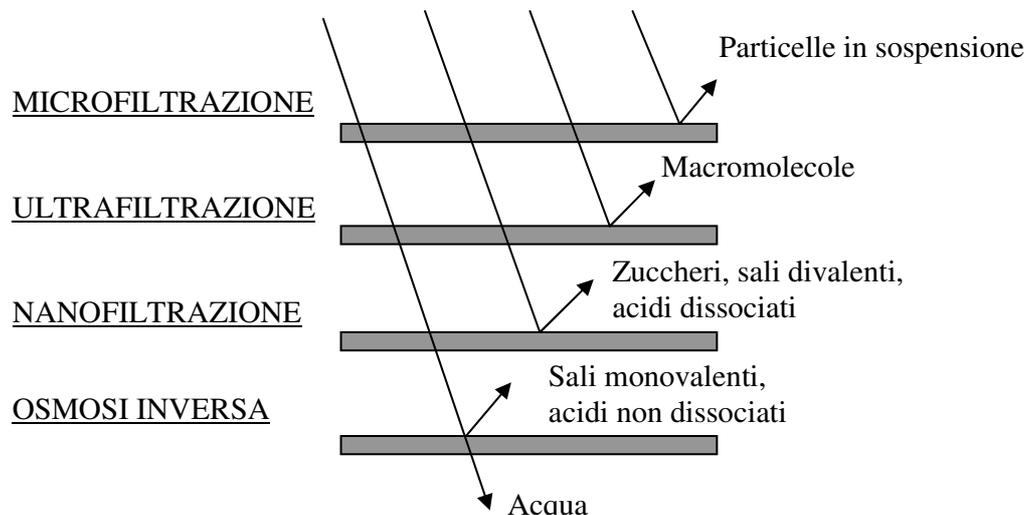


Fig. 1.1: processi a membrana “pressure – driven” e loro caratteristiche di separazione

Nella sua definizione ideale l’osmosi inversa trattiene tutti i componenti tranne il solvente (l’acqua ad esempio), mentre l’ultrafiltrazione trattiene solo macromolecole o particelle con dimensioni superiori a circa $0.0001 - 0.02 \mu\text{m}$; la microfiltrazione invece è utilizzata per trattenere particelle dell’ordine del micrometro, cioè particelle sospese con dimensioni comprese fra 0.1 e $5 \mu\text{m}$ (per particelle di dimensioni maggiori è preferibile la tradizionale filtrazione a torta). Quindi, in senso lato, l’osmosi inversa viene essenzialmente considerata una tecnica di concentrazione, mentre l’ultrafiltrazione è vista come un metodo per purificare e concentrare macromolecole o sospensioni colloidali fini. La microfiltrazione è usata sostanzialmente come tecnica di chiarificazione per separare particelle sospese da sostanze disciolte, una volta che tali particelle siano delle dimensioni richieste da questo tipo di membrane.

Le membrane sono generalmente classificate in base al loro “molecular weight cut-off” (MWCO) piuttosto che alle dimensioni delle particelle che sono in grado di separare; questo perché agli albori di questa tecnologia, le membrane da UF vennero caratterizzate studiandone la loro permeabilità alle proteine e ai glicoli polietilenici, i quali vengono tipicamente contraddistinti in base al loro peso molecolare. Anche se ora è ben noto che il peso molecolare da solo non determina la dimensione delle proteine, tale terminologia è rimasta nell’uso comune e sta ad indicare il peso molecolare di quelle specie che presentano una reiezione superiore al 90%. Così quindi se il MWCO è superiore ai 10000 Da, si parla di ultrafiltrazione, se inferiore ai 500 Da, di osmosi inversa. Un’altra classificazione che alcuni autori suggeriscono si basa invece sull’identificazione del trasporto di materia come elemento discriminante: se il flusso di solvente è prevalentemente convettivo, si parla di ultrafiltrazione, se al contrario è determinante il flusso

diffusivo, si parla di osmosi inversa. Si riscontra poi la presenza di membrane per le quali i tipi di trasporto di solvente sono sia convettivi che diffusivi, senza che vi sia una netta prevalenza di un meccanismo sull'altro ed esiste un intervallo di cut-off, compreso tra i 500 ed i 10000 Da, entro il quale non rientrano né l'uno né l'altro processo. In queste condizioni si colloca il processo di nanofiltrazione, nel quale vengono impiegate membrane cariche con pori di dimensioni maggiori rispetto a quelli della osmosi inversa, ma troppo piccoli per permettere la permeazione di molti composti organici, quali ad esempio gli zuccheri. Queste membrane consentono applicazioni disparate laddove l'ultrafiltrazione diventa poco selettiva e non è necessaria la barriera completa dell'osmosi inversa. Infatti grazie alle sue caratteristiche di selettività, la nanofiltrazione consente, a parità di forza motrice, flussi più elevati o, a parità di flusso, forze motrici di ridotta entità. Inoltre tali membrane permettono di ottenere flussi misurati con acqua molto più alti di quelli registrati attraverso le tipiche membrane da osmosi inversa e presentano una migliore resistenza allo sporco, nel caso in cui vengano trattati oli, proteine e altri organici. La caratteristica più rilevante del processo di nanofiltrazione riguarda poi la possibilità di separare le soluzioni elettrolitiche in base alla valenza degli ioni, trattenendo in maniera pressoché completa gli zuccheri. Infatti, trattandosi di membrane sulle quali si origina una certa carica superficiale, esse trattengono la maggior parte dei sali multivalenti (es. $MgSO_4$) permettendo invece il passaggio ai sali monovalenti (es. $NaCl$). Dal momento che nel processo di osmosi inversa la reiezione è molto elevata anche per i sali monovalenti, esso richiede l'applicazione di differenze di pressione più elevate rispetto alla nanofiltrazione perché maggiore è l'importanza della differenza di pressione osmotica. Questa caratteristica amplia la gamma di possibili applicazioni della nanofiltrazione nei processi a membrana, in quanto le spese energetiche ed in particolare le spese di pompaggio risultano nettamente inferiori. Infine queste membrane hanno anche l'interessante e utile capacità di separare le forme dissociate di uno specifico composto dalle sue forme non dissociate; per esempio certi acidi organici, come l'acido lattico, citrico o acetico, passano facilmente attraverso la membrana a bassi valori di pH, mentre sono respinti a pH più elevati poiché sono presenti nelle loro forme saline.

Un processo a membrana nella sua forma più semplice, come mostrato in figura 1.2, consiste essenzialmente nel pompare la soluzione di alimentazione, con una certa pressione, sulla superficie di una membrana, avente appropriata natura chimica e configurazione fisica. Il gradiente di pressione attraverso la membrana forza il solvente e le specie più piccole attraverso i pori, mentre le specie più grandi vengono trattenute, provocando così la scissione in due correnti: la corrente trattenuta, detta retentato, sarà arricchita in macromolecole respinte, mentre la corrente che passa attraverso la membrana, detta permeato, sarà priva di macromolecole.

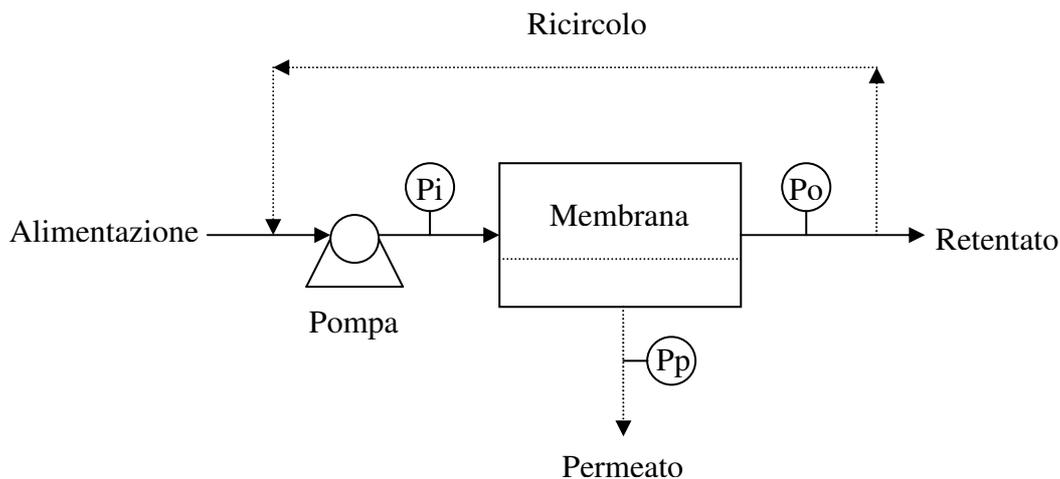


Fig. 1.2: principio operativo delle tecnologie a membrana.

Ogni tipologia di processo necessita di un suo tipico intervallo di pressioni: ad esempio, dal momento che l'ultrafiltrazione tratta molecole di dimensioni abbastanza grandi, come polimeri naturali e soluzioni colloidali, la pressione osmotica coinvolta nel processo è abbastanza bassa e quindi è sufficiente una forza motrice non troppo elevata per gestire il processo, al contrario le pressioni in gioco nell'osmosi inversa devono essere abbastanza alte (35 – 100 bar) per vincere le elevate pressioni osmotiche dovute ai piccoli soluti presenti. La nanofiltrazione invece, usata principalmente per la desalinizzazione e la deacidificazione, deve vincere pressioni osmotiche inferiori e quindi necessita di pressioni operative di circa 10 – 30 bar. Ovviamente più basse sono le pressioni operative del processo, più sono contenuti i costi di impianto e di esercizio (per il pompaggio del fluido nello specifico).

L'impiego di questa tecnologia presenta notevoli vantaggi rispetto ai trattamenti convenzionali: ad esempio rispetto ai classici processi evaporativi, la nanofiltrazione è avvantaggiata dall'assenza di un cambiamento di fase o stato del solvente durante il processo. L'evaporazione per esempio, che è comunemente utilizzata con questo scopo, richiede energie elevate principalmente per effettuare il passaggio di stato dell'acqua da liquida a vapore; invece le separazioni a membrana, che non coinvolgono alcun passaggio di stato del solvente, permettono un considerevole risparmio energetico; ovviamente però tale risparmio non si traduce linearmente in spese minori, perché, ad esempio, sempre nell'evaporazione si possono risparmiare energie attuando stadi multipli o ricomprimendo il vapore prodotto. In generale quindi le tecnologie a membrana devono richiedere almeno il 65% in meno di energia per poter essere competitive con i trattamenti convenzionali di evaporazione. Un altro vantaggio è la possibilità di lavorare a temperatura ambiente, anche se in numerose occasioni sarebbe opportuno operare a temperature maggiori (per minimizzare le crescite microbiche, abbassare la viscosità, aumentare il trasporto di materia o i flussi attraverso la membrana, etc.) o minori (per

prevenire le crescite microbiche o la denaturazione di componenti sensibili alla temperatura). Infine, poiché le molecole di piccole dimensioni possono passare liberamente attraverso la membrana, la loro concentrazione è la stessa da entrambi i lati della membrana ed è all'incirca coincidente con quella della soluzione di alimentazione; quindi nel micro-ambiente si verificano cambiamenti minimi durante il processo (ad esempio non si evidenziano significative variazioni di pH) e questo rappresenta un notevole vantaggio in certe applicazioni specifiche, come nel caso in cui si lavori in presenza di proteine.

Ci sono comunque anche dei limiti nelle potenzialità di questa tecnologia; nessuno dei processi a membrana è infatti in grado di disidratare completamente il soluto. Nell'osmosi inversa il limite è posto dalle alte pressioni osmotiche che si devono vincere e dalla solubilità del soluto, nell'ultrafiltrazione e nella microfiltrazione il limite è invece posto dal basso trasporto di materia che si ottiene in presenza di macromolecole e dalle alte viscosità che rendono difficoltoso il pompaggio del fluido. Altre problematiche, che hanno afflitto le prime applicazioni di questa tecnologia, concernono gli aspetti di "fouling" (o sporcamento), le difficoltà di lavaggio o pulizia delle membrane ed il ristretto campo di condizioni operative attuabili. Tali problematiche sono state parzialmente superate migliorando le caratteristiche ed ampliando la gamma dei materiali utilizzati per la produzione di membrane (come ad esempio l'introduzione delle membrane ceramiche) e con la progettazione di moduli sempre più efficienti; tutto ciò ha consentito di estendere notevolmente l'applicabilità dei processi a membrana ai campi dell'industria alimentare, farmaceutica, biologica e chimica.

1.2 CENNI STORICI [1]

Il fenomeno di osmosi, conosciuto come il trasporto di acqua o di un solvente attraverso una membrana semipermeabile (permeabile cioè al solvente ma non al soluto), è noto fin dal 1748, ma solo nel 1855 fu prodotta la prima membrana sintetica, utilizzando nitrocellulosa e, all'incirca nello stesso periodo, furono effettuate anche le prime misure quantitative dei fenomeni di diffusione e di pressione osmotica.

In seguito vennero sintetizzate membrane costituite da polimeri di cellulosa, sviluppando la classica tecnologia produttiva detta casting, che consiste nel far disciogliere il polimero di interesse in un solvente adatto e nel riversare la soluzione così ottenuta su di una superficie piana in modo da permettere l'evaporazione dei solventi. Agli inizi del novecento vennero invece effettuati i primi studi mirati allo sviluppo di metodologie dedite al controllo delle dimensioni dei

pori, cercando di monitorare e controllare il quantitativo di solventi evaporanti ed effettuando lavaggi con acqua del film riversato sulla superficie piana.

La commercializzazione dei filtri a membrana ebbe però inizio più tardi e precisamente nel 1927 per opera della compagnia tedesca Sartorius, anche se fino al 1945 la membrane da loro commercializzate vennero utilizzate principalmente per rimuovere microrganismi e particelle da correnti liquide o gassose, per studiare il fenomeno di diffusione e per stabilire le dimensioni di svariate macromolecole.

Con il progresso di queste prime membrane, tipicamente rientranti nella categoria della microfiltrazione, nacque un forte interesse per lo sviluppo di membrane da osmosi inversa, che potevano essere utilizzate nel campo della desalinizzazione delle acque di mare e della purificazione delle acque di processo. Ovviamente le prime membrane semipermeabili non si adattavano bene a queste necessità, a causa della loro scarsa resistenza alle alte pressioni richieste da questi tipi di processi (35 – 70 bar); analogamente le membrane da microfiltrazione commercialmente disponibili a quei tempi non erano utilizzabili a causa delle elevate dimensioni dei loro pori. Così, nell'ottica di poter realizzare questi processi, furono effettuati studi termodinamici che misero in evidenza l'effettiva possibilità di produrre acqua dolce a partire da acqua di mare e furono condotti numerosi esperimenti in questa direzione sulle membrane allora commercialmente disponibili. La conclusione generale che se ne trasse fu che, per ottenere flussi ragionevoli o un grado di desalinizzazione accettabile, sarebbe stata necessaria una notevole riduzione dello spessore delle membrane. Così molti esperimenti furono incanalati nel tentativo di modificare alcune membrane in acetilcellulosa tramite semplice riscaldamento, con l'aspettativa che i pori si sarebbero espansi e che sarebbero poi rimasti aperti una volta raffreddata la membrana, portando così ad un aumento dei flussi. Ciò che in realtà accadde fu l'esatto contrario: il riscaldamento infatti produsse un cambiamento della morfologia della membrana, ma ne ridusse i pori invece che espanderli. Lo stesso trattamento fu effettuato anche su membrane da ultrafiltrazione allora presenti in commercio e ancora una volta si ottenne un restringimento dei pori, che però causò un aumento sia della reiezione ai sali sia dei flussi. In altre parole, questo processo di riscaldamento portò alla cosiddetta anisotropia o asimmetria della struttura della membrana, che, come è stato in seguito dimostrato, si traduce in un comportamento differente a seconda di quale lato della membrana sia posto in contatto con la soluzione di alimentazione. In questo modo nacquero quindi le prime membrane asimmetriche, costituite cioè da due strati: uno strato sottile (detto skin), caratterizzato dalla presenza di pori di ridotte dimensioni e da uno spessore di circa 0.1 – 0.2 μm , ed un strato di maggiore spessore (detto supporto), caratterizzato invece da un'elevata porosità. Poiché la maggiore resistenza al

trasporto di materia è dovuta allo spessore della membrana e lo spessore effettivo di queste membrane asimmetriche è di 0.1 – 0.2 μm contro i 100 – 200 μm delle vecchie membrane omogenee, i flussi risultano abbastanza più alti, mentre le reiezioni dei sali rimangono elevate.

Da quei tempi la scienza delle tecnologie a membrana ha portato ad altri numerosi sviluppi commerciali; uno dei più significativi è stato l'utilizzo di membrane inorganiche, attualmente dominate dalle membrane ceramiche, le quali hanno trovato larga applicazione a partire dai primi anni ottanta. Le membrane da nanofiltrazione, invece, si sono fatte spazio con successo all'interno di questa categoria di processi nel corso degli anni novanta.

1.3 TIPOLOGIE DI MEMBRANE [1]

1.3.1 GENERALITA'

I filtri a membrana fanno parte della cosiddetta categoria dei “filtri a barriera”, che attuano cioè la separazione trattenendo le particelle sulla loro superficie, fungendo praticamente da setacci; la loro struttura è tipicamente rigida, uniforme e continua, con dimensioni dei pori che sono accuratamente controllate durante il processo di produzione.

Queste membrane, in accordo con la loro struttura, possono essere classificate come microporose o asimmetriche; le membrane microporose sono poi ulteriormente suddivise in isotrope, che presentano pori di dimensioni uniformi in tutta la membrana, o anisotrope, in cui, invece, le dimensioni dei pori cambiano passando da una superficie all'altra. Le membrane da MF fanno ovviamente parte di questa categoria e vengono generalmente progettate per trattenere tutte le particelle al di sopra di una certa dimensione; ad esempio una membrana 0.45- μ non permette il passaggio di particelle con dimensioni superiori ai 45 μm , senza però implicare che la dimensione dei pori sia di 0.45 μm o inferiore. E' stato infatti osservato che i pori sono di solito più grandi delle particelle che trattengono e che esiste una certa distribuzione delle dimensioni dei pori lungo la superficie della membrana, perciò le particelle che sono all'incirca delle stesse dimensioni dei pori, possono parzialmente penetrarvi all'interno ed ostruirli; i pori più grandi quindi, che inizialmente hanno i flussi maggiori al loro interno, sono i primi ad ostruirsi. Questo

giustifica la classica rapida diminuzione dei flussi nei primi minuti di funzionamento che si osserva con le membrane da microfiltrazione.

Le membrane asimmetriche, invece, sono caratterizzate da uno skin sottile, che costituisce lo strato attivo, sulla superficie della membrana, mentre gli strati al di sotto sono caratterizzati da elevata porosità e hanno lo scopo di supportare lo strato attivo. La separazione avviene ancora una volta sulla superficie, ma in virtù di questa particolare struttura, le particelle trattenute o le macromolecole al di sopra di un certo MWCO non possono penetrare nel corpo principale della membrana. La maggior parte delle membrane da ultrafiltrazione, nanofiltrazione ed osmosi inversa hanno questa struttura.

Un'importante differenza fra le membrane microporose e quelle asimmetriche sta nella definizione dei limiti di reiezione; per le membrane microporose esiste un limite assoluto in termini di massimo diametro equivalente del poro, e cioè esse trattengono tutte le particelle con dimensioni al di sopra di tale valore, fino a specifici limiti di concentrazione in alimentazione; per le membrane asimmetriche invece sono forniti dei valori nominali, che si riferiscono alle dimensioni delle molecole o al peso molecolare sopra il quale una certa percentuale di soluto della soluzione di alimentazione viene trattenuto dalla membrana, sotto specifiche e controllate condizioni operative.

1.3.2 MATERIALI POLIMERICI

Più di 130 tipi di materiali differenti sono stati utilizzati nel corso del tempo per produrre membrane, ma solo alcuni sono stati realmente commercializzati e pochi hanno ottenuto l'approvazione per l'impiego in applicazioni alimentari e farmaceutiche. Il primo materiale ad essere utilizzato per la produzione di membrane asimmetriche è stato l'acetato di cellulosa (CA), il quale ha mantenuto il monopolio fino a pochi anni fa. I punti di forza di questo materiale e dei suoi derivati sono la sua idrofilicità, che permette la minimizzazione del fenomeno di fouling, e l'ampio campo di dimensioni dei pori (dalla RO alla MF) che riesce a ricoprire garantendo comunque flussi ragionevolmente elevati, il tutto associato ad una significativa facilità di fabbricazione ed al suo basso costo. Allo stesso tempo però questo materiale presenta anche notevoli svantaggi, principalmente legati alla possibilità di applicazioni in ristretti campi di temperature, pressioni e pH della soluzione di alimentazione, oltre che alla sua bassa resistenza ad agenti particolarmente aggressivi, come, ad esempio, il cloro che rappresenta uno dei disinfettanti più utilizzati nell'industria di processo.

Nel corso del tempo sono stati utilizzati altri materiali per la produzione di membrane, tra cui spiccano le poliammidi e i polisolfoni. Le poliammidi (PA) sono caratterizzate dalla presenza di un legame ammidico nella loro struttura (-CONH-) e sono in grado di vincere alcune delle problematiche legate alle membrane in CA; possono infatti essere utilizzate in un più ampio campo di pH, anche se continuano ad essere poco resistenti al cloro e si sporcano più facilmente. Per questi motivi le PA sono il materiale maggiormente utilizzato per produrre gli strati attivi delle membrane composite, mentre il polisulfone viene ampiamente utilizzato nella UF, nella MF e per la produzione degli strati di supporto delle membrane asimmetriche. Il polisulfone è caratterizzato dalla presenza del difenilsulfone come unità ripetitiva della sua struttura, in cui il gruppo $-SO_2$ è abbastanza stabile grazie all'attrazione dei suoi elettroni di risonanza con i vicini gruppi aromatici. Questo materiale riesce così ad accoppiare alcuni dei vantaggi del CA ad una buona resistenza ad agenti aggressivi, tra cui anche il cloro, ed alla possibilità di poterlo utilizzare in un più esteso campo di temperature e pH della soluzione di alimentazione. Gli svantaggi del polisulfone sono invece correlati principalmente ai bassi limiti di pressioni applicabili e alla sua idrofobicità, che porta ad una tendenza all'interazione con svariati soluti, aumentando di conseguenza la tendenza allo sporco rispetto ai polimeri più idrofilici.

1.3.3 MATERIALI CERAMICI

Il progresso più significativo nella scienza delle tecnologie a membrana è stato segnato, nei primi anni ottanta, dalla commercializzazione delle membrane inorganiche, le quali, in virtù delle loro peculiari proprietà, allargarono il campo di applicabilità di questa tecnologia a svariate nuove aree, per le quali le membrane polimeriche non erano utilizzabili.

Le membrane inorganiche e ceramiche generalmente si trovano in commercio in forma tubolare, con un singolo canale oppure con complesse geometrie multicanali; in ogni modulo comunque l'alimentazione scorre all'interno, mentre il permeato fluisce attraverso il supporto e lo strato attivo e viene raccolto all'esterno. In più rare occasioni è possibile trovarle anche a forma di foglio. L'aspetto interessante è che tali membrane, essendo costituite di materiale inorganico, risultano essere estremamente versatili e possono vincere molti degli svantaggi associati all'utilizzo di membrane polimeriche, come ad esempio l'impiego di elevate temperature, alte pressioni e condizioni di controflusso.

Le principali caratteristiche di queste membrane sono le seguenti:

- inerzia agli agenti chimici ed ai solventi (solo pochi agenti chimici, quali i fluoruri, possono rovinare questi materiali, che offrono quindi anche una buona resistenza ad alti quantitativi di cloro);
- ampio campo di temperatura (anche fino a 350°C);
- esteso campo di pH (utilizzabili nell'intero campo da 0 a 14);
- limiti di pressione: generalmente non possono essere utilizzate al di sopra di 10 bar, ma principalmente per problemi legati all'alloggiamento esterno;
- lungo tempo di vita: molte membrane possono funzionare anche per 10 – 14 anni dopo l'installazione e possono tollerare frequenti lavaggi a regimi aggressivi;
- capacità di lavorare in controflusso: ciò significa che la pressione può essere applicata anche dal lato permeato verso il lato alimentazione, consentendo di realizzare una buona pulizia senza l'uso di altri solventi

Gli svantaggi sono invece i seguenti:

- fragilità: se fatte cadere o soggette a vibrazioni possono essere danneggiate, perciò cavitazioni ed aumenti improvvisi di pressione devono essere evitati;
- dimensioni dei pori maggiori rispetto a quelle delle membrane polimeriche;
- necessità di pompaggio elevate per garantire una velocità di 2 – 6 m/s;
- elevati costi.

L'ultima motivazione costituisce probabilmente il principale limite nell'utilizzo di questi materiali, anche se il costo iniziale non deve essere l'unico parametro di valutazione. Infatti, come abbiamo già detto, questi materiali hanno delle durate molto lunghe, che, se accoppiate con flussi generalmente alti e ampi campi di applicabilità, possono volgere il bilancio totale a favore delle membrane inorganiche rispetto a quelle polimeriche.

1.4 IL PROCESSO DI NANOFILTRAZIONE

Le membrane da nanofiltrazione sono costituite generalmente da materiale polimerico, ma ne esistono anche di materiale ceramico. La separazione che attuano nei confronti di soluti neutri è descrivibile attraverso il meccanismo a “setaccio”, in funzione cioè del rapporto tra le dimensioni dei soluti e quelle dei pori della membrana. Nel caso di soluzioni di elettroliti oltre agli effetti sterici, per cui la separazione è imputabile ai valori del raggio ionico e ad effetti di idratazione, intervengono anche meccanismi di separazione di natura elettrostatica, quali l'effetto Donnan e l'esclusione dielettrica. Il primo è dovuto alla presenza di cariche sulla membrana che interagiscono con gli ioni in soluzione: si tratta nello specifico di un equilibrio all'interfaccia soluzione/membrana, per cui gli ioni di carica opposta a quella di membrana possono permeare facilmente, mentre gli ioni con la stessa carica sono respinti. L'esclusione dielettrica è invece la conseguenza dell'interazione tra gli ioni e la carica di polarizzazione da essi indotta all'interfaccia soluzione/membrana; poiché la densità di carica di polarizzazione è tanto maggiore quanto più alta è la valenza dello ione ed è dello stesso segno, l'esclusione determinata dall'interazione con la superficie della membrana, e quindi la reiezione, è maggiore per gli ioni polivalenti.

I settori applicativi sono essenzialmente due: la demineralizzazione dell'acqua e la separazione di sali da composti organici disciolti in soluzione. Una delle più comuni applicazioni della nanofiltrazione è nell'addolcimento dell'acqua, che consiste nella rimozione della durezza e dei composti organici disciolti, figura 1.3. La durezza è determinata dalla presenza di solfati e di bicarbonato di calcio e di magnesio. In un processo di nanofiltrazione, operando con più moduli in serie ed applicando differenze di pressione dell'ordine di 6-7 bar, è possibile ottenere reiezioni dell'ordine del 90% per i sali che determinano la durezza ed intorno al 70% per i sali con anioni monovalenti. Il processo si trova in competizione con l'osmosi inversa, rispetto alla quale permette di operare a pressioni minori, anche se i maggiori costi delle membrane da nanofiltrazione riducono i benefici economici derivanti dal risparmio energetico. In paesi come Marocco, Senegal e Cina, però, la parziale rimozione dall'acqua potabile degli anioni monovalenti, in particolare del fluoro, ha contribuito a risolvere la fluorosi (intossicazione acuta o cronica da fluoro) che rappresentava un grave problema per la salute pubblica. Con un processo simile a quello dell'addolcimento dell'acqua si può ottenere acqua ultrapura, cioè priva di composti organici e particelle, necessaria all'industria dei semiconduttori ed utilizzabile in alcune applicazioni mediche.

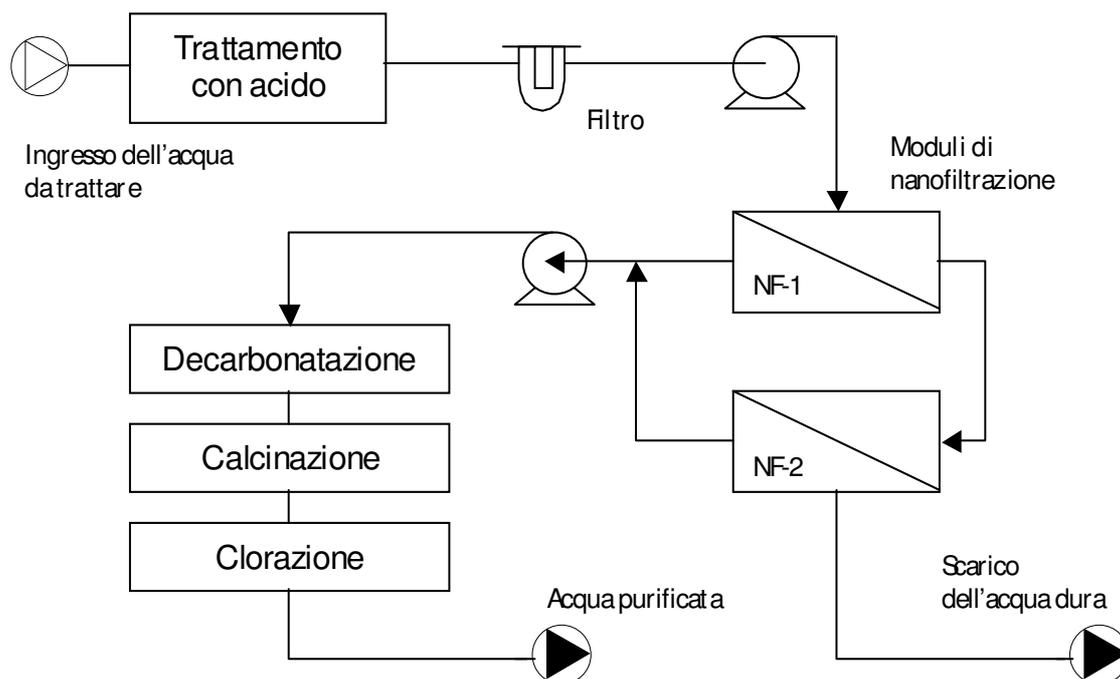


Figura 1.3: addolcimento dell'acqua con un processo di nanofiltrazione

Altre importanti applicazioni della nanofiltrazione riguardano il contenimento dell'impatto ambientale; il processo è infatti impiegato con successo per la decontaminazione di acque del sottosuolo, inquinate da organici provenienti da residui di lavorazioni industriali o da trattamenti agricoli dei terreni. Le acque di lavaggio di molte industrie di lavorazione dei metalli contengono significative quantità di metalli pesanti quali nichel, ferro, rame e zinco, per la rimozione dei quali solitamente si induce la loro precipitazione sotto forma di idrossidi. Le membrane da nanofiltrazione permettono la depurazione delle correnti trasformando fino al 90% degli effluenti in acqua pura e, allo stesso tempo, concentrando dieci volte i metalli pesanti che possono, quindi, essere recuperati.

Sulle piattaforme petrolifere, il processo di separazione del petrolio dall'acqua di mare produce acque di scarico che, nel rispetto della normativa stabilita dall'E.P.A. (Environmental Protection Agency), devono subire trattamenti per la rimozione di composti organici. Generalmente si tratta di un adsorbimento su carbone attivo, che però necessita periodicamente di essere rigenerato; l'uso di membrane da osmosi inversa potrebbe eliminare questa necessità, ma, poiché anche i sali verrebbero trattenuti, l'alta pressione osmotica limiterebbe il recupero di acqua trattata. Al contrario, le membrane da nanofiltrazione danno un permeato con meno di 48 ppm di organici, limite imposto dall'E.P.A a partire da alimentazioni con concentrazioni fino a 176 ppm, mentre trattengono meno del 20% di NaCl.

Le applicazioni appena elencate hanno come obiettivo la depurazione di soluzioni e l'eliminazione di inquinanti, ma la nanofiltrazione viene efficacemente utilizzata anche in campo biotecnologico, farmaceutico ed alimentare, allo scopo di recuperare prodotti utili. Il processo tradizionale di recupero degli antibiotici dai mosti di fermentazione viene effettuato in diversi stadi, tramite estrazione di solventi. In alternativa si può ricorrere alla nanofiltrazione: scegliendo opportunamente i valori di temperatura e di pH, i composti organici a basso peso molecolare e i sali del mosto di fermentazione attraversano la membrana mentre l'antibiotico, di peso molecolare compreso tra 300 e 1200 g/mol, viene concentrato fino al suo limite di solubilità in modo che precipiti.

Nella desalinizzazione del siero di latte e delle acque di lavaggio dell'industria casearia vengono applicati, in diverse fasi, alcuni dei processi di separazione a membrana. Il siero e le acque di lavorazione, passando attraverso un filtro, vengono inviate al primo stadio dove si procede al recupero delle proteine mediante un processo di ultrafiltrazione. Il permeato ottenuto passa allo stadio successivo nel quale si recupera il lattosio mediante nanofiltrazione. Infine si sottopone la soluzione ad osmosi inversa, che fornisce un concentrato di sali e si raccoglie acqua purificata. Il vantaggio è duplice: il siero è considerato dalla legge come un inquinante, quindi, grazie ai processi a membrana, non solo si è risolto il problema dello smaltimento, ma si è potuto abbandonare la strada della distruzione biologica degli inquinanti, a vantaggio di un nuovo processo che permette di separare e purificare i prodotti contenuti negli scarichi, consentendo di riutilizzarli.

Volendo riassumere, quindi, alcune caratteristiche della nanofiltrazione, si fa presente che:

- è possibile separare gli ioni di valenza diversa, infatti, la reiezione aumenta all'aumentare della valenza dei controioni;
- la reiezione di solito diminuisce all'aumentare della concentrazione e l'effetto è più evidente per elettroliti con controioni monovalenti;
- la reiezione dipende dal pH della soluzione alimentata, ovvero dipende dal grado di dissociazione ionica delle molecole;
- il processo è concorrenziale con l'osmosi inversa, rispetto alla quale presenta maggiori flussi di volume a fronte di differenze di pressione medie applicate minori;
- le applicazioni del processo di nanofiltrazione riguardano la desalinizzazione parziale dell'acqua e la separazione con concentrazione di soluti organici con peso molecolare tra 300 e 1000 g mol⁻¹.

1.5 ASPETTI DI CARATTERIZZAZIONE

Nella filtrazione di soluzioni liquide, settore all'interno del quale si inserisce il processo di nanofiltrazione, le interazioni fra la superficie della membrana ed i solventi o le molecole contenute nei solventi determinano le possibilità funzionali delle membrane. Ai giorni nostri la caratterizzazione delle membrane non si limita alla scelta del cut-off più congeniale ad un determinato processo, ma prende in considerazione anche i diversi aspetti legati alla riorganizzazione della membrana in risposta all'ambiente nel quale si trova immersa. I principali parametri da caratterizzare sono le dimensioni dei pori, l'idrofilicità del materiale e la carica che si origina sulla superficie; le motivazioni verranno discusse brevemente in seguito.

In tutte le tipologie di filtrazione a membrana, il rapporto fra le dimensioni dei soluti e quelle dei pori della membrana è il primo fattore da tenere in considerazione nella separazione: quando i pori sono più piccoli del soluto, infatti, le molecole non possono attraversare la membrana. Nella nanofiltrazione e nell'osmosi inversa, tipicamente, le membrane sono caratterizzate in termini di raggio del poro e per determinarne le dimensioni vengono utilizzati sali e piccole molecole organiche come, ad esempio, il glucosio. In molte applicazioni di osmosi inversa è invece importante conoscere solo la reiezione del cloruro di sodio e perciò tali membrane sono spesso caratterizzate in termini di reiezione a questo sale, che in certi casi può raggiungere anche il 99.999%.

Il fenomeno di fouling è un aspetto molto importante da tenere in considerazione perché influenza notevolmente le prestazioni di una membrana; diventa quindi importante conoscere come si forma e come sia possibile evitarlo o perlomeno contenerlo. Generalmente si forma a causa delle interazioni di tipo idrofobico che si originano tra soluzione e membrana; in molti casi queste attrazioni sono così forti che, quando la membrana è immersa nella soluzione che deve essere filtrata, le molecole vengono adsorbite sulla superficie, dando origine ad uno strato fisso che porta alla diminuzione delle dimensioni dei pori e, di conseguenza, anche dei flussi attraverso la membrana. Questo fenomeno si realizza tipicamente in membrane di polisulfone, mentre membrane idrofiliche con il medesimo cut-off presentano flussi più elevati. Il fouling può essere evitato sfruttando le repulsioni di carica; questo significa che la carica della membrana deve avere lo stesso segno della carica delle molecole da filtrare: per esempio i

biopolimeri hanno carica negativa a pH maggiore di 7, quindi se in queste condizioni la membrana è carica negativamente si ha una forte repulsione di tali molecole e quindi la membrana non si sporca facilmente; per fare in modo che una membrana presenti una determinata carica la si può modificare oppure si può agire sul pH.

Nelle membrane da nanofiltrazione l'idrofilicità/idrofobicità di una sostanza può costituire il criterio fondamentale perché la sostanza passi attraverso la membrana o meno; alla stessa maniera anche il flusso di un solvente idrofilico od idrofobico è determinato dall'idrofilicità della membrana: ad esempio una membrana idrofila ha un flusso tipicamente basso di un solvente idrofobico, anche se il flusso con acqua alle medesime condizioni è molto alto. A titolo meramente informativo diciamo che l'idrofilicità di una membrana viene generalmente misurata attraverso uno strumento che permette di determinare l'angolo di contatto di una goccia di solvente sulla superficie della membrana, ma tale argomento non verrà preso in considerazione in questo lavoro.

Le repulsioni di natura elettrostatica sono molto importanti nella nanofiltrazione: infatti, nel frazionamento di sali lo ione maggiormente carico è quello che presenta anche la reiezione maggiore e i sali carichi sono trattenuti meglio di quelli neutri. Se la membrana ha la stessa carica di uno ione presente in soluzione, questo ione risulta maggiormente respinto di altri; tipicamente nel caso di cloruro di sodio si ha un minimo di reiezione in corrispondenza del punto isoelettrico delle membrane (cioè in condizioni per cui la membrana sia neutra), a pH inferiori vengono trattenuti gli ioni positivi (Na^+), mentre a pH maggiori sono trattenuti gli ioni negativi (Cl^-). Ovviamente, per rispettare le condizioni di elettroneutralità, uno ione di carica opposta rispetto a quella dello ione trattenuto deve simultaneamente passare attraverso la membrana (ad esempio H^+ o OH^-). Se lo ione respinto è invece uno ione multivalente e un altro ione della stessa carica ma monovalente è presente in soluzione, lo ione con carica inferiore è costretto a passare attraverso la membrana e può addirittura concentrarsi nel lato permeato (effetto Donnan). Risulta quindi che la caratterizzazione della carica di membrana è di determinante importanza soprattutto nel caso della nanofiltrazione, e tipicamente viene effettuata tramite misure di streaming potential attraverso la membrana.

Alla luce di queste considerazioni possiamo affermare che le membrane non sono meri film con differenti dimensioni dei pori, ma piuttosto che sono le proprietà del materiale costituente la membrana a determinare il successo della filtrazione o della separazione, specialmente nel caso della nanofiltrazione.

Le membrane da nanofiltrazione si possono adattare a problemi diversi e in condizioni operative molto variabili; per poter valutare le possibilità offerte da questo tipo di processo è

necessario conoscere, tra le altre informazioni, le prestazioni ottenibili con determinate membrane. La capacità di predire le prestazioni è infatti molto importante sia per progettare che per gestire il processo di separazione. Poiché le prestazioni delle membrane sono strettamente legate ai fenomeni di trasporto che regolano il moto dei soluti all'interno della matrice della membrana, sono stati messi a punto modelli appropriati che meglio descrivono il flusso dei soluti. I modelli di trasporto non possono, però, prescindere dalle caratteristiche fisiche della membrana come, ad esempio, il tipo di materiale della fase attiva, la porosità, il raggio medio dei pori, lo spessore del film attivo, l'eventuale densità di carica fissa ed altri, perciò vengono completamente identificati da una serie di parametri, cosiddetti aggiustabili, che dipendono strettamente dalla membrana che si considera e la cui stima costituisce un'informazione fondamentale nella previsione delle prestazioni. A tal proposito, le informazioni fornite dalle case costruttrici di membrane sono incomplete e riguardano, tutt'al più, dati di reiezione ad alti flussi di volume in particolari condizioni di funzionamento. E' inevitabile, dunque, il ricorso a prove sperimentali volte a determinare tali parametri, che logicamente non potranno essere esaustive, ma dovranno simulare le reali condizioni di funzionamento della membrana ed individuare, quanto meno, l'ordine di grandezza dei parametri aggiustabili. A fianco dei modelli di trasporto ricopre, quindi, una importanza non secondaria la "caratterizzazione in esercizio" della membrana sulla quale si opera, con l'obiettivo di chiarire le modalità di svolgimento delle prove sperimentali e le finalità che esse dovrebbero conseguire, e di fornire gli strumenti necessari per comprendere e quantificare il ruolo dei vari fenomeni in gioco nella separazione.

Negli ultimi anni, nel tentativo di sviluppare modelli di trasporto di soluti in membrane da nanofiltrazione, sono stati proposti sostanzialmente due diversi approcci: da una parte si ipotizza la matrice della membrana come costituita da un fascio di capillari cilindrici, che attraversano il suo spessore, con asse perpendicolare alla superficie della membrana e col medesimo valore del raggio, mentre dall'altra la membrana viene considerata come un mezzo omogeneo. Dal primo approccio traggono origine modelli con un diverso grado di complessità, tra i quali si ha il modello DSPM, acronimo di Donnan Steric Pore Model, sviluppato da Bowen e da suoi collaboratori [2,3] e basato su meccanismi di separazione di tipo sterico ed elettrostatico, ipotizzando che la superficie della membrana sia dotata di una carica elettrica propria. La presenza di quest'ultima determina la ripartizione dei soluti all'interfaccia tra soluzioni acquose esterne e membrana, in base al segno ed alla valenza della carica, secondo quello che comunemente viene chiamato equilibrio di Donnan. Per quanto riguarda il trasporto delle specie all'interno della membrana, si fa riferimento all'equazione di Nernst-Planck, che tiene conto di moti convettivi, diffusivi e dell'azione di un campo elettrico, nel caso di specie ioniche. Questo

modello è stato poi esteso, all'interno del nostro dipartimento, introducendo i fenomenomi di esclusione dielettrica e dando luogo al cosiddetto *DSPM&DE* (Donnan Steric Pore Model and Dielectric Exclusion) [4], che costituisce il modello di riferimento di questa tesi ed è stato utilizzato per l'elaborazione dei dati sperimentali ottenuti dalla "caratterizzazione in esercizio" delle due membrane testate.

1.6 VARIABILI DI PROCESSO E PARAMETRI

La forza motrice del processo di nanofiltrazione è rappresentata dalla pressione applicata attraverso la membrana, ΔP , la quale forza il solvente e le specie più piccole attraverso i pori, mentre le specie più grandi vengono trattenute, provocando così la scissione in due correnti, una che viene respinta, il retentato, e una che invece passa attraverso la membrana, il permeato, come rappresentato nella schematizzazione del processo di figura 1.4.

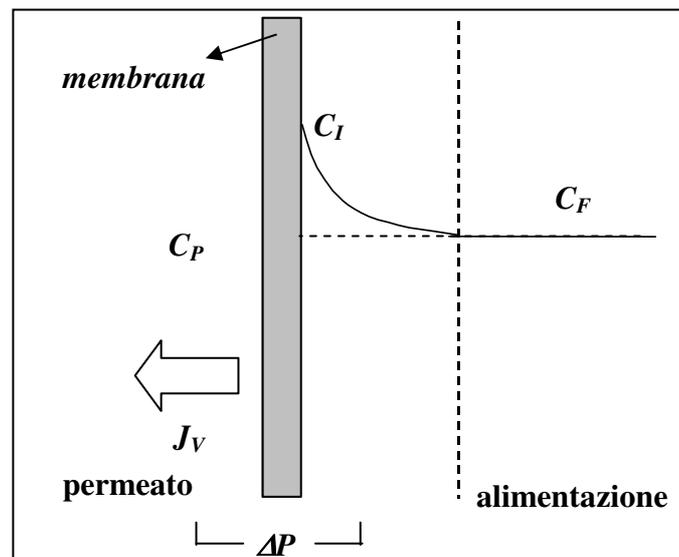


Fig 1.4: schematizzazione di un processo a membrana.

Le altre variabili del processo sono riportate di seguito:

- la portata di ricircolo, Q , che influenza la turbolenza a ridosso della superficie della membrana;
- la temperatura di esercizio, T ;
- le *caratteristiche della soluzione di alimentazione*, in termini soprattutto di tipo di elettrolita presente, sua concentrazione e pH della soluzione.

Tutti questi fattori influenzano le capacità di separazione di una membrana, che sono generalmente valutate in base a due parametri: il flusso totale di volume, J_V , e la reiezione nei confronti del soluto di interesse, R . Il flusso viene definito come il volume di permeato che attraversa la membrana nell'unità di tempo e di superficie; la reiezione è invece un indice della selettività della membrana ed è definita come segue:

$$R(\%) = \left(1 - \frac{c_P}{c_F}\right) \times 100 \quad (1.1)$$

in cui c_P e c_F rappresentano rispettivamente la concentrazione di soluto nel permeato e nell'alimentazione; essa generalmente aumenta all'aumentare della pressione fino al raggiungimento di un valore asintotico.

Un altro parametro di interesse è la permeabilità idraulica, $L_{p,w}$, della membrana, che viene definita come segue:

$$J_{V,w} = L_{p,w} \Delta P \quad (1.2)$$

in cui $J_{V,w}$ rappresenta il flusso di volume attraverso la membrana solo in presenza di acqua. In tal caso, i flussi di volume aumentano in maniera lineare all'aumentare della pressione applicata, mentre deviazioni dalla linearità si possono verificare, nel caso di soluzioni elettrolitiche, qualora sia presente una marcata influenza del fenomeno di polarizzazione di concentrazione.

E' ben noto, infatti, che le prestazioni ottenibili in un processo di separazione a membrana dipendono, oltre che dalle caratteristiche delle membrane stesse e dai fenomeni fisici che in esse si verificano, anche dalle condizioni fluidodinamiche che si realizzano all'interno dei moduli in cui sono inserite. Un modulo mal progettato può facilmente compromettere le prestazioni di un'ottima membrana se esso non assicura una fluidodinamica tale da garantire una sufficiente velocità del trasporto di materia nella fase fluida adiacente alla membrana. Nel caso specifico delle membrane da nanofiltrazione, i soluti respinti si accumulano sulla faccia ad alta pressione generando un profilo di concentrazione determinato dalla competizione fra il trasporto convettivo verso la membrana e il retrotrasporto diffusivo, che riporta il soluto verso il cuore della soluzione. Questo induce una maggiore concentrazione del soluto respinto sulla superficie della membrane rispetto alla concentrazione di bulk, come mostrato schematicamente in figura 1.4. Questo accumulo di soluto è noto come polarizzazione di concentrazione ed è il fenomeno responsabile delle deviazioni dei flussi con soluzioni elettrolitiche rispetto ai flussi ottenibili con acqua pura. Infatti l'aumento di concentrazione del soluto all'interfaccia comporta una maggiore pressione osmotica e, di conseguenza, la forza motrice del processo diminuisce così come

ovviamente il flusso attraverso la membrana. Nel caso di soluzioni elettrolitiche, la permeabilità della membrana, L_p , viene definita come segue:

$$J_V = L_p (\Delta P - \Delta \pi) \quad (1.3)$$

in cui $\Delta \pi$ rappresenta il gradiente di pressione osmotica attraverso la membrana, calcolabile secondo la seguente relazione:

$$\Delta \pi = \pi(c_I) - \pi(c_P) \quad (1.4)$$

in cui la concentrazione interfacciale, c_I , può essere correlata alla concentrazione di alimentazione (la concentrazione di bulk), c_F , e alla concentrazione di permeato, c_P , attraverso la teoria del film [1], rappresentata dalla seguente equazione:

$$\frac{J_V}{k_L} = \ln \frac{c_I - c_P}{c_F - c_P} \quad (1.5)$$

nella quale k_L rappresenta il coefficiente di trasporto di materia nella fase liquida.

L'influenza della portata di ricircolo, Q , sulle prestazioni della membrana entra in gioco quindi in questo ambito, dal momento che incide fortemente sulla turbolenza a ridosso della superficie della membrana e quindi, in senso lato, sul coefficiente di trasporto di materia.

La temperatura invece modifica la viscosità del fluido trattato: ad alte temperature la viscosità della corrente d'alimentazione diminuisce e di conseguenza si riducono le perdite di carico, che si traducono in energie di pompaggio più ridotte e quindi in costi più contenuti. In aggiunta questa variabile influenza anche i flussi di volume, i quali aumentano all'aumentare della temperatura poiché maggiore risulta la permeabilità idraulica; alte temperature, inoltre, consentono di minimizzare eventuali crescite microbiche che potrebbero peggiorare le prestazioni della membrana. Per tutte queste motivazioni è bene lavorare alla temperatura più alta possibile, in accordo con i limiti connessi alla soluzione di alimentazione e alla membrana stessa.

Anche le caratteristiche dell'alimentazione rivestono un ruolo importante sulle prestazioni della membrana. Per esempio le dimensioni delle molecole in soluzione sono un parametro controllante per la reiezione in tutte quelle situazioni in cui gli effetti di natura sterica sono dominanti (per esempio nel caso di soluti o membrane neutre). Allo stesso tempo, nel caso di macromolecole anche la forma ha una forte rilevanza; molecole lineari, infatti, hanno una probabilità di passare attraverso i pori ben maggiore di quella di molecole globulari con lo stesso peso molecolare. Si può inoltre verificare che membrane con lo stesso MWCO diano reiezioni differenti per gli stessi soluti, questo perché oltre alla distribuzione dei pori anche la natura

chimica della membrana ha una sua importanza, dal momento che influenza le interazioni che si originano fra il soluto e la membrana stessa, dando così luogo a specifici fenomeni di adsorbimento, i quali vanno modificano le caratteristiche superficiali del materiale. Anche la presenza di altri soluti è un fattore importante da tenere in considerazione, poiché si possono verificare interazioni sia fra i diversi soluti, sia fra uno specifico soluto e il materiale costituente la membrana, in modo da ottenere poi ritenzioni diverse rispetto al caso in cui gli stessi soluti siano alimentati singolarmente. Nel caso invece di soluzioni acquose contenenti elettroliti, le caratteristiche dell'alimentazione che maggiormente influenzano la reiezione sono la concentrazione di sale e il pH della soluzione di alimentazione, unitamente al tipo di elettrolita presente. Ad esempio nel caso di soluzioni elettrolitiche contenenti sali singoli e simmetrici, come NaCl e KCl, la reiezione misurata con membrane polimeriche, a valori di pH mantenuti costanti, diminuisce all'aumentare della concentrazione di sale, mentre è caratterizzata dalla presenza di un punto di minimo all'aumentare del pH di alimentazione; nel caso invece di elettroliti non simmetrici le interazioni chimiche che si originano fra sale e membrana possono assumere notevole rilevanza, al punto da poter provocare andamenti opposti rispetto a quelli osservati con elettroliti simmetrici.

L'analisi dettagliata sull'influenza che le caratteristiche dell'alimentazione e alcune le altre variabili operative esercitano sulle prestazioni delle membrane da nanofiltrazione, nel caso di separazione di soluzioni elettrolitiche, verrà effettuata nel seguito della tesi.

1.7 CARICA DI MEMBRANA

1.7.1 GENERALITA'

I meccanismi di separazione di una membrana da nanofiltrazione sono principalmente legati ad effetti di natura sterica ed elettrostatica; nel caso di soluzioni acquose contenenti elettroliti il secondo tipo di effetto assume un ruolo fondamentale poiché una delle principali caratteristiche che influenzano le prestazioni della membrana, in particolare la sua efficienza di separazione, è rappresentata dalla carica che si origina sulla sua superficie e che è indotta da vari effetti concomitanti, quali il pH e la concentrazione di elettroliti della soluzione con cui è posta in contatto.

E' ormai noto che la maggior parte delle membrane da NF presentano un comportamento anfotero; nel caso di membrane polimeriche, ad esempio, la carica superficiale è negativa per alti valori di pH ed aumenta al diminuire del pH, fino a raggiungere valori positivi, in corrispondenza di pH molto bassi. Il cosiddetto punto isoelettrico (*Iso-Electric Point*, IEP), che rappresenta il pH della soluzione per il quale la membrana assume un valore di carica nulla, dipende dalla natura chimica del materiale delle membrane, dal tipo di elettrolita e in alcuni casi anche dalla sua concentrazione.

Una membrana da NF è tipicamente formata da gruppi funzionali idrofobici alternati a gruppi idrofilici (come ad esempio – COOH), le cui caratteristiche di acidità sono ovviamente differenti; i gruppi idrofilici possono dare luogo a dissociazioni e l'entità di tali dissociazione dipende fortemente dal pH della soluzione alimentata. Infatti quando una membrana viene immersa in una soluzione elettrolitica, su ogni interfaccia fra la superficie e la soluzione si originano svariati meccanismi che hanno come risultato il formarsi di una carica superficiale che deriva dalla concomitanza di vari effetti, i principali dei quali sono:

- dissociazione acido base dei gruppi funzionali idrofilici;
- adsorbimento competitivo di ioni sui gruppi idrofobici;
- site – binding del contro ione sui gruppi idrofilici carichi.

In altre parole i gruppi funzionali caratteristici della superficie della membrana danno luogo a dissociazioni acido/base, in virtù delle quali la superficie assume una certa carica, che chiamiamo “carica fissa”, positiva o negativa a seconda del valore di pH e del tipo e concentrazione di elettrolita nella soluzione di alimentazione. A questo punto si possono

verificare effetti di adsorbimento competitivo o di site – binding, dalla concomitanza dei quali ne risulta la carica finale della membrana.

In generale, in presenza di soluzioni elettrolitiche contenenti ioni monovalenti, a pH alcalini la carica superficiale è negativa ed aumenta (in valore assoluto) all'aumentare della concentrazione di elettrolita; l'andamento è invece opposto a pH bassi, per i quali la membrana assume valori di carica positivi. Nel caso in cui siano presenti elettroliti multivalenti, si osservano variazioni della carica di membrana e del punto isoelettrico; questo perché il valore ed il segno della carica sono il risultato macroscopico dell'adsorbimento di ioni sulla superficie dei pori, la quale possiede la cosiddetta carica fissa, diretta espressione della ionizzabilità dei gruppi funzionali presenti nel materiale del film attivo. Quindi nel caso di soluzioni acquose di NaCl, è opinione comune che lo ione cloruro, piuttosto che lo ione sodio, venga adsorbito sulla superficie della membrana, dal momento che gli anioni hanno un raggio dello ione idratato minore rispetto ai cationi. Nel caso invece di cationi bivalenti il fenomeno non può essere spiegato se non prendendo in considerazione un meccanismo di adsorbimento competitivo tra anioni e cationi, la cui entità aumenta all'aumentare della valenza dello ione.

Alla luce di queste considerazioni è chiaro capire perché la carica di membrana assuma una sostanziale influenza sulle prestazioni della membrana e per quali ragioni sia molto importante determinarla. Per valutare la carica possono essere utilizzati due diversi approcci: un approccio diretto, che si basa su misure di potenziale di membrana, potenziale elettrocinetico e titolazione, e uno indiretto, che invece si fonda sulla elaborazione dei dati sperimentali di flusso e reiezione.

1.7.2 METODI DIRETTI

apici $1m$ e $2m$ si riferiscono all'interfaccia soluzione – membrana, avendo indicato con 1 la soluzione a più alta concentrazione e con 2 la soluzione maggiormente diluita..

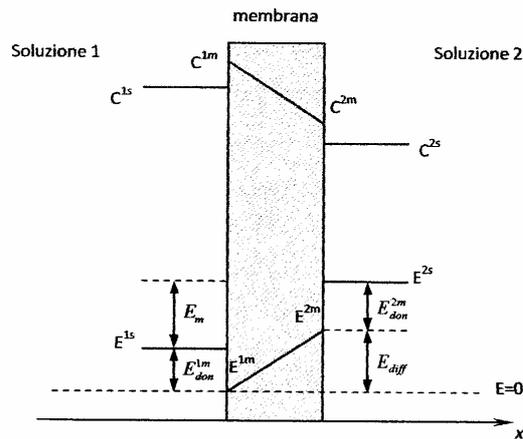


Fig. 1.5: rappresentazione schematica dei potenziali all'interfaccia soluzione – membrana.

Queste misure sono molto importanti perché rispecchiano le proprietà elettriche all'interno dei pori, tuttavia è difficile utilizzare i valori stimati con questo metodo per la carica di membrana dal momento che il potenziale non nasce in seguito ad una differenza di pressione ma a causa di un fissato gradiente di concentrazione.

Un altro metodo per la caratterizzazione della carica è la titolazione, che è molto usata per l'individuazione del numero dei gruppi funzionali acidi e basici presenti nello strato selettivo[5,6]. Questo metodo viene principalmente utilizzato per dimostrare il comportamento anfotero della membrana, ma fornisce solo un'indicazione sul numero totale di siti acidi e basici e non sul numero effettivo di gruppi che partecipano all'equilibrio, poiché questo dipende dalle reali condizioni operative.

Si ha infine un metodo di caratterizzazione basato su misure di potenziale elettrocinetico: tale è il metodo più largamente impiegato dagli studiosi, in quanto risulta efficace sia per comprendere gli effetti della soluzione sulla carica di membrana, sia per quantificare la carica stessa [5-9]. Consiste in una misura del potenziale elettrocinetico, o ζ - potential, che è il potenziale che si origina sul piano di taglio (shear plane) quando una soluzione elettrolitica fluisce a ridosso di una superficie carica; secondo la teoria del doppio strato elettrico in questa situazione si formano due strati, uno strato compatto, nel quale sono presenti gli ioni adsorbiti disposti lungo il piano di Stern, ed uno strato diffuso, in cui gli ioni hanno maggiore mobilità e la loro distribuzione risente delle forze elettrostatiche generate dagli ioni immobili sul piano di Stern. All'interno dello strato diffuso è posizionato il piano di taglio che è un piano immaginario che separa le cariche mobili da quelle più fisse, legate cioè elettrostaticamente al piano di Stern; la sua posizione è di difficile determinazione poiché è soggetta a spostamenti sotto l'azione delle forze esterne.

Una rappresentazione del doppio strato elettrico appena descritto è riportata in figura 1.6 [7].

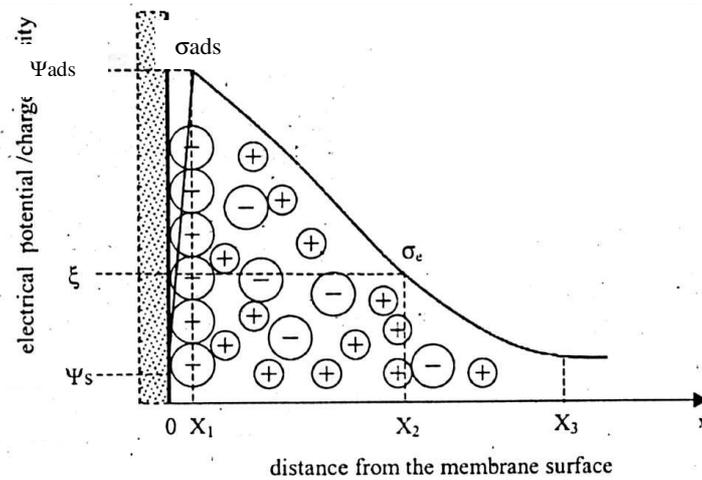


Figura 1.6: struttura del doppio strato elettrico ed andamento del potenziale in funzione della distanza dalla superficie carica.

In questo lavoro la carica che si origina sulla superficie della membrana è stata invece determinata attraverso il metodo indiretto, che si basa sull'elaborazione dei dati sperimentali, attraverso l'uso di un modello di partizione e trasporto, il *DSPM&DE*.

Tale modello è stato applicato al caso di membrane polimeriche e ceramiche e i risultati ottenuti possono essere posti a confronto con gli andamenti di carica di membrana ottenuti da misure di tipo elettrocinetico e reperibili in letteratura.

1.7.3 METODI INDIRETTI: IL MODELLO DSPM&DE

Il modello *DSPM&DE* (Donnan Steric Pore Model and Dielectric Exclusion) è un'estensione del modello DSPM sviluppato da Bowen e Mukhtar [2,3] per la previsione delle prestazioni di membrane da nanofiltrazione nella separazione di soluzioni acquose di elettroliti e/o soluti neutri. L'estensione consiste nell'introduzione dei fenomeni di esclusione dielettrica (DE), che diventano rilevanti quando soluzioni acquose sono in contatto con mezzi a costante dielettrica differente [4]. Tali fenomeni vengono considerati come meccanismi di partizione alle interfacce membrana/soluzioni esterne da aggiungere agli effetti di natura sterica e all'equilibrio di Donnan, che vedremo in dettaglio nel seguito.

Si tratta di un modello di tipo previsionale, in cui la membrana viene considerata uno strato poroso caricato elettricamente e completamente identificato da tre parametri "aggiustabili":

il raggio dei pori (r_p), lo spessore effettivo di membrana (δ), che tiene conto della porosità della matrice e della tortuosità del “cammino”, e la densità volumetrica di carica (X); tali parametri dipendendo dalle proprietà della membrana e possono essere determinati attraverso l’elaborazione dei dati sperimentali.

Per lo sviluppo delle equazioni si fa riferimento alla notazione riportata in figura 1.7. In particolare, posta x la coordinata assiale nella direzione del moto, i valori delle grandezze alle interfacce sono indicati come:

- 0^- e 0^+ indicano, rispettivamente, le posizioni all’esterno e all’interno della membrana rispetto all’interfaccia con la soluzione di alimentazione;
- δ^- e δ^+ indicano, rispettivamente, le posizioni all’interno e all’esterno della membrana rispetto all’interfaccia con la soluzione di permeato;
- $c_i(0^-)$ è la concentrazione del soluto i -esimo nell’alimentazione;
- $c_i(\delta^+)$ è la concentrazione del soluto i -esimo nel permeato;
- $\Delta\Psi_0$ e $\Delta\Psi_\delta$ sono i potenziali di Donnan, nella forma adimensionale, rispettivamente all’interfaccia alimentazione-membrana e membrana-permeato;
- $c_i(x)$ e $\Psi(x)$ rappresentano rispettivamente le distribuzioni della concentrazione del soluto i -esimo e del potenziale elettrostatico nei pori, nella direzione x del moto.

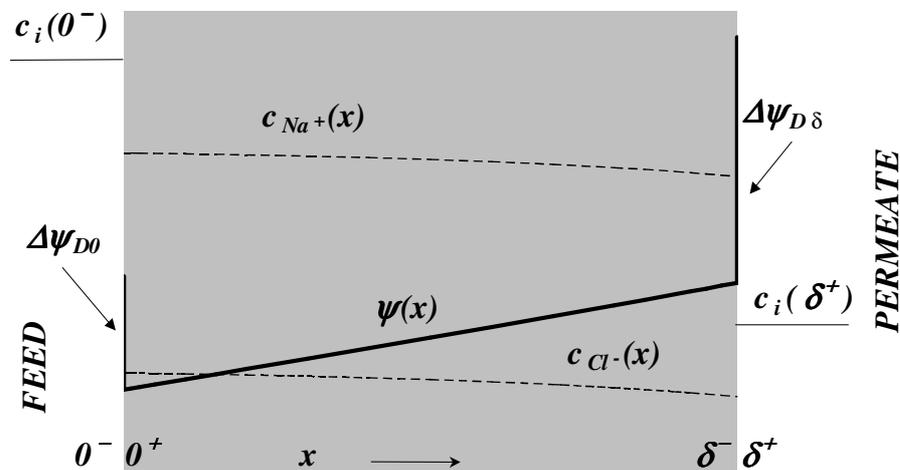


Figura 1.7: sistema di coordinate per il modello di trasporto per NF: potenziale elettrico e profilo di concentrazione fanno riferimento ad una soluzione acquosa di NaCl.

Con riferimento a questo schema, il modello DSPM&DE si propone di descrivere il trasporto di materia attraverso la membrana, la ripartizione della generica specie i tra l’interno e l’esterno della membrana sia all’interfaccia alimentazione-membrana ($x = 0$) sia all’interfaccia membrana-permeato ($x = \delta$) e l’andamento del potenziale $\Psi(x)$ all’interno della membrana.

Il trasporto degli ioni attraverso la membrana viene descritto dall'equazione di Nernst-Planck, che tiene in considerazione il flusso convettivo, il flusso diffusivo e, per gli ioni, anche il flusso "elettromigratorio" attraverso la membrana. Per ciascuno di questi tre tipi di trasporto, il flusso risulta essere proporzionale alla relativa forza motrice (rispettivamente differenza di pressione, gradiente di concentrazione e gradiente di potenziale elettrostatico); l'equazione estesa di Nernst-Planck si presenta nella seguente forma:

$$j_i = J_V C_i - D_i \frac{dC_i}{dx} - D_i C_i \frac{d \ln(\gamma_i)}{dx} - C_i D_i z_i \frac{F}{RT} \frac{d\Psi}{dx} \quad (1.6)$$

in cui j_i è il flusso molare della specie i , J_V è il flusso di volume attraverso la membrana, D_i è la diffusività della specie i , γ_i è il suo coefficiente di attività, z_i è la valenza e F è la costante di Faraday. Con riferimento al sistema di coordinate riportate in fig. 1.7, considerando il moto delle specie unidirezionale all'interno della membrana e le soluzioni acquose assimilabili a soluzioni ideali ed introducendo i fattori di ostacolo alla convezione e alla diffusione, si giunge all'equazione estesa e modificata di Nernst-Planck:

$$j_i = J_V K_{ic} C_i - D_{ip} \frac{dC_i}{dx} - C_i D_{ip} z_i \frac{F}{RT} \frac{d\Psi}{dx} \quad (1.7)$$

dove

$$D_{ip} = K_{id} \cdot D_{i\infty} \quad (1.8)$$

e $D_{i\infty}$ rappresenta la diffusività dell' i -esimo componente in una miscela a diluizione infinita.

Il sistema di equazioni rappresentante il modello nella sua versione completa (versione differenziale) è riportato in tabella 1.2. I termini convettivi e diffusivi vengono corretti con opportuni fattori di ostacolo, K_{ic} e K_{id} ; il primo è un fattore di trascinamento che tiene conto degli effetti delle pareti del poro sul moto della specie, il secondo invece rappresenta gli effetti del poro sul coefficiente di diffusione soluto-solvente che diminuiscono il valore a diluizione infinita, $D_{i\infty}$, caratteristico della soluzione di bulk. Quando si trattano specie cariche nelle espressioni dei coefficienti di ripartizione degli ioni, rappresentati dalle equazioni (1.12.1) e (1.12.2), compaiono chiaramente i tre meccanismi di separazione: l'impedimento sterico, ϕ , l'equilibrio di Donnan, $\Delta\psi_D$ e l'esclusione dielettrica, ΔW , che viene definita attraverso le relazioni (1.18).

Gradienti di concentrazione e potenziale elettrico attraverso la membrana:

$$\frac{dc_i}{dx} = \frac{J_v}{D_{ip}} [K_{ic} c_i - c_i(\delta^+)] - \frac{z_i c_i F}{RT} \frac{d\Psi}{dx} \quad (1.9)$$

$$\frac{d\Psi}{dx} = \frac{\sum_{i=1}^n z_i \frac{J_v}{D_{ip}} [K_{ic} c_i - c_i(\delta^+)]}{\frac{F}{RT} \sum_{i=1}^n z_i^2 c_i} \quad (1.10)$$

Separazione all'interfaccia membrana/soluzioni acquose esterne:

$$\frac{c_i(0^+)}{c_i(0^-)} = \phi_i \exp(-z_i \Delta \psi_{D0}) \exp(-z_i^2 \Delta W_0) \quad (1.11.1)$$

$$\frac{c_i(\delta^-)}{c_i(\delta^+)} = \phi_i \exp(-z_i \Delta \psi_{D\delta}) \exp(-z_i^2 \Delta W_\delta) \quad (1.11.2)$$

Condizione di elettroneutralità:

$$\sum_{i=1}^n z_i c_i(\delta^+) = 0 \quad (1.12.1)$$

$$\sum_{i=1}^n z_i c_i + X = 0 \quad (1.12.2)$$

in cui

$$j_i = J_v c_i(\delta^+) \quad (1.13)$$

$$D_{ip} = K_{id} D_{i\infty} \quad (1.14)$$

Partizione sterica:

$$\phi_i = (1 - \lambda_i)^2 \quad \lambda_i = \frac{r_i}{r_p} \quad (1.15)$$

Fattori di ostacolo

$0 < \lambda_i \leq 0.8$:

$$K_{ic} = 1.0 + 0.054\lambda_i - 0.988\lambda_i^2 + 0.441\lambda_i^3 \quad (1.16.1)$$

$$K_{id} = 1.0 - 2.30\lambda_i + 1.154\lambda_i^2 + 0.224\lambda_i^3 \quad (1.16.2)$$

$0.8 < \lambda_i \leq 1$:

$$K_{ic} = -6.830 + 19.348\lambda_i - 12.518\lambda_i^2 \quad (1.16.3)$$

$$K_{id} = -0.105 + 0.318\lambda_i - 0.213\lambda_i^2 \quad (1.16.4)$$

Tab. 1.2: equazioni alla base del modello DSPM&DE "differenziale".

L'impedimento sterico valuta l'effetto setaccio dovuto alla natura porosa della membrana e costituisce, con buona approssimazione, l'unico meccanismo di separazione per specie neutre. L'equilibrio di Donnan risulta importante, per membrane dotate di carica fissa non nulla, nella separazione di specie ioniche, in quanto la loro diversa distribuzione all'interfaccia membrana/fase esterna determina un potenziale (noto come "potenziale di Donnan") in grado di promuovere la concentrazione in membrana dei contro-ioni e sfavorire la concentrazione dei co-ioni. L'esclusione dielettrica è infine un fenomeno di partizione ionica che nasce qualora mezzi con proprietà dielettriche diverse vengano posti a contatto; nel caso specifico in esame, una soluzione acquosa diluita si trova in contatto col materiale che costituisce la membrana, o meglio, la soluzione scorre nei pori della membrana. Dal momento che la costante dielettrica della soluzione acquosa è significativamente maggiore di quella del materiale costituente la membrana, interazioni di natura elettrostatica vengono a verificarsi tra gli ioni della soluzione e le cariche di polarizzazione indotte dagli ioni stessi sulla superficie che separa i due mezzi dielettrici. In generale nella nanofiltrazione, le cariche di polarizzazione indotte hanno lo stesso segno degli ioni presenti in soluzione, di conseguenza vi è sempre un'interazione repulsiva per ogni specie ionica, indipendentemente dal proprio segno. La repulsione elettrostatica esercitata dalle cariche di polarizzazione causa l'esclusione degli ioni dalla membrana e viene descritta attraverso l'energia di solvatazione d'eccesso, definita come segue:

$$\Delta W_0 = r_B \left\{ \kappa(0^-) - \kappa(0^+) - \frac{1}{r_p} \ln \left[1 - \gamma \exp(-2r_p \kappa(0^+)) \right] \right\} \quad (1.17.1)$$

$$\Delta W_\delta = r_B \left\{ \kappa(\delta^+) - \kappa(\delta^-) - \frac{1}{r_p} \ln \left[1 - \gamma \exp(-2r_p \kappa(\delta^-)) \right] \right\} \quad (1.17.2)$$

dove:

$$r_B = \frac{F^2}{8\pi\epsilon_p RT N_A} \quad \gamma = \frac{1 - \epsilon_M/\epsilon_p}{1 + \epsilon_M/\epsilon_p} \quad \kappa^{-1}(0^-) = \frac{1}{F} \sqrt{\frac{\epsilon_s RT}{2I(0^-)}} \quad \kappa^{-1}(0^+) = \frac{1}{F} \sqrt{\frac{\epsilon_p RT}{2I(0^+)}} \quad (1.17.3)$$

$$I(0^-) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n z_i^2 c_i(0^-)$$

in cui $\kappa^{-1}(\delta^+)$, $\kappa^{-1}(\delta^-)$ sono le cosiddette lunghezze di Debye calcolate all'interfaccia corrispondente. Si fa qui riferimento alla teoria di Debye-Huckel, secondo cui in una soluzione elettrolitica ogni ione è circondato da una distribuzione di ioni di segno opposto piuttosto che da ioni dello stesso segno, originando così la cosiddetta atmosfera ionica, che riduce il potenziale dello ione centrale. Quindi la lunghezza di Debye rappresenta la distanza dallo ione centrale alla

quale è massima la carica contenuta nel guscio sferico. Date poi le dimensioni dei pori delle membrane da nanofiltrazione, la soluzione elettrolitica si trova confinata in spazi molto piccoli ed è opinione di molti autori che ci siano alterazioni delle proprietà dielettriche dei fluidi, rispetto al caso in cui non siano confinati. Questo potrebbe far sì che la costante dielettrica all'interno dei pori non coincida con il valore che essa assume all'esterno del poro. Pertanto quando le dimensioni dei pori sono comparabili con la "lunghezza di correlazione" del solvente (per l'acqua si assume una "lunghezza di correlazione" di circa 0.7 nm) si dovrà tenere conto dell'insorgere all'interfaccia membrana soluzione di un secondo termine di energia d'eccesso di solvatazione, che implica un nuovo meccanismo di esclusione. Per l'espressione di tale energia di solvatazione si utilizza la teoria di Born, nel merito della quale non entriamo perché in questo lavoro è stata considerata solo l'esclusione dielettrica dovuta all'effetto delle cariche immagine, trascurando invece l'effetto di confinamento dato che per le membrane ceramiche il raggio medio del poro è decisamente maggiore della lunghezza di correlazione del solvente, mentre per le membrane polimeriche la determinazione della carica è stata fatta in un periodo in cui si riteneva che l'effetto di sconfinamento non avesse grossa influenza.

La differenza fra la costante dielettrica della soluzione acquosa all'interno dei pori (ϵ_p) ed il corrispondente valore del materiale della membrana (ϵ_M) viene quindi assunta dominante rispetto alla differenza fra le proprietà dielettriche del solvente all'interno dei pori e nella soluzione di alimentazione (ϵ_S); perciò le proprietà della soluzione all'interno dei pori vengono considerate uguali a quelle della soluzione d'alimentazione, cioè $\epsilon_p = \epsilon_S$; infine ϵ_S è assunto pressoché coincidente con il valore dell'acqua pura a temperatura ambiente, mentre nel caso di membrane polimeriche per ϵ_M viene considerato il tipico valore caratteristico di matrici polimeriche e tale da fornire:

$$\frac{\epsilon_S}{\epsilon_M} = \frac{80}{3} \quad (1.19)$$

nel caso invece di membrane ceramiche la costante dielettrica della membrana è stata fissata in modo da rispettare l'uguaglianza (1.20):

$$\frac{\epsilon_S}{\epsilon_M} = \frac{80}{10} \quad (1.20)$$

Il modello DSPM&DE è, quindi, composto da un set di equazioni differenziali del primo ordine che può essere risolto per valutare i flussi e il profilo di concentrazione delle specie attraverso la membrana, una volta noti i parametri della stessa. Allo stesso modo, si può

determinare il profilo del potenziale elettrico attraverso la membrana, così come i potenziali di Donnan alle interfacce del sistema.

1.7.3.1 Versione semplificata

E' possibile ottenere una soluzione del sistema di equazioni di tabella 1.2 adottando delle ipotesi semplificative. Tali ipotesi sono:

- 1) soluzione acquosa di un sale simmetrico e completamente dissociato; se con il pedice 1 si indica il catione e con il 2 l'anione allora è

$$z_1 = |z_2| = z$$

$$c_1(0^-) = c_2(0^-) = c(0^-)$$

- 2) completa esclusione del co - ione. Nel caso di membrana carica negativamente ciò consente di ritenere che la concentrazione dell'anione in membrana sia trascurabile rispetto a quella del catione

$$z_1 \cdot c_1 \gg |z_2| \cdot c_2$$

Quindi dalla condizione di elettroneutralità in membrana si ottiene:

$$z_1 c_1 + z_2 c_2 = -X$$

$$z_1 c_1 \gg |z_2| c_2 \Rightarrow z_1 c_1 \cong -X$$

L'equazione (1.10), esplicitata per ogni specie ionica in soluzione, unita alla condizione di assenza di corrente, si semplifica come segue:

$$j_1 = -D_{eff} \frac{dc_1}{dx} + j_{1conv} J_V \quad (1.21)$$

$$j_2 = -D_{eff} \frac{dc_2}{dx} + j_{2conv} J_V \quad (1.22)$$

in cui:

$$\frac{1}{D_{eff}} = \frac{\frac{z_1^2 c_1}{D_{2p}} + \frac{z_2^2 c_2}{D_{1p}}}{\sum_i z_i^2 c_i} \cong \frac{1}{D_{2p}} \Rightarrow D_{eff} \cong D_{2p} \quad (1.23)$$

$$j_{iconv} = K_{ieff} c_i \quad (1.24)$$

con:

$$K_{1eff} = z_2 c_2 \frac{\frac{K_{1c}}{z_1 D_{1p}} - \frac{K_{2c}}{z_2 D_{2p}}}{\frac{z_1 c_1}{z_2 D_{2p}} + \frac{z_2 c_2}{z_1 D_{1p}}} \rightarrow 0 \quad (1.25)$$

$$K_{2eff} = z_1 c_1 \frac{\frac{K_{2c}}{z_2 D_{2p}} - \frac{K_{1c}}{z_1 D_{1p}}}{\frac{z_2 c_2}{z_1 D_{1p}} + \frac{z_1 c_1}{z_2 D_{2p}}} \cong \frac{\frac{K_{2c}}{z_2 D_{2p}} - \frac{K_{1c}}{z_1 D_{1p}}}{\frac{1}{z_2 D_{2p}}} = K_{2c} - K_{1c} \frac{z_2 D_{2p}}{z_1 D_{1p}} \quad (1.26)$$

Le espressioni dei flussi risultano dunque indipendenti dalla densità di carica volumetrica X . Le relazioni che si ottengono sono riportate di seguito:

- Concentrazioni a $x = 0^+$:

$$c_1(0^+) = \frac{\sqrt{X^2 + 4\phi_1\phi_2 z^2 c^2(0^-) G_0^2} - X}{2z} \quad (1.27)$$

$$c_2(0^+) = \frac{\sqrt{X^2 + 4\phi_1\phi_2 z^2 c^2(0^-) G_0^2} + X}{2z} \quad (1.28)$$

- Concentrazioni a $x = \delta^-$:

$$c_1(\delta^-) = c_1(0^+) + \frac{z_2}{z_1} \cdot \left[c_2(0^+) - \frac{c_2(\delta^+)}{K_{2eff}} \right] \cdot \left[1 - \exp\left(\frac{K_{2eff} J_v \delta}{D_{2p}}\right) \right] \quad (1.29)$$

$$c_2(\delta^-) = \frac{c_2(\delta^+)}{K_{2eff}} + \left[c_2(0^+) - \frac{c_2(\delta^+)}{K_{2eff}} \right] \cdot \exp\left(\frac{K_{2eff} J_v \delta}{D_{2p}}\right) \quad (1.30)$$

- Concentrazione del permeato:

$$c_1(\delta^+) = c_2(\delta^+) = c(\delta^+) = \sqrt{\frac{c_1(\delta^-) \cdot c_2(\delta^-)}{\phi_1 \phi_2 G_s^2}} \quad (1.31)$$

- Reiezione (poiché il sale è simmetrico, $R_1 = R_2 = R$):

$$R = 1 - \frac{c(\delta^+)}{c(0^-)} = 1 - \frac{K_{2eff}}{2} \cdot \left(r_0 + \frac{1-\Lambda}{G-1} \right) \cdot \left(\sqrt{\frac{X^2}{z^2 c^2(0^-)} + 4\phi_1\phi_2 G_0^2} - \frac{X}{zc(0^-)} \right) \quad (1.32)$$

dove:

$$r_0 = \frac{c_2(0^+)}{c_1(0^+)} \quad (1.33)$$

$$\Lambda = \frac{\frac{\bar{K}}{G-1} \cdot \left(r_0 + \frac{1}{G-1} \right) + \frac{r_0 - 1}{2} - \sqrt{\frac{(r_0 - 1)^2}{4} + \bar{K} \cdot r_0 \cdot \left(r_0 + \frac{1}{G-1} \right) \cdot \left(1 + \frac{1}{G-1} \right)}}{\frac{\bar{K}}{(G-1)^2} - 1} \quad (1.34)$$

$$\bar{K} = K_{2eff}^2 \phi_1 \phi_2 G_\delta^2$$

$$G = \exp\left(\frac{K_{2eff} J_v}{D_{2p}} \delta\right) \quad (1.35)$$

$$G_0 = \exp(-z\Delta W_0) \quad (1.36)$$

$$G_\delta = \exp(-z\Delta W_\delta) \quad (1.37)$$

Per il calcolo di ΔW_0 e ΔW_δ si rimanda alle equazioni (1.17.1) e (1.17.2).

1.7.3.2 Versione integrale

Le relazioni alla base del modello DSPM&DE riportate in tabella 1.2 costituiscono un set di equazioni differenziali del primo ordine che possono essere risolte una volta noti i parametri di membrana. E' tuttavia veramente vantaggioso disporre di un modello semplificato per effettuare calcoli con maggiore rapidità e che non coinvolga procedure iterative troppo complesse. Come si può osservare dall'equazione (1.7), il flusso ionico molare, j_i , dipende da due gradienti: il gradiente di potenziale e il gradiente di concentrazione attraverso la membrana. La possibilità di poter linearizzare uno o entrambi i gradienti, agevolerebbe notevolmente il calcolo del flusso ionico molare e la concentrazione dello ione nel permeato, c_i ; quindi, di conseguenza, il calcolo della reiezione.

L'ipotesi semplificativa alla base del modello "integrale" è fondata sul considerare il gradiente del potenziale elettrostatico costante lungo lo spessore della membrana:

$$\frac{d\Psi}{dx} = \frac{\Delta\Psi}{\delta} \quad (1.38)$$

Sostituendo la (1.38) nella (1.9), si ottengono delle equazioni che possono essere facilmente integrate tra 0 e x lungo lo spessore della membrana con la condizione iniziale $x=0$, $c_i = c_i(0^+)$. Si ottengono così i profili di concentrazione $c_i(x)$ per ogni specie i-esima:

$$\frac{c_i(x) - \frac{j_i \cdot \delta}{k_i \cdot D_{ip}}}{c_i(0^+) - \frac{j_i \cdot \delta}{k_i \cdot D_{ip}}} = \exp\left(k_i \cdot \frac{x}{\delta}\right) \quad (1.39)$$

in cui il coefficiente k_i è:

$$k_i = \frac{K_{ic} \cdot \delta}{D_{ip}} J_v - z_i \frac{F \delta \Psi}{RT \delta} \quad (1.40)$$

e il flusso di materia del componente i-esimo j_i si può esprimere:

$$j_i = c_i(\delta^+) J_v \quad (1.41)$$

In particolare, sostituendo $x = \delta$ nella (1.39), si ottengono le concentrazioni $c_i(\delta^-)$:

$$c_i(\delta^-) = \frac{j_i \cdot \delta}{k_i D_{ip}} + \left[c_i(0^+) - \frac{j_i \cdot \delta}{k_i D_{ip}} \right] \cdot \exp(k_i) \quad (1.42)$$

Infine è possibile calcolare il potenziale intramembrana sostituendo nell'equazione (1.10) la semplificazione (1.38) e $c_i = c_i(0^+)$:

$$\frac{F}{R \cdot T} \frac{\Delta \Psi}{\delta} = \frac{\sum_i z_i \frac{J_v}{D_{ip}} [K_{ic} c_i(0^+) - c_i(\delta^+)]}{\sum_i z_i^2 c_i(0^+)} \quad (1.43)$$

A queste equazioni vanno aggiunte le condizioni al contorno, ovvero i coefficienti di ripartizione all'interfacce (1.11.1), (1.11.2) e le condizioni di elettroneutralità (1.12.1), (1.12.2) che rimangono inalterati rispetto al modello differenziale.

Il modello integrale risulta quindi un sistema di equazioni algebriche perciò la sua risoluzione è molto più semplice. Il set di equazioni completo è riportato in tabella 1.3.

Gradienti di concentrazione e potenziale elettrico attraverso la membrana:

$$\frac{c_i(x) - \frac{j_i \cdot \delta}{k_i \cdot D_{ip}}}{c_i(0^+) - \frac{j_i \cdot \delta}{k_i \cdot D_{ip}}} = \exp\left(k_i \cdot \frac{x}{\delta}\right) \quad \text{in cui } k_i = \frac{K_{ic} \cdot \delta}{D_{ip}} J_V - z_i \frac{F \delta \Psi}{RT \delta} \quad (1.38)$$

$$\frac{\Delta \Psi}{\delta} = \frac{\sum_{i=1}^n z_i \frac{J_V}{D_{ip}} [K_{ic} c_i - c_i(\delta^+)]}{\frac{F}{RT} \sum_{i=1}^n z_i^2 c_i} \quad (1.42)$$

Separazione all'interfaccia membrane/soluzioni acquose esterne:

$$\frac{c_i(0^+)}{c_i(0^-)} = \phi_i \exp(-z_i \Delta \psi_{D0}) \exp(-z_i^2 \Delta W_0) \quad (1.11.1)$$

$$\frac{c_i(\delta^-)}{c_i(\delta^+)} = \phi_i \exp(-z_i \Delta \psi_{D\delta}) \exp(-z_i^2 \Delta W_\delta) \quad (1.11.2)$$

Trasporto di materia attraverso l'alimentazione:

$$\frac{J_V}{k_L} = \ln \frac{c_S(0^-) - c_S(\delta^+)}{c_S^{fb} - c_S(\delta^+)} \quad (1.44)$$

Flusso totale di volume:

$$J_V = L_p (\Delta P - \Delta \pi) \quad (1.45)$$

$$\text{in cui } \Delta \pi = \pi(c_S(0^-)) - \pi(c_S(\delta^+)) \quad (1.46)$$

Condizioni di elettroneutralità:

$$\sum_{i=1}^n z_i c_i(\delta^+) = 0 \quad (1.12.1)$$

$$\sum_{i=1}^n z_i c_i + X = 0 \quad (1.12.2)$$

in cui

$$j_i = J_V c_i(\delta^+) \quad (1.13)$$

$$D_{ip} = K_{id} D_{i\infty} \quad (1.14)$$

Partizione sterica:

$$\phi_i = (1 - \lambda_i)^2 \quad \lambda_i = \frac{r_i}{r_p} \quad (1.15)$$

Fattori di ostacolo:

$0 < \lambda_i \leq 0.8$:

$$K_{ic} = 1.0 + 0.054\lambda_i - 0.988\lambda_i^2 + 0.441\lambda_i^3 \quad (1.16.1)$$

$$K_{id} = 1.0 - 2.30\lambda_i + 1.154\lambda_i^2 + 0.224\lambda_i^3 \quad (1.16.2)$$

$0.8 < \lambda_i \leq 1$:

$$K_{ic} = -6.830 + 19.348\lambda_i - 12.518\lambda_i^2 \quad (1.16.3)$$

$$K_{id} = -0.105 + 0.318\lambda_i - 0.213\lambda_i^2 \quad (1.16.4)$$

Tab. 1.3: equazioni alla base del modello DSPM&DE "integrale".

Per il calcolo di ΔW_0 e ΔW_δ si rimanda alle equazioni (1.17.1) e (1.17.2).

Le equazioni (1.44) – (1.46) consentono di tenere in considerazione l'effetto del fenomeno di polarizzazione di concentrazione sui flussi di volume. L'equazione (1.44) infatti rappresenta la teoria del film [1] e mette in correlazione la concentrazione del sale all'interfaccia alimentazione/membrana, $c_s(0^-)$, con la concentrazione di sale nel seno dell'alimentazione, c_s^{fb} , attraverso il coefficiente di trasporto di materia in fase liquida, k_L . Quindi, nel caso in cui siano noti i parametri della membrana (r_p , δ , X e L_p) e il coefficiente di trasporto di materia, il set di equazioni di tabella 1.3 può essere utilizzato a scopo predittivo per calcolare le concentrazioni interfacciali e le concentrazioni di permeato di ogni specie ionica presente in soluzione e il flusso di volume corrispondente a fissate condizioni operative, in termini di concentrazione di sale in alimentazione, pressione applicata e temperatura. In alternativa, il set di equazioni può essere utilizzato per calcolare i parametri aggiustabili della membrana attraverso una procedura di fitting dei dati sperimentali di reiezione.

1.8 CONCLUSIONI

In questo capitolo, dopo un discorso introduttivo sui processi a membrana e sulla loro evoluzione storica, è stato dipinto un quadro generale sulle variabili di processo, sui parametri operativi e sui fenomeni che si verificano nel caso della nanofiltrazione di soluzioni acquose contenenti elettroliti. Infine è stata fatta anche una descrizione del modello di trasporto utilizzato per la determinazione dei parametri di membrana ed in particolar modo per la determinazione della carica.

Tutte le informazioni fornite sono necessarie per una buona comprensione dei risultati che verranno esposti nei prossimi capitoli, i quali prendono in esame la “caratterizzazione in esercizio” di due diversi tipi di membrane, una ceramica ed una polimerica.

CAPITOLO 2

CARATTERIZZAZIONE DI MEMBRANE CERAMICHE

2.1 INTRODUZIONE E STATO DELL'ARTE

Nonostante la maggior parte delle membrane in commercio sia prodotta con polimeri organici, è cresciuto recentemente l'interesse verso membrane inorganiche composte di ossidi di vari metalli, tra cui alluminio, zirconio, titanio e silicio, in virtù soprattutto della loro elevata stabilità chimica. Infatti, a differenza delle più comuni membrane polimeriche, esse possono garantire una maggiore resistenza meccanica e permettono di lavorare in intervalli operativi, in termini di pH e di temperatura, più ampi; la loro maggiore resistenza a condizioni estreme ne rende più agevole ed efficace la pulizia e la rimozione del fouling, fattore che ne condiziona pesantemente le prestazioni. Di contro però, le membrane ceramiche hanno costi unitari molto superiori, a parità di caratteristiche di separazione e di area utile di filtrazione, e presentano un maggiore ingombro rispetto alle membrane polimeriche, la loro selettività, inoltre, non è ancora così elevata come per le membrane polimeriche, a causa principalmente della maggiore dimensione dei pori, che vincola il campo di separazione a composti con peso molecolare intorno ai 1000 Dalton.

I primi studi effettuati su questa tipologia di membrane riguardarono membrane in γ -allumina [10-12] e ne riportarono le tecniche di produzione e una caratterizzazione sperimentale volta a dimostrare che, in analogia con le membrane polimeriche, le condizioni operative, in termini di concentrazione di sale e pH della soluzione di alimentazione, giocavano un ruolo molto importante nella determinazione delle prestazioni della membrana. In seguito, con l'incremento di utilizzo della nanofiltrazione come tecnica di separazione in un'ampia gamma di applicazioni, che talvolta necessitano condizioni di funzionamento decisamente aggressive, risultarono preferibili membrane in ZrO_2 e TiO_2 , grazie alla loro maggiore stabilità chimica. Così la produzione di tali membrane fu oggetto di numerosi studi ma ad oggi una caratterizzazione dettagliata delle loro proprietà non è ancora stata fornita: Guizard et al. [13] e Vacassy et al. [14] riportarono la preparazione e la caratterizzazione di membrane da nanofiltrazione in ZrO_2 , fornirono cenni sui risultati sperimentali di misure di reiezione con soluzioni acquose di NaCl e Na_2SO_4 e dimostrarono che, a causa del comportamento anfotero del materiale costituente la

membrana, la reiezione degli ioni dipende fortemente dal pH della soluzione trattata; non approfondirono però le proprietà di carica della membrana. T. Van Gestel et al. [15] invece analizzarono più in dettaglio i meccanismi di separazione di una membrana in TiO_2 , soffermandosi particolarmente sull'influenza della carica di membrana sulla reiezione di un'ampia gamma di sali (NaCl , KCl , LiCl , Na_2SO_4 e CaCl_2). Dal punto di vista sperimentale ne risulta che in presenza di sali monovalenti la membrana presenta un tipico comportamento anfotero, con la presenza di un punto isoelettrico per valori di pH nell'intorno di 6; di conseguenza la membrana è caratterizzata da valori minimi della reiezione per tali pH e da reiezioni abbastanza alte nel caso di pH acidi e basici. All'aumentare della concentrazione di sale in alimentazione, invece, la reiezione presenta il classico andamento decrescente, come mostrato in figura 2.1.

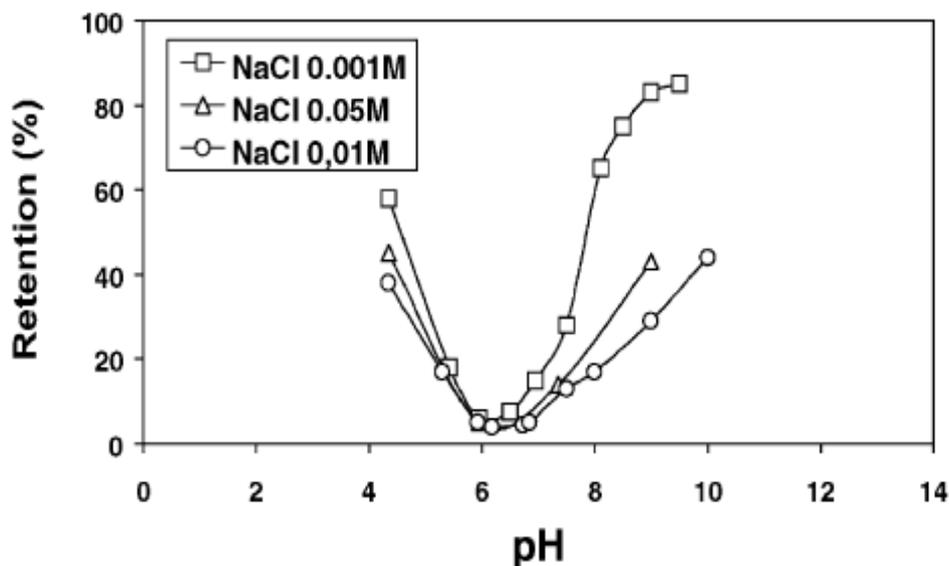


Fig.2.1: NF di soluzioni acquose. Reiezione in funzione del pH di alimentazione per soluzioni di NaCl [15]

D'altra parte nel caso di soluzioni contenenti sali divalenti le reiezioni dipendono ancora una volta dal pH di alimentazione, ma gli andamenti differiscono significativamente da quelli ottenuti con sali monovalenti e dipendono fortemente dal tipo di sale preso in considerazione, come vediamo chiaramente in figure 2.2 e 2.3.

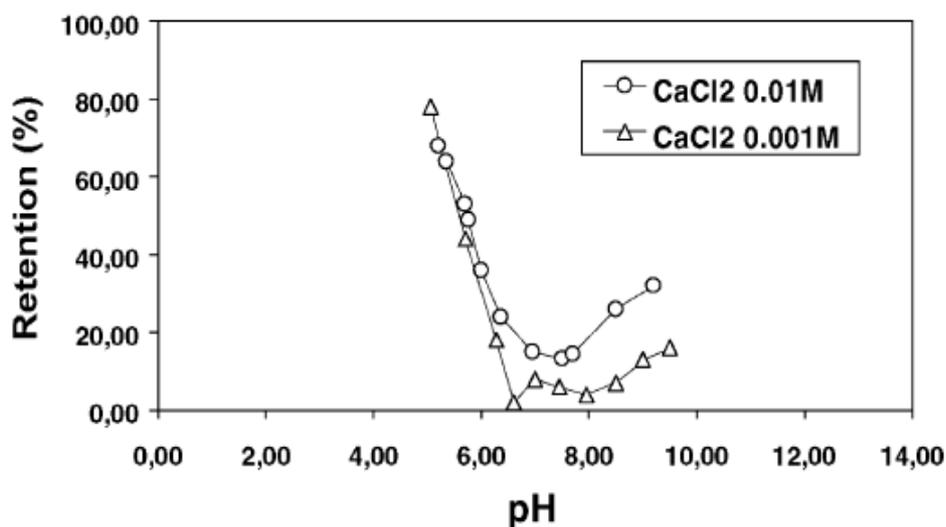


Fig. 2.2: NF di soluzioni acquose. Reiezione in funzione del pH di alimentazione per soluzioni di CaCl₂ [15]

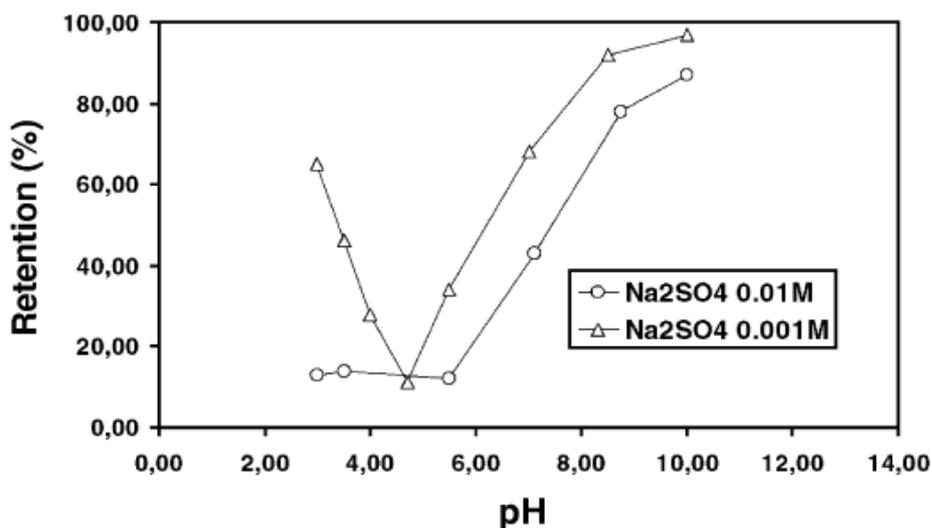


Fig. 2.3: NF di soluzioni acquose. Reiezione in funzione del pH di alimentazione per soluzioni di Na₂SO₄ [15]

Queste differenze comportamentali vennero poi giustificate dagli autori asserendo che gli ioni divalenti (Ca²⁺ e SO₄²⁻) vengono adsorbiti sui siti carichi presenti sulla superficie della membrana, modificandone la carica fissa e causando in questo modo, rispetto al caso semplice dei sali monovalenti, differenti meccanismi di attrazione e/o repulsione dei contro-ioni e co-ioni; il tutto venne poi confermato dalle rispettive misure di ζ – potential effettuate con le stesse soluzioni.

In questo lavoro l'attenzione verrà posta sulla caratterizzazione di una membrana in zirconia e titania, tipologia che si comporta in maniera analoga a quanto appena descritto, ma per la quale non sono presenti ancora informazioni completa, bensì solo qualche dato sperimentale.

Nel seguito del capitolo verranno descritte la metodologia generale di produzione delle membrane ceramiche e le caratteristiche specifiche delle membrane in esame, successivamente verrà presentata l'attività sperimentale svolta su di un campione tubolare di queste membrane, commercializzato dalla Tami Industries (Nyons, Francia) e verrà analizzato l'effetto specifico che diversi tipi di elettroliti (NaCl , Na_2SO_4 e CaCl_2), unitamente alle condizioni operative in esame, hanno sulle proprietà di permeazione e sull'efficienza di separazione della membrana. Seguirà un'elaborazione dei dati sperimentali volta alla quantificazione del fenomeno di polarizzazione della concentrazione, alla determinazione del regime di moto all'interno dei canali della membrana e al calcolo della densità di carica che si origina sulla superficie.

2.2 SINTESI E PRODUZIONE

Membrane ceramiche da nanofiltrazione con alte prestazioni (bassi valori di cut-off ed alti flussi di permeazione) possono essere ottenute solo con una configurazione multistrato asimmetrica, il che significa che le membrane sono composte da un supporto ceramico macroporoso (piano o tubolare), sul quale vengono depositati uno o più film sottili di una soluzione contenente la fase ceramica attiva. Lo sviluppo di questa struttura a più strati prevede la sintesi di un appropriato materiale di supporto, la formazione di strati intermedi mesoporosi e la sintesi di uno strato attivo superficiale microporoso, *toplayer*, con valori di cut-off inferiori a 1000 Da.

I costituenti principali di tali membrane sono generalmente ossidi metallici quali ossido di titanio, di alluminio, di silicio e di zirconio. Il processo di produzione (fig. 2.4) di questo tipo di membrane fa parte dei cosiddetti processi *sol-gel*, in cui avviene la conversione di una soluzione colloidale o polimerica (*sol*), depositata su un apposito supporto in fase gelatinosa, chiamata appunto *gel*. Successivamente si rimuovono i solventi e i componenti organici per essiccazione ed, eventualmente, si procede ad un trattamento di sinterizzazione ad elevata temperatura ($T \geq 400^\circ\text{C}$).

La forma chimica di partenza è in genere un alcossido, $M(\text{OR})_n$, con M , ad indicare il metallo di interesse (con valenza n), ed R , un gruppo organico. La formazione della fase *sol*, può seguire due differenti percorsi, come indicato in fig. 2.4. Seguendo la "via colloidale", nella quale i sali metallici o gli ossidi idratati dei composti di interesse vengono aggiunti ad un eccesso

di acqua, si ha la formazione di particelle, costituite da agglomerati gelatinosi di idrossidi metallici delle dimensioni variabili tra 5 e 15 nm. Mentre, nella “via polimerica”, l'idrolisi dell'ossido metallico avviene in un mezzo organico (generalmente un alcol) per aggiunta di una piccola quantità di acqua, che porta alla formazione di specie solubili intermedie, per le quali si innesca un processo di condensazione dei ponti ossigeno per formare delle strutture inorganiche polimeriche. I processi di idrolisi e policondensazione, qui descritti, vengono condotti tenendo sotto stretto controllo i fattori che influenzano le reazioni chimiche associate: quantità di acqua aggiunta, pH della soluzione, additivi che possono fungere da catalizzatori, in quanto dalla cinetica e dalla stabilità delle fasi disperse che si formano nel *sol* dipendono in buona parte le dimensioni delle particelle degli ossidi metallici. La scelta della “via colloidale” piuttosto che della “via polimerica” per la preparazione della fase *sol* dipende dall'ossido metallico considerato, anche se quest'ultima consente di ottenere, in generale, strati attivi più sottili e con dimensioni dei pori più ridotte.

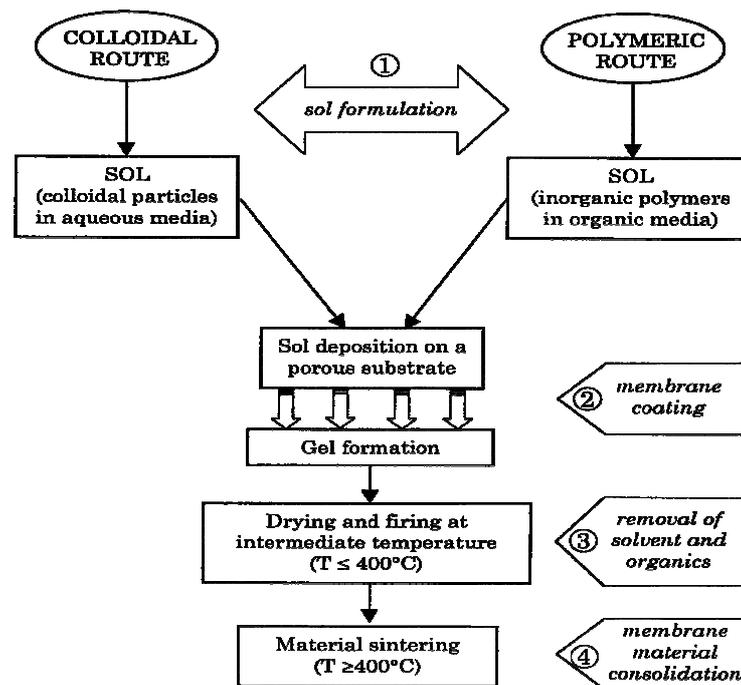


Figura 2.4: schema delle quattro fasi principali di sintesi delle membrane ceramiche con il processo *sol-gel*.

La fase successiva è quella di rivestimento, in cui si deposita la soluzione *sol* su di un supporto poroso secco per immersione o rivestimento: in tal modo, le forze capillari portano il mezzo disperdente all'interno delle porosità del supporto, lasciando sulla superficie uno strato concentrato di fase *sol*. Il passaggio alla fase *gel*, caratterizzata dalla formazione di agglomerati gelatinosi o da strutture fortemente ramificate, avviene o per parziale evaporazione del solvente,

o per un cambiamento della carica elettrica superficiale sulle particelle, che incentiva processi di aggregazione tra le stesse. Tale passaggio è accompagnato da un rapido incremento della viscosità della soluzione *sol* preparata per “via colloidale”, mentre nel caso sia stata impiegata la “via polimerica”, l’aumento della viscosità è più graduale. Una volta avvenuto il passaggio alla fase *gel*, si operano dei trattamenti volti a rimuovere il solvente e gli organici, ad una temperatura generalmente inferiore a 400°C. Infine, per consolidare lo strato poroso selettivo formatosi per essiccazione del gel, può essere necessario un trattamento termico a temperature superiori a 400°C. In tal caso, si osservano fenomeni di calcinazione/sinterizzazione, che promuovono il trasporto di materia e il conseguente accrescimento delle dimensioni delle particelle di materiale ceramico, a fronte di un notevole aumento delle proprietà meccaniche dello strato attivo. Questa fase risulta di cruciale importanza per le proprietà della membrana, come, ad esempio, le dimensioni medie dei pori. Nel caso di film ceramici di $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ad esempio, all’aumentare della temperatura di sinterizzazione, la porosità rimane sostanzialmente invariata, mentre aumentano significativamente le dimensioni dei pori; ciò determina una selettività decrescente in termini di cut-off (MWCO).

La procedura per la produzione di membrane ceramiche può venire ripetuta più volte, dando luogo a membrane multistrato, in cui ogni differente strato viene depositato su uno a porosità maggiore, e sintetizzato a partire da ossidi metallici diversi (o, eventualmente, da miscele di ossidi metallici), per raffinare le proprietà selettive della membrana stessa.

2.3 CARATTERISTICHE DELLA MEMBRANA IMPIEGATA

La membrana ceramica sulla quale sono state svolte le prove sperimentali di caratterizzazione viene prodotta dalla Tami Industries (Nyons, Francia) e distribuita in Italia dalla Sepra Srl. Si tratta di una membrana tubolare a tre canali (fig. 2.5), con diametro nominale esterno di 10 mm; la configurazione dei canali all'interno è detta "a trifoglio" ed ogni canale ha un diametro idraulico di 2.6 mm. L'alimentazione entra da un lato e lambisce tangenzialmente le pareti interne dei 3 canali, il retentato fuoriesce dal lato opposto all'ingresso, mentre il permeato attraversa lo skin e lo strato poroso e viene raccolto in un'intercapedine fra il modulo e la membrana, da cui fuoriesce attraverso appositi bocchelli.

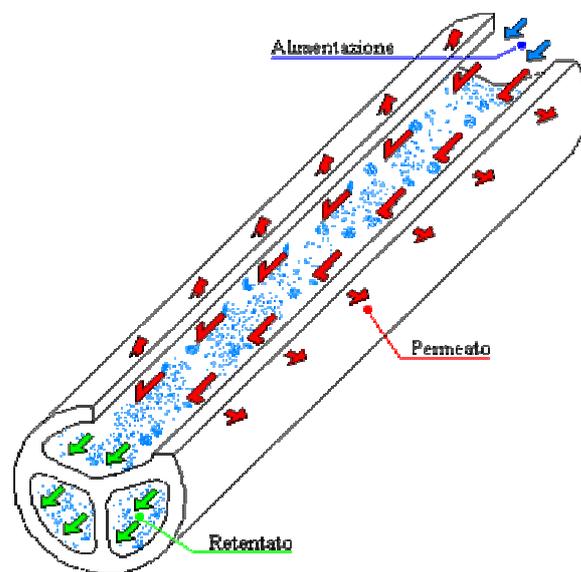


Fig. 2.5: schema della membrana. La sezione d'alimentazione è a trifoglio, il permeato attraversa radicalmente lo strato attivo, il retentato viene ricircolato.

La membrana presenta una tipica struttura asimmetrica multistrato con un supporto macroporoso costituito di $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, strati intermedi mesoporosi in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZrO_2 e TiO_2 e uno strato attivo microporoso in ZrO_2 e TiO_2 . Il supporto è tipicamente costituito di $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, in virtù della sua elevata stabilità chimica, ma poiché presenta pori di dimensioni relativamente grandi (circa 50 nm) diventa necessaria l'introduzione di strati intermedi mesoporosi, con la funzione di ridurre la struttura a grossi pori del materiale di supporto e coprire, attraverso più strati, i difetti e le irregolarità della superficie. Possono essere sviluppate differenti combinazioni di strati intermedi in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZrO_2 e TiO_2 , con lo scopo di combinare le diverse proprietà dei materiali e di ottenere degli strati di membrana con un elevato spessore, senza difetti e con una buona

stabilità chimica. Infine lo strato attivo è costituito da una miscela di ossidi di titanio e zirconio, con uno spessore dell'ordine di qualche micrometro e una dimensione dei pori di qualche nanometro. In fig. 2.6 è riportata l'immagine al microscopio SEM (Scanning Electron Microscopy) degli strati che compongono una membrana prodotta dalla Tami Industries e del tutto simile a quella utilizzata in questo lavoro.

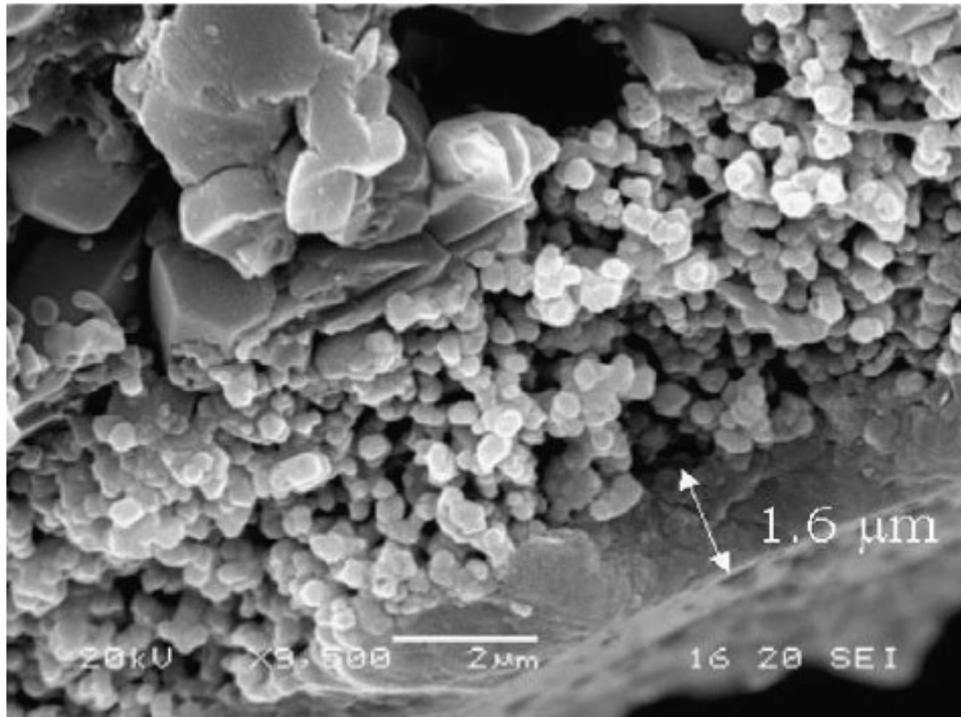


Fig. 2.6: immagine SEM della superficie di una membrana Ceram Inside [16]

In natura il diossido di titanio è presente in due forme: rutilo e anatase, entrambe caratterizzate da una struttura ottaedrica, in cui ogni atomo di titanio è circondato da sei atomi di ossigeno, ognuno dei quali è collegato con tre atomi di titanio; ne risulta quindi che in entrambe le configurazioni il titanio ha numero di coordinazione sei, mentre l'ossigeno tre. La differenza strutturale fra le due è che l'ottaedro dell'anatase è leggermente più distorto di quello della rutilo e tale distorsione è dovuta a diversi angoli e lunghezze di legame fra gli atomi di titanio e di ossigeno, come mostrato in fig. 2.7. La forma da preferire per gli strati attivi delle membrane è anatase, poiché presente un'elevata stabilità chimica ed una struttura tipicamente mesoporosa o microporosa, purtroppo però alla temperatura di circa 350°C avviene la trasformazione di fase da anatase a rutilo, dovuta alla coesione di piccole particelle di anatase con la formazione di più grandi grani di rutilo. Il problema è che una temperatura di calcinazione di almeno 450°C è necessaria per ottenere degli strati meccanicamente stabili, per cui questa trasformazione di fase, con conseguente aumento delle dimensioni dei pori, diventa inevitabile.

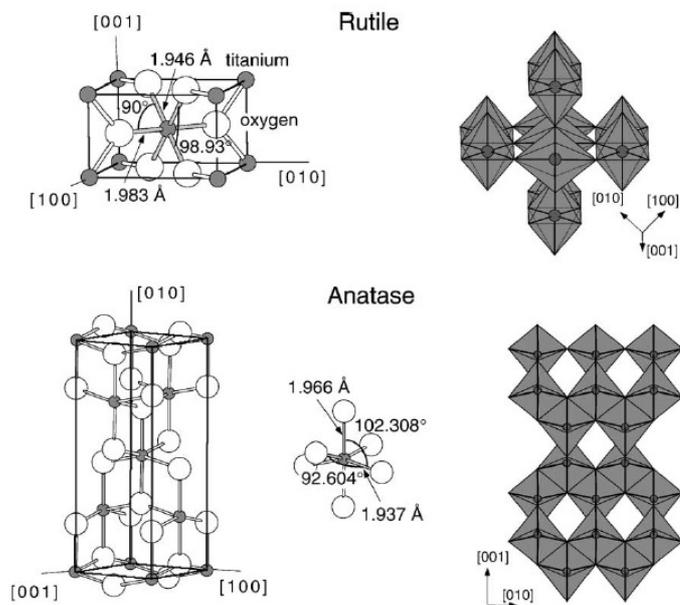


Fig. 2.7: struttura di bulk di rutile e anatase. Per entrambe le strutture l'unità di base è costituita da ottaedri leggermente distorti. Sono indicate le lunghezze di legame e gli angoli degli atomi di Ti in coordinazione ottaedrica; a destra sono invece mostrati gli arrangiamenti degli ottaedri per entrambe le strutture [17].

Per ridurre la probabilità che si verifichi una coesione in grani di rutile si può ridurre il numero di coordinazione delle particelle di anatase, in modo che tali particelle abbiano un minor numero di punti di contatto fra di loro. Per il particolare tipo di membrane qui in esame, per ovviare a questo problema è stato aggiunto ossido di zirconio, che inibisce la trasformazione di fase da anatase a rutile poiché la zirconia forma dei raggruppamenti fra le particelle di anatase impedendone il contatto fra loro e quindi la trasformazione di fase. Un basso quantitativo di sostanza drogante (zirconia) è sufficiente per un significativo aumento dell'area superficiale e della porosità totale, mentre le dimensioni dei pori diminuiscono. Così, per quantitativi di zirconia fino a 30 mol% si possono ottenere dei sottili strati lisci e continui sui supporti macroporosi (fig. 2.8), mentre per valori superiori gli strati diventano molto più grossolani, portando a un considerevole aumento della dimensione media dei pori. In questo modo l'aggiunta di zirconia consente di ritardare la trasformazione di fase da anatase a rutile fino a temperature superiori ai 700°C e porta, tra l'altro, alla formazione di materiali con pori più piccoli, con maggiore connettività fra i pori e con una più elevata area superficiale interna.

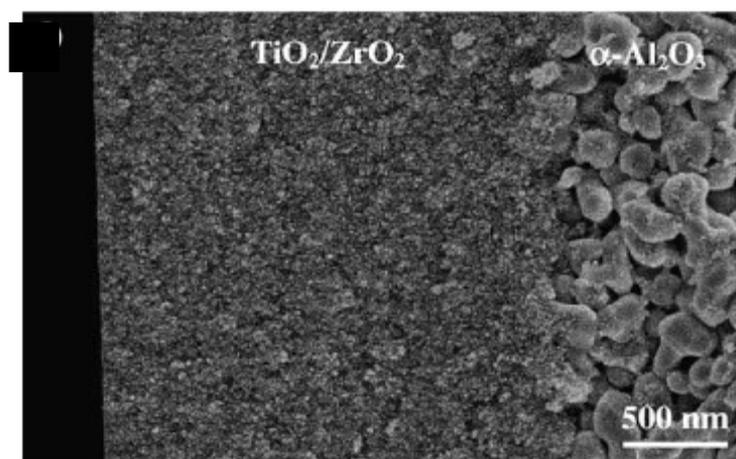


Fig. 2.8: immagine SEM di una membrana in TiO_2 (80 mol%) e ZrO_2 (20 mol%)

Alla luce di tutte queste considerazioni le membrane in titania/zirconia supportate su α -allumina sono preferibili alle membrane in titania pura, dal momento che hanno una maggiore resistenza meccanica, dovuta sia all'assenza di grani di rutilo sia alla possibilità di avere temperature di calcinazione più elevate, senza comunque perdere in permeabilità ai liquidi, la quale rimane alta, o addirittura notevolmente superiore a quella di altre tipologie di membrane, e risulta essere indipendente dal quantitativo di zirconia aggiunto e dalla natura del liquido trattato.

Le caratteristiche della membrana caratterizzata in questo lavoro di tesi sono riportate in tabella 2.1. Si noti come si presti particolarmente ad utilizzi nell'intero campo di pH e per temperature di processo piuttosto elevate.

| <i>Caratteristiche della membrana</i> | |
|---------------------------------------|---|
| Supporto | tubolare a 3 canali interni in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZrO_2 e TiO_2 |
| Diametro out/in | 10 mm con tre canali di diametro idraulico $D_H = 3,6$ mm |
| Strato attivo | in ZrO_2 e TiO_2 |
| Cut off | 1000 Da |
| Lunghezza | 600 mm |
| Pressione di rottura | > 80 bar |
| Pressione di esercizio | ≤ 10 bar |
| Range di pH | 0 - 14 |
| Temperatura di processo | > 350°C |

Tab. 2.1: caratteristiche della membrana fornite dal produttore (Tami Industries)

2.4 IMPIANTO

Le prove sperimentali sono state condotte nell'impianto da nanofiltrazione in scala pilota, schematizzato in figura 2.9.

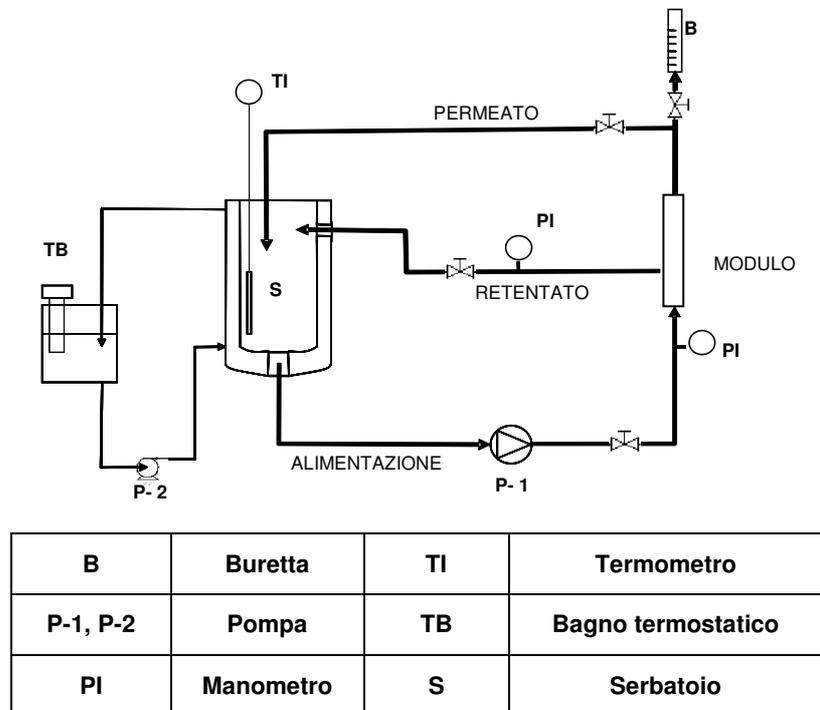


Figura 2.9: schema dell'impianto da nanofiltrazione

L'impianto può essere impiegato in ricircolo totale, qualora il permeato ed il retentato ritornino nel serbatoio, o in concentrazione della soluzione di partenza, qualora solamente il retentato venga riportato nel serbatoio ed il permeato venga invece continuamente prelevato. Nelle prove effettuate si è scelto di lavorare sempre in ricircolo totale, in modo che caratteristiche dell'alimentazione, in termini di concentrazione di sale e pH della soluzione, si mantengono costanti nel corso di tutta la prova.

La soluzione d'alimentazione viene quindi prelevata dal fondo di un serbatoio in acciaio AISI 316, del volume di 55 dm³, e viene pompata fino al modulo in cui è alloggiata la membrana; qui parte dell'alimentazione, per l'appunto il permeato, passa attraverso la membrana e viene raccolta in una buretta graduata, in cui è possibile calcolare il valore di flusso cronometrando il tempo necessario affinché il permeato ne riempia un volume noto (ad esempio 1 ml), successivamente viene ricircolato al serbatoio, sul cui fondo è posta una valvola a tre vie, grazie alla quale il fluido all'interno del serbatoio può accedere alternativamente alla tubazione di alimentazione o allo scarico. La pompa (P-1) utilizzata per la circolazione del fluido è una pompa

alternativa Atema a tre pistoni (modello WS101) con portata nominale di $14.5 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ a 1450 giri min^{-1} e pressione differenziale di 65 bar; la portata del fluido nell'impianto viene impostata per mezzo di un inverter, ossia un convertitore di frequenza statico che, opportunamente tarato, permette di regolare la frequenza alimentata e quindi la velocità del motore. Trattandosi di una pompa alternativa, è particolarmente critico il problema delle oscillazioni indotte dal movimento dei pistoni, per cui è presente, per garantire una lettura più accurata, anche uno smorzatore di pulsazioni a membrana con precarica di azoto, ricaricabile, con un volume di 0.35 dm^3 e pressione di precarica pari a 35 bar.

Il controllo della pressione ai fini operativi è reso possibile da una valvola a spillo, che consente la regolazione della pressione in mandata della pompa. Due manometri, posti rispettivamente all'ingresso e all'uscita del modulo, permettono di visualizzare le pressioni e quindi le perdite di carico. Per il controllo della temperatura, il serbatoio di alimentazione è munito di una camicia esterna, che è alimentata, attraverso la pompa P-2, da un bagno termostatico; il riscaldamento del bagno è garantito da una testa termostatica, il raffreddamento invece, quando necessario, è realizzato da un secondo serpentino munito di un'elettrovalvola collegata alla linea dell'acqua di rete. Una termoresistenza (TI) è immersa nel serbatoio e collegata al quadro comandi, così da consentire la visualizzazione della temperatura sul relativo display e il controllo della stessa: si fissa un valore di set-point sulla base del quale è azionata, tramite un controllo ON-OFF, l'elettrovalvola del serpentino, qualora la temperatura dovesse superare il valore fissato.

Il quadro degli strumenti consente il controllo del processo e permette la visualizzazione, sui relativi display, dei parametri operativi (temperatura e pressione). La sicurezza dell'impianto è garantita sia da un dispositivo meccanico che da uno elettrico. La pompa è munita, infatti, di una valvola di sicurezza a molla tarabile e, inoltre, nel circuito è presente un trasduttore di pressione di tipo piezoelettrico collegato al quadro comandi che permette di visualizzare e controllare la pressione, fissandone un valore massimo e uno minimo: al di sopra e al di sotto di questo valore l'impianto si blocca. Anche per la temperatura si possono fissare, sul quadro degli strumenti, valori massimi e minimi, superati i quali avviene il blocco dell'impianto. Infine sul quadro comandi è presente anche un interruttore di emergenza da poter azionare manualmente in caso di pericolo.

2.5 MODULO

La membrana viene alloggiata in un modulo tubolare in acciaio inossidabile, fornito da Tami Industries, i cui particolari geometrici sono riportati in fig. 2.10.

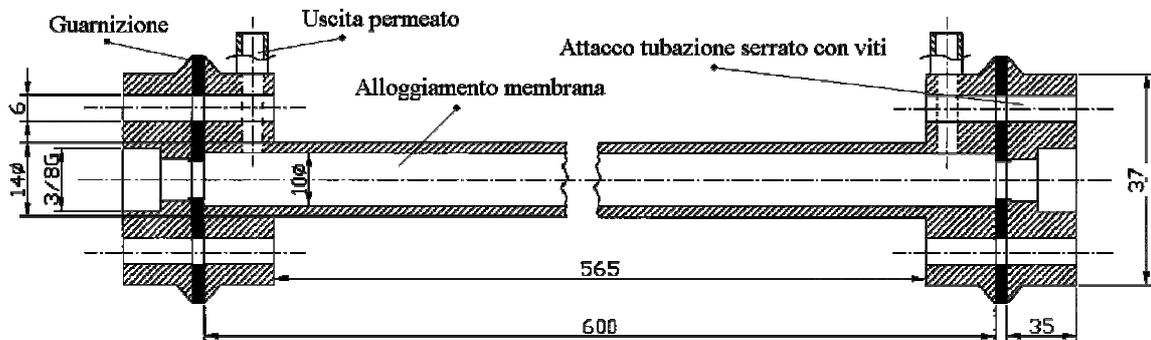


Figura 2.10: sezione trasversale del modulo tubolare utilizzato per membrana ceramica

Il modulo prevede l'alloggiamento per la membrana ceramica ed ha due bocchelli di uscita per la raccolta del permeato. Il permeato fluisce radialmente dalla membrana, si posiziona nell'intercapedine tra la membrana e il modulo e fuoriesce attraverso i bocchelli per essere rimandato all'alimentazione o per prelevarne dei campioni da analizzare. Nella figura sono riportate in nero due guarnizioni, che hanno lo scopo di garantire la tenuta, permettere all'alimentazione di attraversare solo i canali interni della membrana e impedire contatti fra il permeato e l'alimentazione o il retentato.

2.6 PROCEDURA OPERATIVA

La messa a punto della procedura operativa si è rivelata alquanto laboriosa ed ha richiesto la definizione di una serie di operazioni specifiche, la cui successione viene elencata di seguito:

1. stabilizzazione con acqua
2. procedura di lavaggio
3. misura dei flussi con acqua
4. misura di flussi e reiezioni con soluzioni elettrolitiche
5. risciacquo con acqua

6. misura dei flussi con acqua
7. procedura di lavaggio.

La fase di stabilizzazione consiste nel misurare il flusso con cui l'acqua attraversa la membrana ad intervalli regolari di tempo, ad esempio ogni 15 minuti, fino a che non si ottiene un flusso circa costante; i risultati ottenuti sono riportati in figura 2.11.

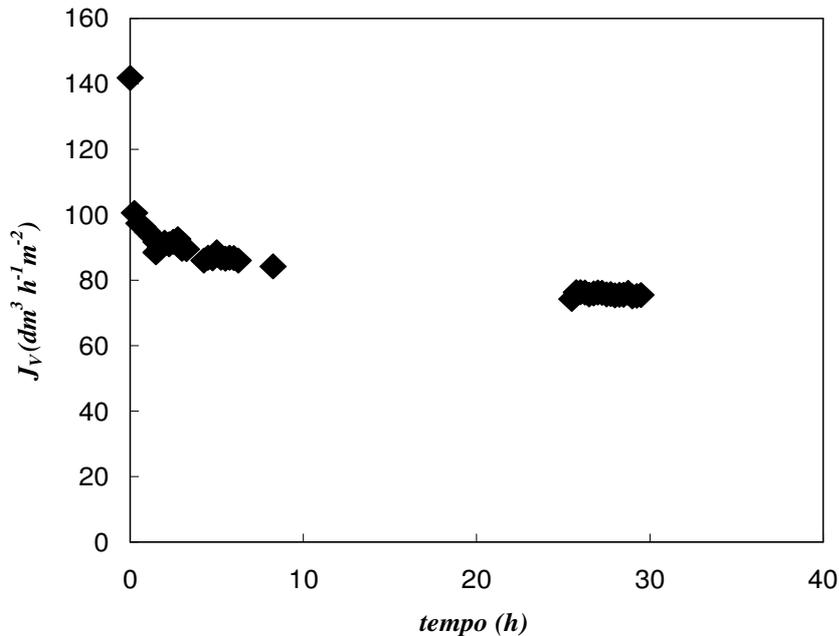


Fig. 2.11: prova di stabilizzazione della membrana.

$\Delta P = 4.95 \text{ bar}$, $\text{pH} = 5$, flusso totale di volume stazionario $\approx 75.5 \text{ dm}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$.

Dal grafico si può osservare che i flussi di volume diminuiscono al passare del tempo e raggiungono un valore stazionario all'incirca dopo 30 ore. Tale diminuzione si può giustificare con un processo di idratazione della superficie della membrana, che, posta a contatto con una soluzione acquosa, subisce una modificazione delle dimensioni medie dei pori nel tempo, e di conseguenza anche della permeabilità all'acqua. Infatti, quando una superficie di ossido di titanio si trova in contatto con acqua si verifica un fenomeno di adsorbimento delle molecole d'acqua sugli ioni titanio, adsorbimento che provoca una progressiva ostruzione dei pori: nello specifico l'ossigeno della molecola d'acqua si lega ad un atomo di titanio superficiale, che è vacante di un legame di coordinazione, mentre i due atomi di idrogeno si orientano verso i vicini atomi di ossigeno formando con essi dei legami a idrogeno, come riportato in fig. 2.12 [18].

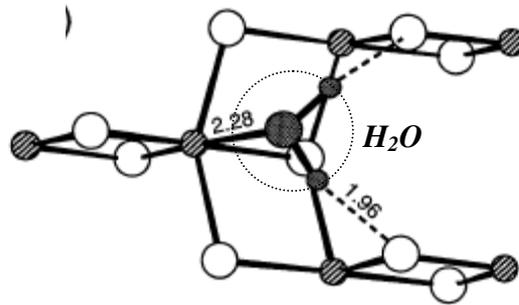


Fig.2.12: esempio di una molecola d'acqua adsorbita su una superficie di diossido di titanio. Gli atomi di Ti sono rappresentati in grigio, quelli di O sono invece riportati in bianco.

Terminata la stabilizzazione viene effettuata una procedura di lavaggio che consiste nelle seguenti fasi:

- lavaggio alcalino con soluzione acquosa di NaOH alla concentrazione di 20 g/dm^3 , a temperatura ambiente per circa un'ora;
- risciacquo con acqua demineralizzata fino a che la soluzione all'interno del modulo non raggiunge un pH prossimo alla neutralità;
- lavaggio acido con soluzione acquosa di HNO_3 alla concentrazione di 0.5% in volume, a temperatura ambiente per circa 30 minuti;
- risciacquo con acqua demineralizzata fino a raggiungere un pH prossimo alla neutralità della soluzione all'interno del modulo.

Nella terza fase della procedura operativa viene effettuata una misura dei flussi con acqua pura al variare della pressione applicata; tale operazione risulta di notevole importanza per due diverse ragioni: in primo luogo perché permette la determinazione della permeabilità idraulica della membrana, definita dall'equazione (1.2), e poi perché nel corso delle prove è necessario verificare se le caratteristiche di permeabilità e selettività della membrana abbiano subito o meno variazioni a causa dell'esposizione a soluzioni elettrolitiche. E' necessario pertanto procedere alla misura dei flussi con acqua pura nelle condizioni di riferimento, cioè a membrana pulita, e confrontarli con i valori ottenuti al termine di prove con soluzioni elettrolitiche. Questa misura viene effettuata a 25°C e nell'intervallo di pressioni compreso fra 1 e 9 bar; per questa tipologia di membrane è stata determinata una permeabilità idraulica di riferimento, corrispondente cioè a condizioni di membrana appena lavata e che nel seguito chiameremo “*permeabilità idraulica prima dell'esposizione a soluzioni elettrolitiche*” ($L_{P,w}^{prima}$), pari a $12.2 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$.

La quarta fase costituisce invece la caratterizzazione sperimentale della membrana in esame e consiste in prove di nanofiltrazione con soluzioni acquose contenenti NaCl, Na_2SO_4 e

CaCl₂, per diversi valori di concentrazioni di sale e pH in alimentazione; le prove sono state realizzate misurando flussi e reiezioni al variare del tempo fino al raggiungimento di condizioni stazionarie, ad un fissato valore del gradiente di pressione applicato e pari a 5 bar.

Al termine di ogni prova con soluzioni elettrolitiche, viene eseguito un risciacquo con acqua demineralizzata e poi viene ripetuta la misura dei flussi con acqua, come detto precedentemente, con l'obiettivo di verificare le condizioni della membrana. Anche questa misura viene effettuata a 25°C e nell'intervallo di pressioni compreso fra 1 e 9 bar e porta alla determinazione della permeabilità idraulica che nel seguito chiameremo “*permeabilità idraulica dopo l'esposizione a soluzioni elettrolitiche*” ($L_{P,w}^{prima}$).

Infine, prima di eseguire una prova di nanofiltrazione con una nuova soluzione elettrolitica si effettua una procedura di lavaggio analoga a quella descritta nella fase 2 e con l'obiettivo di ripristinare le condizioni iniziali della membrana.

2.7 RISULTATI SPERIMENTALI CON SOLUZIONI DI ELETTROLITI

Le prove sono state condotte con soluzioni acquose di NaCl, Na₂SO₄ e CaCl₂ a tre diversi valori di concentrazione di sale in alimentazione (**1, 5 e 10 mol m⁻³**) e per due differenti valori di pH (**4.6 e 7.6**), alle seguenti condizioni operative, mantenute costanti nel corso di tutta la prova:

- temperatura dell'alimentazione pari a 25°C;
- pressione effettiva in ingresso al modulo, ΔP_{IN} , pari a 5 bar;
- portata di ricircolo pari a 350 o 700 dm³ h⁻¹ (corrispondenti ad una velocità di 4.42 o 8.84 m s⁻¹).

L'elenco completo delle prove di stabilizzazione effettuate con soluzioni saline è riportato in Tab. 2.2.

| | $350 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$ | | $700 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$ | |
|--------------------------|---------------------------------------|--------|-----------------------------------|--------|
| NaCl | Prove a 5 e 10 mol m ⁻³ | pH 7.6 | Prove a 5 mol m ⁻³ | pH 7.6 |
| | Prove a 10 mol m ⁻³ | pH 4.6 | | |
| Na_2SO_4 | Prove a 5 mol m ⁻³ | pH 7.6 | | |
| | Prove a 10 mol m ⁻³ | pH 4.6 | | |
| CaCl_2 | Prove a 1, 5 e 10 mol m ⁻³ | pH 7.6 | Prove a 5 mol m ⁻³ | pH 7.6 |
| | Prove a 10 mol m ⁻³ | pH 4.6 | | |

Tab. 2.2: prove di stabilizzazione con soluzioni saline per la caratterizzazione della membrana ceramica

In figura 2.13 sono riportati i flussi di volume in funzione del tempo ottenuti con soluzioni acquose di NaCl e CaCl₂, per due diversi valori di portata in alimentazione. In figura 2.14 vengono riportati i corrispondenti valori dei flussi con acqua pura, in funzione del gradiente di pressione applicato, misurati dopo l'esposizione alle soluzioni elettrolitiche (in accordo con la procedura descritta al paragrafo precedente); per confronto vengono riportati anche i flussi di volume con acqua pura misurati a membrana lavata.

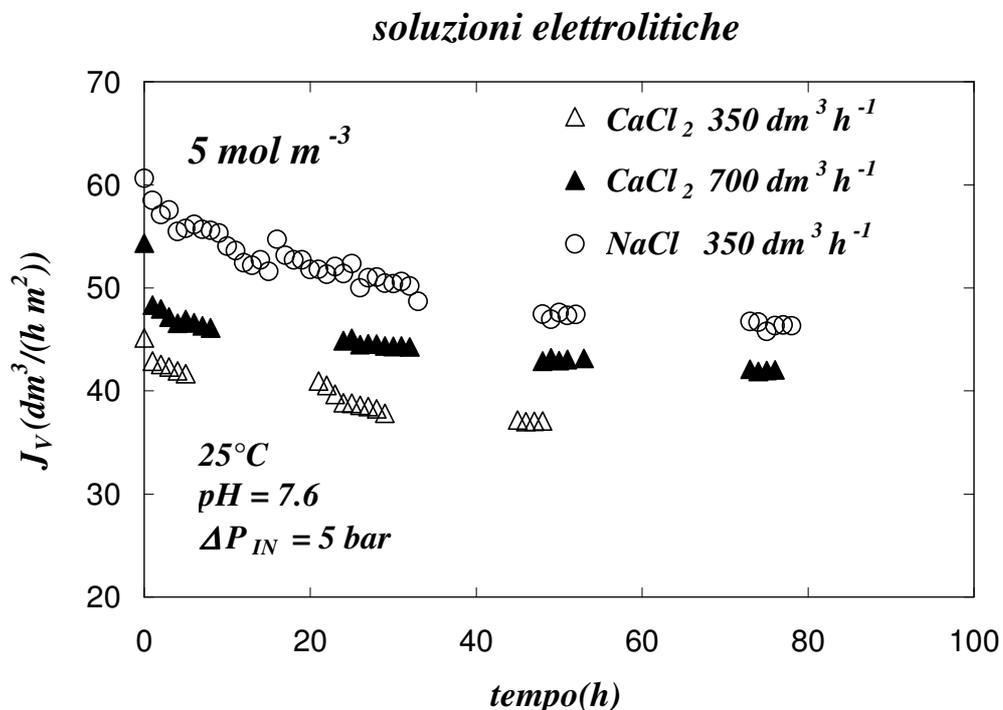


Fig. 2.13: influenza del tempo e dell'esposizione a soluzioni saline sui flussi di volume. Flussi in funzione del tempo per soluzioni acquose di NaCl e CaCl₂ a 5 mol m⁻³ e 5 bar di pressione in ingresso, a due diverse portate di ricircolo.

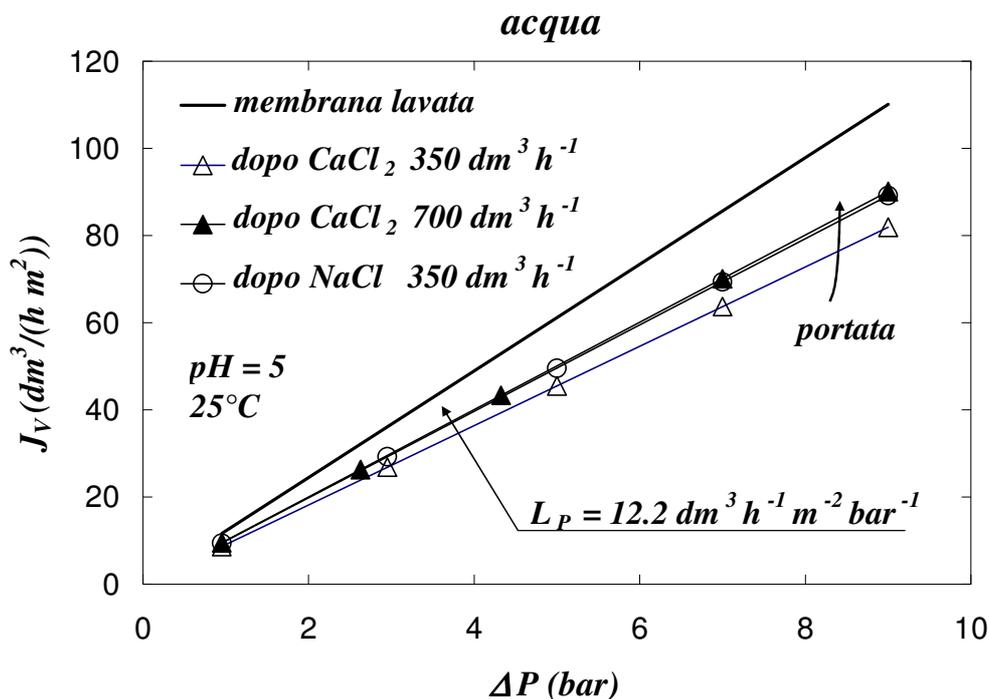


Fig. 2.14: flussi con acqua pura misurati prima (washed membrane) e dopo esposizione a soluzioni acquose di NaCl e CaCl₂.

In generale si osserva che i flussi di volume attraverso la membrana diminuiscono progressivamente nel tempo fino al raggiungimento di condizioni stazionarie. Il valore asintotico raggiunto è diverso a seconda dell'elettrolita in esame e delle specifiche condizioni operative a cui viene condotta la prova. Infatti per la soluzione di NaCl 5 mol m^{-3} , alimentata con una portata di $350 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$, si raggiunge un valore di circa $46 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ (che corrisponde ad una diminuzione percentuale del 20% dal valore iniziale), mentre per soluzioni di CaCl₂ il valore asintotico raggiunto è notevolmente più basso e dipende fortemente dalla portata di alimentazione. Tipicamente un tale comportamento può essere imputato alla concomitanza di tre diversi fenomeni: il fouling, la polarizzazione di concentrazione e l'effetto dell'elettrolita sulle proprietà di permeazione della membrana. In queste prove il fouling si può trascurare poiché, visivamente non sono stati osservati fenomeni di schiumosità e torbidità della soluzione trattata e poiché la soluzione di alimentazione, monitorata ad intervalli regolari di tempo per tutto lo svolgimento delle prove, non ha mai presentato significative variazioni di concentrazione e pH. Al contrario il fenomeno di polarizzazione di concentrazione può avere un effetto significativo su questo andamento dei flussi, anche se, analizzando però i risultati riportati in fig. 2.14, si vede chiaramente che i flussi con acqua misurati dopo l'esposizione alle soluzioni elettrolitiche sono

decisamente più bassi rispetto a quelli relativi alla membrana appena lavata (rappresentati dalla linea continua). Si può allora affermare che l'effetto del sale sulle proprietà di permeazione rappresenta il fenomeno di maggiore influenza sull'andamento decrescente dei flussi di volume.

2.7.1 PERMEAZIONE: EFFETTO DELLE VARIABILI OPERATIVE

Alla luce dei risultati esposti nel paragrafo precedente è stata effettuata una vasta indagine sperimentale con l'obiettivo di analizzare in dettaglio l'effetto che il tipo di elettrolita e la sua concentrazione esercitano sulle proprietà di permeazione della membrana.

2.7.1.1 Influenza del tipo di elettrolita

Le prove sono state condotte con soluzioni acquose di NaCl, Na₂SO₄ e CaCl₂ a due diversi valori di pH: 7.6 e 4.6. I risultati ottenuti sono riportati in termini di permeabilità al sale al variare del tempo (fig. 2.15 e 2.17) e in termini di flussi con acqua in funzione della pressione in ingresso al modulo (fig. 2.16 e 2.18).

La permeabilità al sale, L_p , è stata determinata dall'equazione (1.3) che di seguito viene riportata per facilitare la comprensione:

$$J_v = L_p (\Delta P - \Delta \pi) \quad (1.3)$$

in cui:

$$\Delta \pi = \frac{\Delta \pi_{bulk}^{IN} + \Delta \pi_{bulk}^{OUT}}{2} \quad (2.1)$$

e rappresenta il contributo della pressione osmotica calcolata come media aritmetica delle pressioni osmotiche in ingresso e uscita al modulo. Le pressioni osmotiche sono state determinate con l'equazione di Van't Hoff, considerando la concentrazione di sale nel seno della fase (bulk).

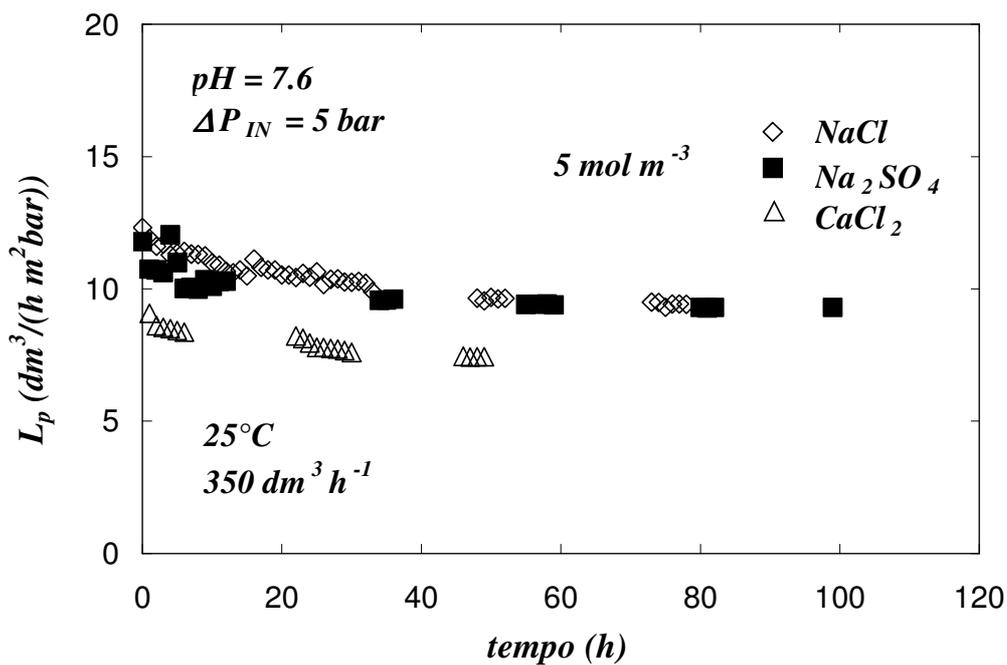


Fig. 2.15: effetto del tipo di elettrolita sulla permeabilità a temperatura, pressione in ingresso e portata costanti. Soluzioni acquose di NaCl, Na_2SO_4 e CaCl_2 a 5 mol m^{-3} e pH 7.6.

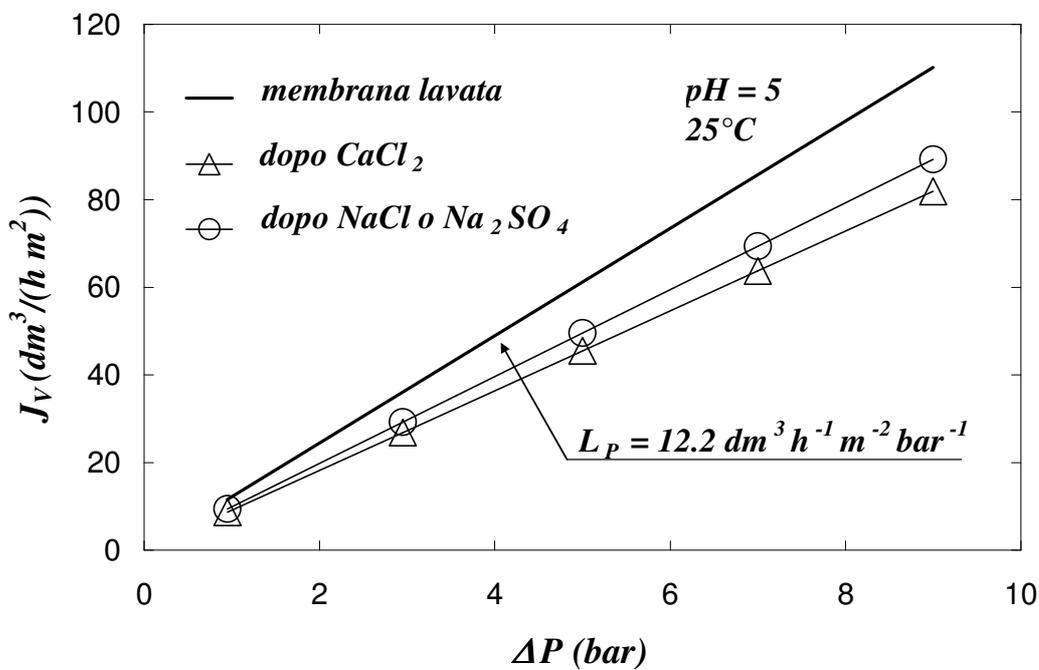


Fig. 2.16: flussi con acqua pura misurati prima e dopo esposizione a soluzioni acquose di NaCl, Na_2SO_4 e CaCl_2 a 5 mol m^{-3} e pH 7.6.

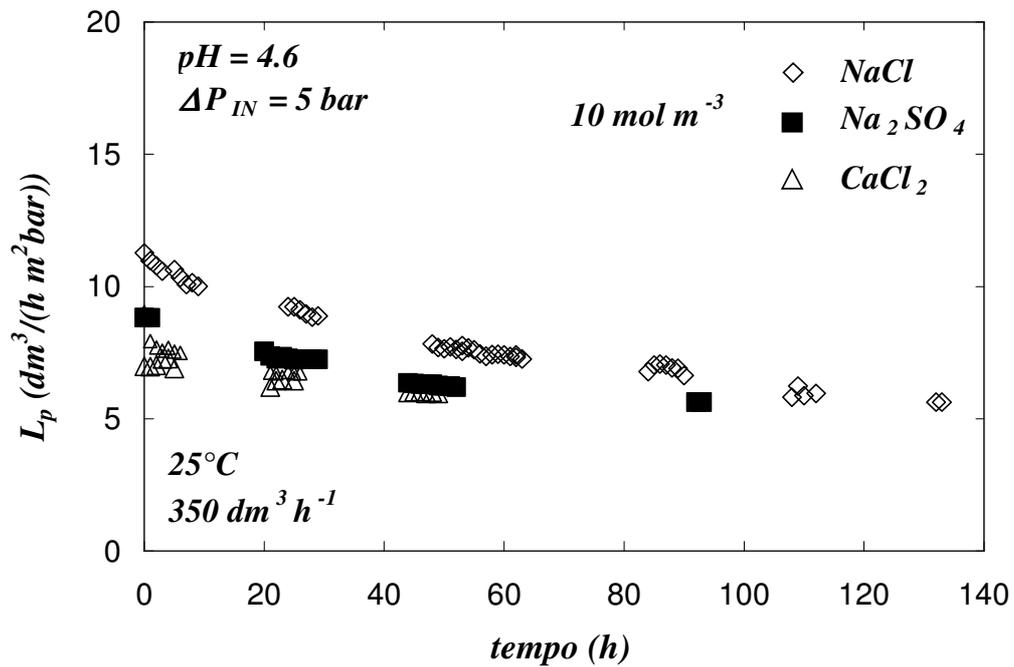


Fig. 2.17: effetto del tipo di elettrolita sulla permeabilità a temperatura, pressione in ingresso e portata costanti.

Soluzioni acquose di $NaCl$, Na_2SO_4 e $CaCl_2$ a 10 mol m^{-3} e $pH 4.6$.

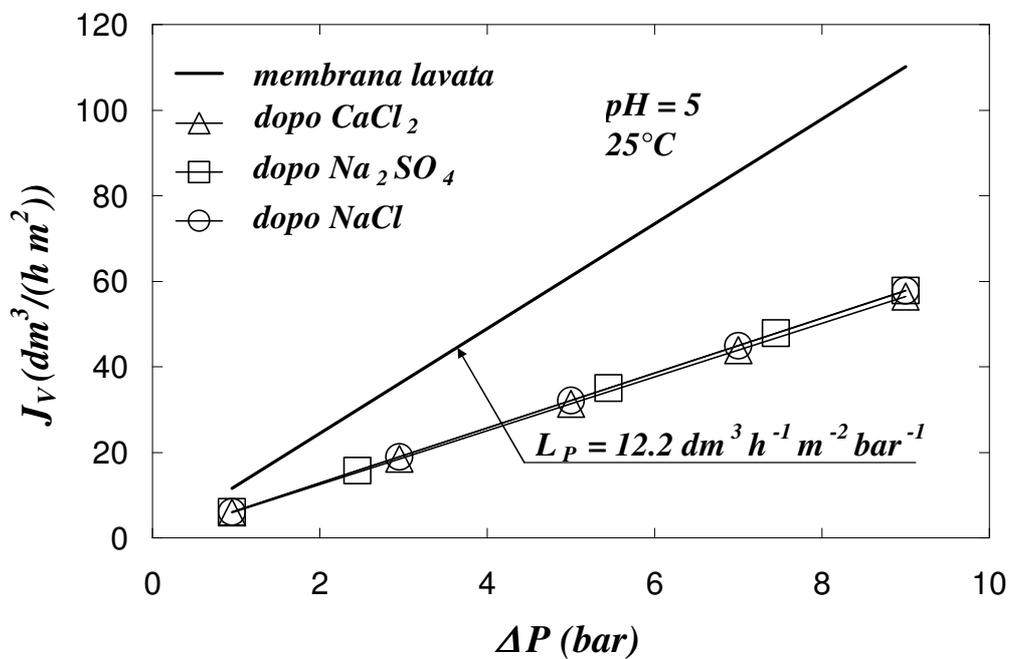


Fig. 2.18: flussi con acqua pura misurati prima e dopo esposizione a soluzioni acquose di $NaCl$, Na_2SO_4 e $CaCl_2$ a 10 mol m^{-3} e $pH 4.6$.

In figura 2.15 è possibile osservare che a pH 7.6 le due soluzioni saline contenenti lo ione sodio (soluzioni acquose di NaCl e Na₂SO₄) danno luogo ad un analogo andamento decrescente dei flussi, con raggiungimento di valori asintotici corrispondenti a condizioni stazionarie pressoché coincidenti; nel caso invece della soluzione contenente lo ione calcio i valori asintotici di flusso risultano minori, come già visto in precedenza. Questo effetto del tipo di elettrolita è confermato dalle misure di flussi con acqua prima e dopo l'esposizione alle stesse soluzioni: si noti la sovrapposizione dei valori misurati dopo le soluzioni di NaCl e Na₂SO₄ e la diminuzione di permeabilità dovuta invece all'esposizione a soluzioni di CaCl₂ (fig. 2.16). Al contrario, a pH 4.6 (fig. 2.17) le tre soluzioni saline danno luogo ad andamenti decrescenti dei flussi più o meno accentuati, ma con il raggiungimento dello stesso valore asintotico; ancora una volta tale effetto è confermato dalle misure di flussi con acqua dopo l'esposizione alle stesse soluzioni, che portano ad un uguale valore di permeabilità idraulica misurata per tutti e tre i sali (fig. 2.18). Da notare inoltre che le permeabilità idrauliche dopo che la membrana è stata esposta a soluzioni saline a pH acido, così come i valori asintotici dei flussi, sono decisamente più basse di quelle misurate dopo l'esposizione a soluzioni saline leggermente basiche.

Possiamo così concludere che le proprietà di permeazione della membrana dipendono fortemente dal tipo di elettrolita presente in soluzione unitamente alle condizioni di pH della soluzione trattata: infatti a pH basici sembra esserci un diverso e maggiore effetto delle soluzioni contenenti sali con catione divalente (Ca²⁺), mentre a pH acidi tale effetto pare essere indipendente dal tipo di elettrolita ma decisamente più marcato.

2.7.1.2 Influenza della concentrazione di sale

Le prove sono state condotte con soluzioni acquose di NaCl e CaCl₂ a tre diverse concentrazioni: 1, 5 e 10 mol m⁻³. I risultati ottenuti sono riportati in fig. 2.19, in termini di permeabilità al sale, L_p , in funzione del tempo.

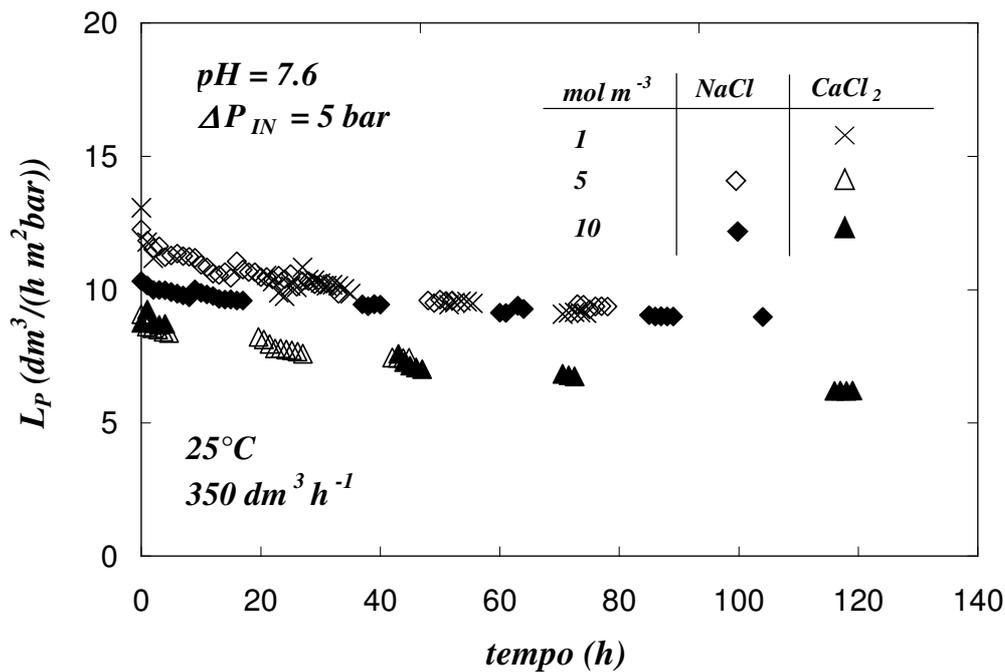


Fig. 2.19: effetto della concentrazione e del tipo di elettrolita sulla permeabilità a temperatura, pressione in ingresso e portata costanti. Soluzioni acquose di NaCl e CaCl₂ a diverse concentrazioni e pH 7.6.

Si osserva che nel caso di soluzioni acquose di cloruro di sodio la diversa concentrazione di alimentazione non influenza la permeabilità della membrana e il valore asintotico raggiunto è lo stesso per entrambe le soluzioni; nel caso invece di soluzioni di cloruro di calcio la permeabilità della membrana cambia con la concentrazione di sale alimentata e più precisamente diminuisce all'aumentare della concentrazione.

2.7.1.3 Influenza del CaCl₂

Il particolare comportamento dovuto all'esposizione della membrana a soluzioni contenenti cloruro di calcio è evidenziato dai risultati riportati in fig. 2.20. Le prove sperimentali sono state condotte in tre stadi successivi, che vengono di seguito riportati:

- (1) misure di flussi e reiezioni con una soluzione acquosa di NaCl a 5 mol m^{-3} e pH 7.6;
- (2) misure di flussi e reiezioni con una soluzione acquosa di CaCl₂ a 5 mol m^{-3} e pH 7.6;
- (3) misure di flussi e reiezioni con una soluzione acquosa di NaCl a 5 mol m^{-3} e pH 7.6.

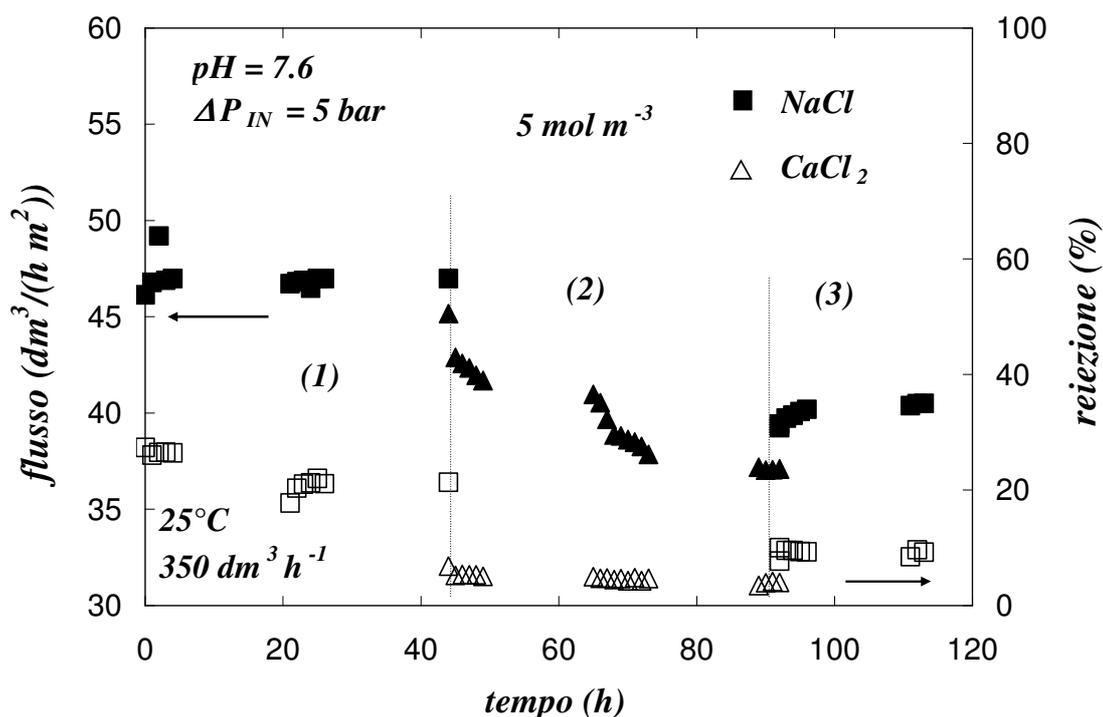


Fig. 2.20: effetto del calcio. Esperimenti in tre stadi successivi: misure di flussi di volume (simboli chiusi) e reiezioni (simboli aperti) in funzione del tempo per soluzioni di NaCl e $CaCl_2$ a 5 mol m^{-3} e pH 7.6.

Si osserva che sia i valori di flusso (simboli neri) sia i valori di reiezione (simboli bianchi) misurati nello stadio (3), cioè misurati per soluzioni di cloruro di sodio dopo che la membrana è stata esposta a soluzioni di cloruro di calcio, sono minori di quelli misurati nello stadio (1), cioè misurati con la stessa soluzione in condizioni di membrana pulita. Si può quindi osservare che il calcio esercita un duplice effetto permanente sulle prestazioni della membrana, andando a modificare sia le proprietà di permeazione sia l'efficienza di separazione; un riscontro di questi risultati è reperibile in letteratura [19].

2.7.2 REIEZIONE: EFFETTO DELLE VARIABILI OPERATIVE

Nelle figure 2.21 e 2.22 sono riportati gli andamenti della reiezione misurata con varie soluzioni elettrolitiche in funzione del tempo, per due diversi valori di pH.

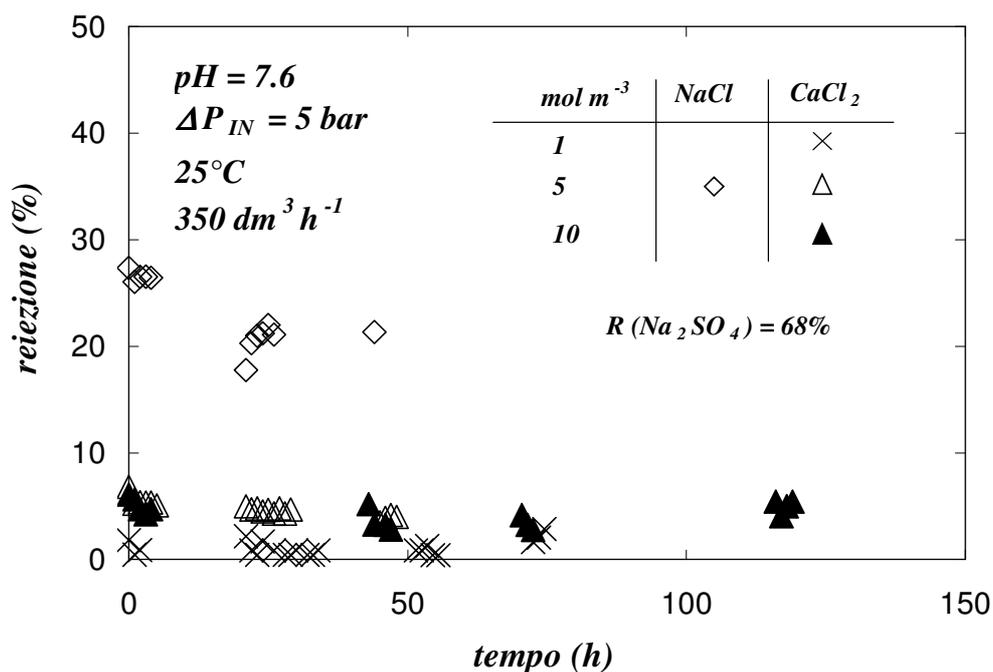


Fig. 2.21: effetto del tipo di elettrolita e della sua concentrazione sulla reiezione a portata, temperatura e pressione in ingresso costanti. Soluzioni acquose di NaCl e CaCl_2 a diverse concentrazioni e pH 7.6. (Per confronto viene riportato anche il valore di reiezione misurato per una soluzione di Na_2SO_4 alle stesse condizioni operative)

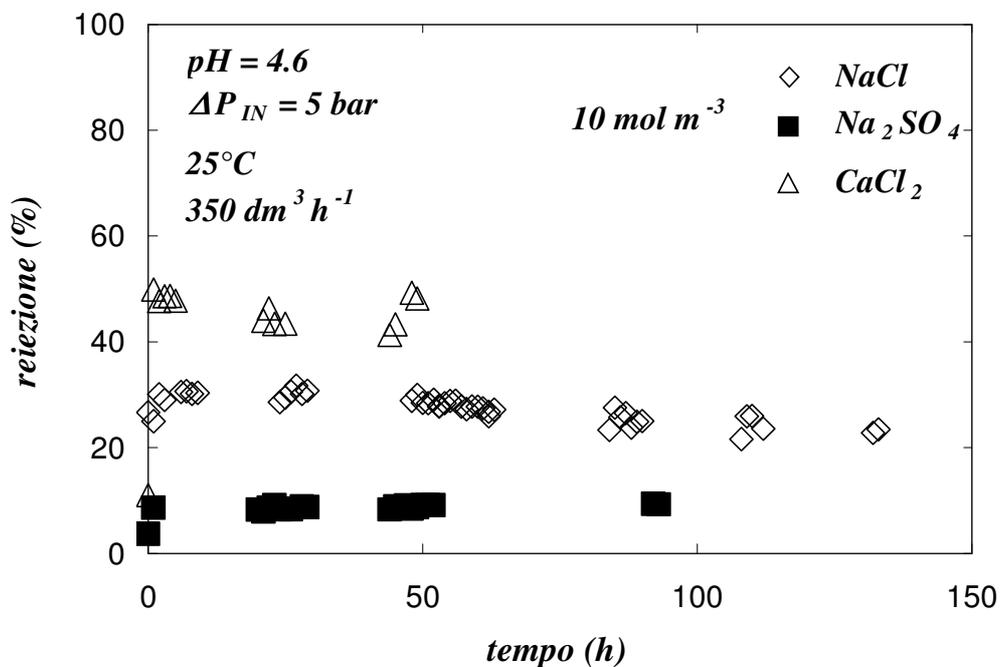


Fig. 2.22: effetto del tipo di elettrolita sulla reiezione a portata, temperatura e pressione in ingresso costanti. Soluzioni acquose di NaCl, CaCl_2 e Na_2SO_4 a 10 mol m^{-3} e pH 4.6.

Si osserva che la reiezione, a differenza dei flussi, rimane circa costante in funzione del tempo, mentre assume valori diversi a seconda del pH della soluzione trattata. Nel caso di soluzioni di CaCl_2 a 10 mol m^{-3} la reiezione si attesta attorno a valori inferiori al 10 % a pH 7.6, mentre a pH 4.6 raggiunge valori molto prossimi al 50 %. Inoltre, a seconda del pH della soluzione in esame, si presentano due diverse sequenze di reiezioni:



Queste differenze di comportamento sono probabilmente da ascrivere al valore ed al segno della carica che si origina sulla superficie della membrana, la quale dipende dal pH della soluzione con cui la membrana è posta in contatto.

2.8 ANALISI QUALITATIVA DEI RISULTATI SPERIMENTALI

Quando membrane in ossido di titanio si trovano a contatto con una soluzione acquosa, la superficie si idrata adsorbendo le molecole d'acqua e portando alla formazione di gruppi idrossile, $-\text{TiOH}$, che presentano un tipico carattere anfotero. Questi gruppi danno luogo infatti a dissociazioni acido/base a seconda del pH della soluzione con cui si trovano in contatto, secondo il seguente schema di reazioni [15]:



I sali monovalenti e divalenti possono interagire in maniera differente con i gruppi superficiali così caricati. NaCl , KCl e LiCl sono elettroliti indifferenti e la carica di membrana dipende solo dalla protonazione o deprotonazione dei gruppi idrossile; al contrario i sali divalenti hanno ioni che interagiscono con i gruppi carichi della superficie e formano con essi particolari complessi in virtù delle loro peculiarità chimico-fisiche. Gli ioni calcio, ad esempio, in presenza di superfici deprotonate, e cioè in condizioni basiche, vengono attratti dai siti negativi, precipitano sulla superficie e sono adsorbiti fra quattro ossigeni superficiali, come rappresentato in fig. 2.23.

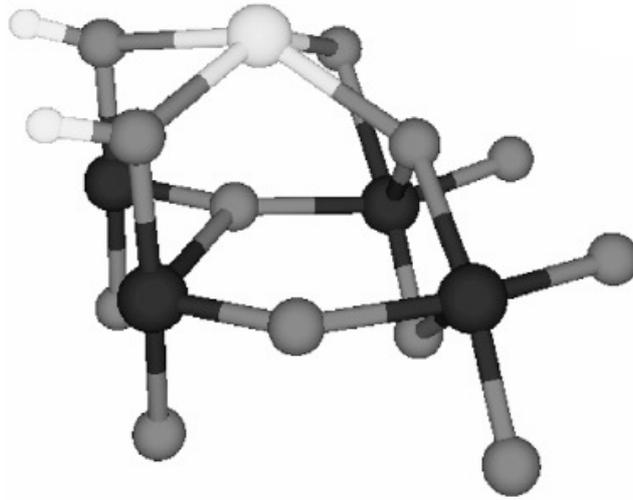


Fig. 2.23: rappresentazione schematica dell'adsorbimento di calcio sulla superficie di titania [20]. Gli atomi di Ti sono rappresentati in nero, quelli di O in grigio, il calcio è riportato in bianco.

In condizioni acide, invece, i gruppi $-TiOH$ della superficie si protonano secondo l'equazione (2.3) e assumono una carica positiva, che quindi funge da sito di adsorbimento per eventuali ioni divalenti negativi presenti in soluzione, come appunto SO_4^{2-} [15].

L'adsorbimento del calcio sulla superficie della membrana si presta bene a giustificare l'elevata diminuzione dei flussi nel tempo e le basse reiezioni misurate a pH 7.6. Infatti gli ioni adsorbiti hanno un duplice effetto sulle proprietà della membrana: diminuiscono l'effettiva dimensione dei pori, ostacolando la permeazione, e neutralizzano la carica fissa superficiale, portando a reiezioni decisamente basse. Nel caso invece di cloruro e solfato di sodio, le interazioni fra il catione e i siti carichi sono semplici interazioni di natura elettrostatica e portano ad una riduzione dei flussi e ad una schermatura della carica decisamente inferiori: una carica negativa giustifica quindi reiezioni più alte per soluzioni di NaCl rispetto a soluzioni di $CaCl_2$, e reiezioni più elevate ancora nel caso di soluzioni di Na_2SO_4 , in virtù delle maggiori dimensioni dello ione solfato e della sua doppia valenza negativa. Al contrario la sequenza di reiezioni riscontrata a pH 4.6 (fig. 2.22) è ampiamente giustificabile assumendo una carica fissa della membrana positiva: in tale caso la maggiore reiezione del calcio è dovuta alle sue maggiori dimensioni e alla sua doppia valenza positiva, la bassa reiezione del solfato di sodio invece va vista ancora una volta come il risultato di una significativa schermatura della carica da parte dello ione SO_4^{2-} .

L'unico aspetto che ancora non è stato compreso a pieno è il motivo per cui in condizioni acide tutti sali, con anioni monovalenti o divalenti, portino alla stessa diminuzione dei flussi nel

tempo. Probabilmente nel caso di pH acidi tutti gli anioni danno luogo alla stessa tipologia di interazione con i siti carichi positivamente, in opposizione con quanto avviene a pH basico, dove gli ioni Na^+ interagiscono blandamente, mentre gli ioni Ca^{2+} vengono adsorbiti chimicamente. Infatti in letteratura sono reperibili studi effettuati su polveri ed elettrodi di titania, che dimostrano che anche gli anioni monovalenti possono essere adsorbiti sulla superficie, ma solo in presenza di siti protonati e cioè a pH acidi [21].

Questi adsorbimenti specifici portano all'originarsi di cariche sulle membrana diverse dalle cariche dovute alla sola dissociazione acido/base dei gruppi $-\text{TiOH}$; da una accurata analisi dei dati sperimentali di reiezione e ricordando le considerazioni di poco fa ci si può aspettare che sulla membrana, in presenza di questi Sali, si abbiano cariche superficiali in accordo con le misure di ζ - potential effettuate da T. Van Gestel et al. [15] e riportate in figure 2.24, 2.25 e 2.26.

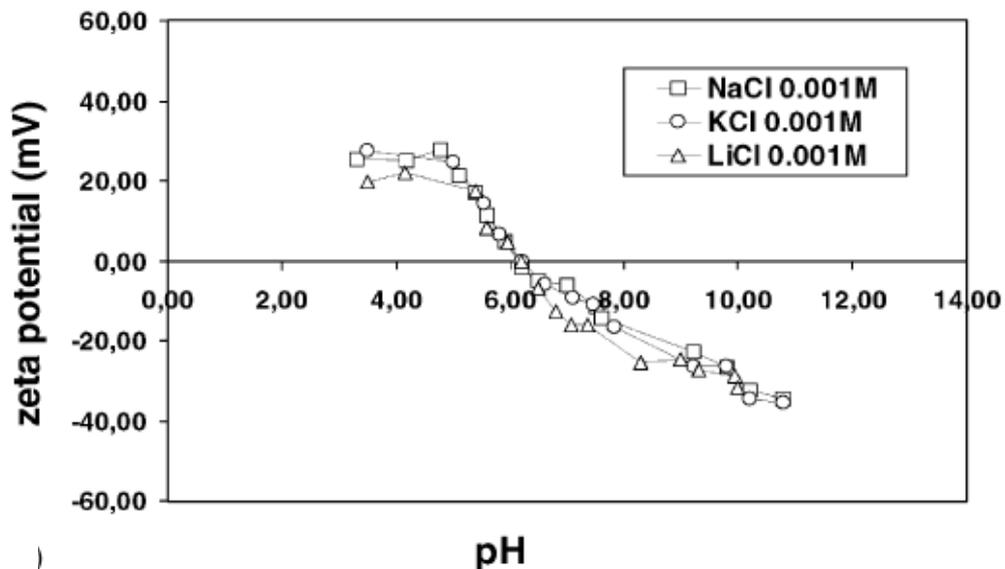


Fig. 2.24: misure di ζ - potential in funzione del pH di alimentazione per soluzioni di NaCl testate su di una membrana in titania [15].

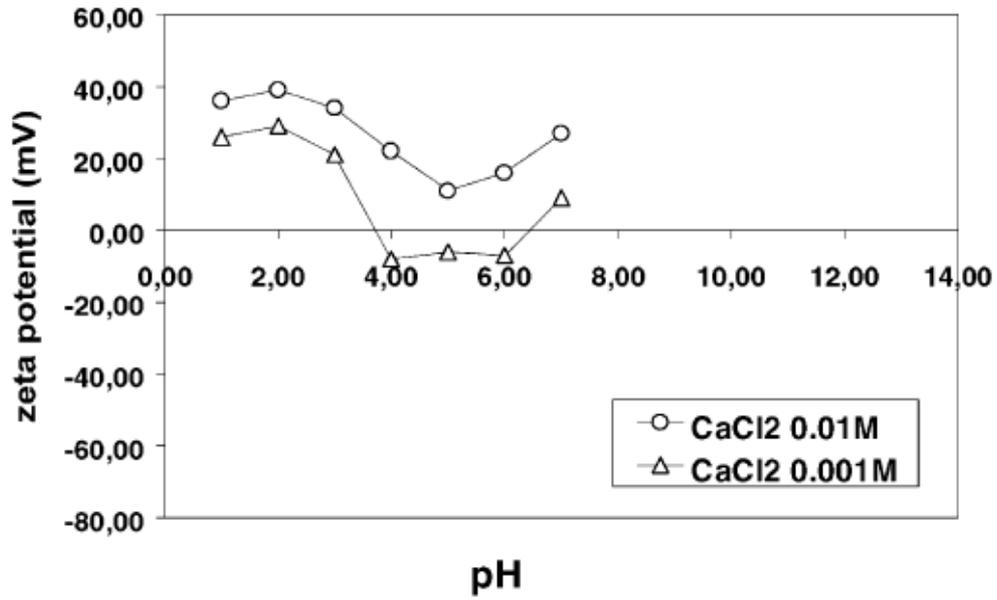


Fig. 2.25: misure di ζ - potential in funzione del pH di alimentazione per soluzioni di CaCl₂ testate su di una membrana in titania [15].

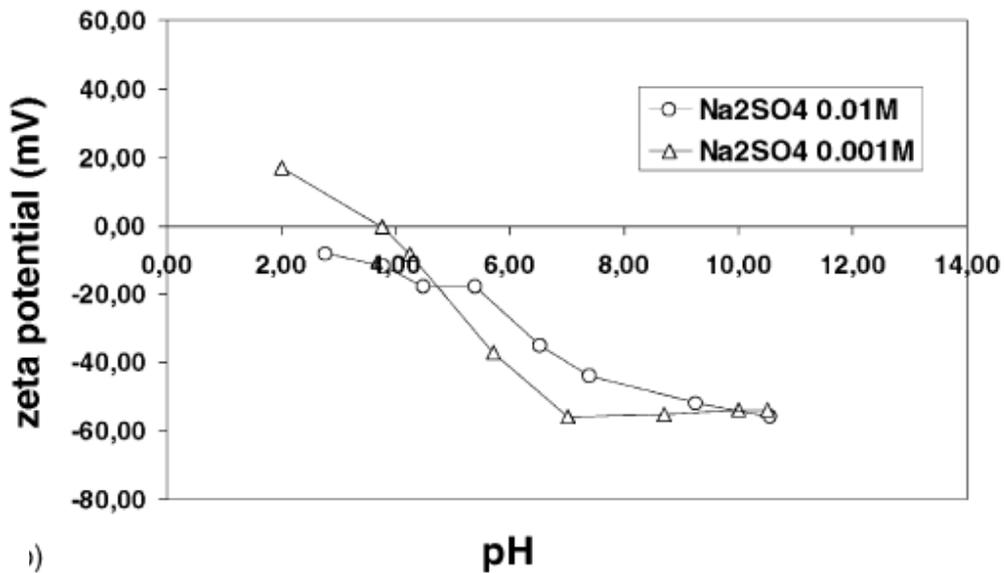


Fig. 2.26: misure di ζ - potential in funzione del pH di alimentazione per soluzioni di Na₂SO₄ testate su di una membrana in titania [15].

2.9 ELABORAZIONE DEI DATI SPERIMENTALI

I dati sperimentali sono stati elaborati con l'ottica di quantificare l'influenza del fenomeno della polarizzazione di concentrazione sull'andamento dei flussi attraverso la membrana e l'effetto dell'esposizione a soluzioni saline sui parametri strutturali, in particolare sulla riduzione delle dimensioni dei pori. E' stato infine eseguito il calcolo della carica che si origina sulla superficie della membrana, mediante l'utilizzo del modello *DSPM&DE*, descritto nel capitolo 1.

2.9.1 POLARIZZAZIONE DI CONCENTRAZIONE

I valori di permeabilità riportati in fig. 2.15, 2.17 e 2.19 mettono in evidenza il ruolo del tipo di elettrolita nel determinare le proprietà della membrana, anche se comunque i dati sono in qualche misura affetti dal fenomeno di polarizzazione della concentrazione. Per valutare l'influenza di tale fenomeno sull'andamento decrescente del flusso di permeato, i valori sperimentali dei flussi in funzione del tempo, $J_v(t)$, sono stati correlati alla forza motrice effettiva del processo attraverso il modello delle resistenze in serie [1], in accordo con l'equazione (2.4):

$$J_v(t) = \frac{1}{R_M + R_S(t)} (\Delta P - \Delta \pi_I(t)) = L_p'(t) (\Delta P - \Delta \pi_I(t)) \quad (2.4)$$

in cui R_M rappresenta la resistenza della membrana pulita/appena lavata e $R_S(t)$ rappresenta la resistenza aggiuntiva dovuta all'effetto del sale. $L_p'(t)$ è invece la permeabilità effettiva della membrana, che tiene in considerazione solo l'effetto del sale unito a quello della membrana stessa; $\Delta \pi_I(t)$ rappresenta infine l'effettiva differenza di pressione osmotica esistente fra l'interfaccia liquido/membrana e il permeato, e dipende dalla concentrazione interfacciale, $c_I(t)$, che varia nel tempo poiché varia il flusso di permeato, pur lavorando a portata di ricircolo costante.

La concentrazione interfacciale di sale può essere invece correlata alla concentrazione di alimentazione (o che dir si voglia concentrazione di bulk), c_F , e alla concentrazione di permeato, c_P , attraverso la teoria del film [1], rappresentata dalla seguente equazione:

$$\frac{J_V(t)}{k_L} = \ln \frac{c_I(t) - c_P}{c_F - c_P} \quad (2.5)$$

nella quale k_L rappresenta il coefficiente di trasporto di materia nella fase liquida.

Queste due equazioni possono essere utilizzate per valutare l'entità della polarizzazione di concentrazione e per calcolare la permeabilità effettiva della membrana. Una volta noto il coefficiente di trasporto, i valori sperimentali di flusso e di concentrazione di permeato possono essere introdotti nell'equazione (2.5), da cui si ricava la concentrazione interfacciale in funzione del tempo e, di conseguenza, la differenza di pressione osmotica effettiva, che, nel caso specifico, è stata determinata attraverso l'equazione di Van't Hoff:

$$\Delta\pi_I(t) = \nu RT (c_I(t) - c_P) \quad (2.6)$$

Successivamente $L_p'(t)$ viene calcolato direttamente dall'equazione (2.4). In alternativa le stesse equazioni possono essere utilizzate per determinare il coefficiente di trasporto di materia una volta nota la permeabilità effettiva.

In questo lavoro, poiché la geometria del modulo è abbastanza complessa e di conseguenza è difficile determinare con precisione l'effettiva area interfacciale, abbiamo preferito procedere nel secondo dei modi sopra enunciati, determinando cioè prima k_L e poi L_p' in funzione del tempo. La procedura di calcolo parte dall'assunzione che la permeabilità effettiva della membrana raggiunta in condizioni asintotiche, $L_p'(\infty)$, è un valore noto dal momento che può essere determinata dai flussi con acqua pura misurati prima e dopo l'esposizione della membrana a soluzioni elettrolitiche. Infatti R_M può essere calcolata a partire dalla seguente equazione:

$$J_{V,w}^{prima} = \frac{\Delta P}{R_M} \quad (2.7)$$

in cui $J_{V,w}^{prima}$ rappresenta il flusso con acqua pura misurato subito dopo la procedura di lavaggio e quindi, in altre parole, *prima* che la membrana venga esposta a soluzioni elettrolitiche. $R_S(t)$ invece cresce nel tempo, in corrispondenza con la diminuzione di flusso di permeato, e raggiunge un valore asintotico, R_S^∞ , che dipende dal tipo di elettrolita in esame e che è rappresentativo delle condizioni stazionarie; questo valore può essere determinato utilizzando l'equazione (2.8), nella quale compaiono i flussi con acqua pura, $J_{V,w}^{dopo}$, determinati *dopo* l'esposizione alla soluzione salina:

$$J_{V,w}^{dopo} = \frac{\Delta P}{R_M + R_S^\infty} \quad (2.8)$$

A questo punto, determinata cioè $L_p'(\infty)$ come l'inverso della somma di R_M e R_S^∞ , il valore asintotico del flusso sperimentale, $J_v(\infty)$, ottenuto con la soluzione elettrolitica in esame, viene introdotto nell'equazioni (2.4) per calcolare sia la differenza di pressione osmotica effettiva che la concentrazione interfacciale corrispondenti a condizioni asintotiche. Infine si utilizza l'equazione (2.5) per calcolare il coefficiente di trasporto di materia, k_L ; i valori così ottenuti sono riportati in tabella 2.3.

| | <i>pH= 7.6</i> | | <i>pH= 4.6</i> |
|--|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|
| <i>k_L*10⁶ (m s⁻¹)</i> | 5 mol m⁻³ | 10 mol m⁻³ | 10 mol m⁻³ |
| NaCl | 7.1 | 7.1 | 5.6 |
| Na₂SO₄ | 15.0 | -- | 3.3 |
| CaCl₂ | 2.9 | 2.8 | 6.7 |

Tab. 2.3: coefficienti di trasporto di materia calcolati dai dati sperimentali

Una volta noto k_L , i valori di flusso sperimentale e concentrazione di permeato in funzione del tempo possono essere inseriti nell'equazione (2.5) in modo da ottenere $c_i(t)$ e quindi $\Delta\pi_i(t)$; successivamente la permeabilità effettiva della membrana in funzione del tempo, $L_p'(t)$, può essere determinata dall'equazione (2.4). In fig. 2.27 viene riportato un confronto fra i valori di permeabilità effettiva $L_p'(t)$ e i valori di permeabilità $L_p(t)$ determinati precedentemente con l'equazione (1.3); ovviamente la permeabilità effettiva (simboli neri) risulta essere leggermente più elevata di $L_p(t)$. Si può quindi concludere che il fenomeno di polarizzazione della concentrazione è effettivamente osservabile.

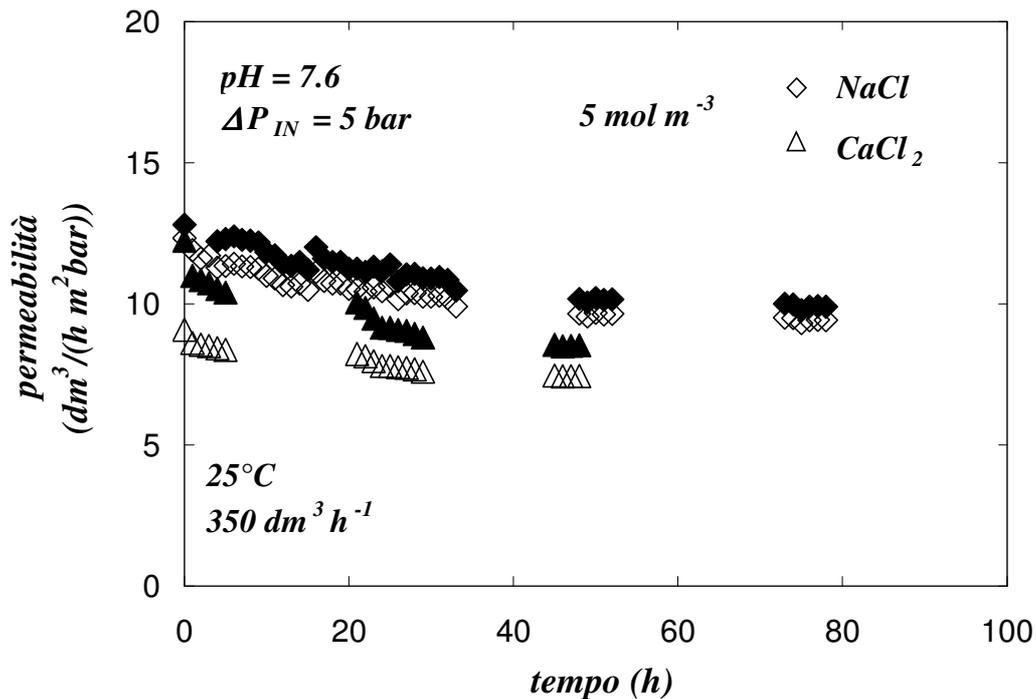


Fig 2.27: effetto della polarizzazione di concentrazione nella fase liquida. Permeabilità della membrana in funzione del tempo: confronto fra $L_p'(t)$ (simboli neri) e $L_p(t)$ (simboli bianchi).

E' possibile osservare anche che nel caso di soluzioni di cloruro di sodio, rappresentate in figura con i rombi, l'effetto sui flussi totali non è particolarmente rilevante, mentre diventa più apprezzabile per soluzioni di cloruro di calcio, riportate in figura con i triangoli. Gli stessi andamenti sono stati ottenuti per tutte le soluzioni in esame e i risultati nella loro totalità sono riportati nei diagrammi di parità delle figure 2.28 e 2.29, nei quali si nota chiaramente la dipendenza della permeabilità effettiva dal tipo di sale e dalla sua concentrazione nella soluzione di alimentazione.

In conclusione possiamo affermare che il tipo di elettrolita gioca un ruolo dominante sulla permeabilità della membrana in tutti i casi analizzati, anche se i fenomeni di polarizzazione della concentrazione non sono sempre trascurabili.

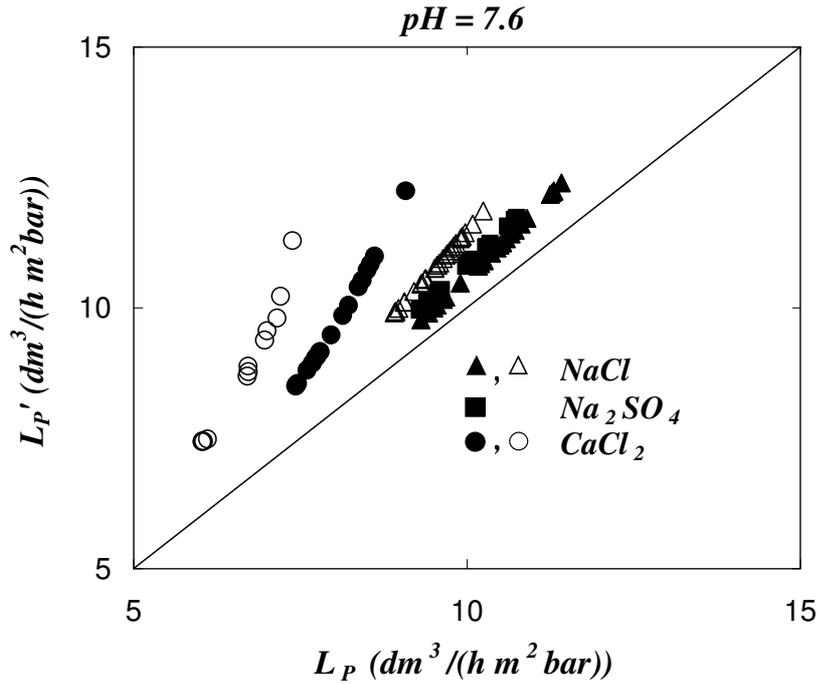


Fig 2.28: confronto fra $L_p'(t)$ e $L_p(t)$ per soluzioni acquose contenenti elettroliti a 5 $mol m^{-3}$ (simboli chiusi) e 10 $mol m^{-3}$ (simboli aperti) e a pH 7.6

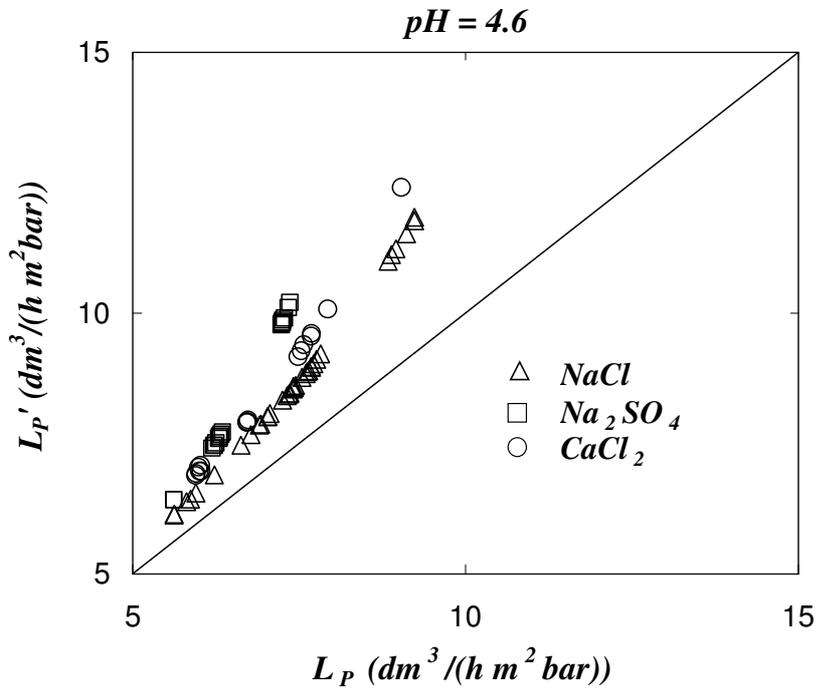


Fig 2.29: confronto fra $L_p'(t)$ e $L_p(t)$ per soluzioni acquose contenenti elettroliti a 10 $mol m^{-3}$ e a pH 4.6.

Ulteriore dimostrazione della non trascurabilità del fenomeno di polarizzazione della concentrazione ed allo stesso tempo dell'affidabilità del valore del coefficiente di trasporto di

materia calcolato a partire dai dati sperimentali, è data dall'analisi di figura 2.30, nella quale sono messi a confronto i flussi di volume in funzione del gradiente di pressione applicata, ΔP , (rombi neri) ottenuti con una soluzione di NaCl a 5 mol m^{-3} ed gli stessi flussi di volume in funzione però del gradiente di pressione effettivo (rombi bianchi), calcolato cioè in corrispondenza della concentrazione interfacciale.

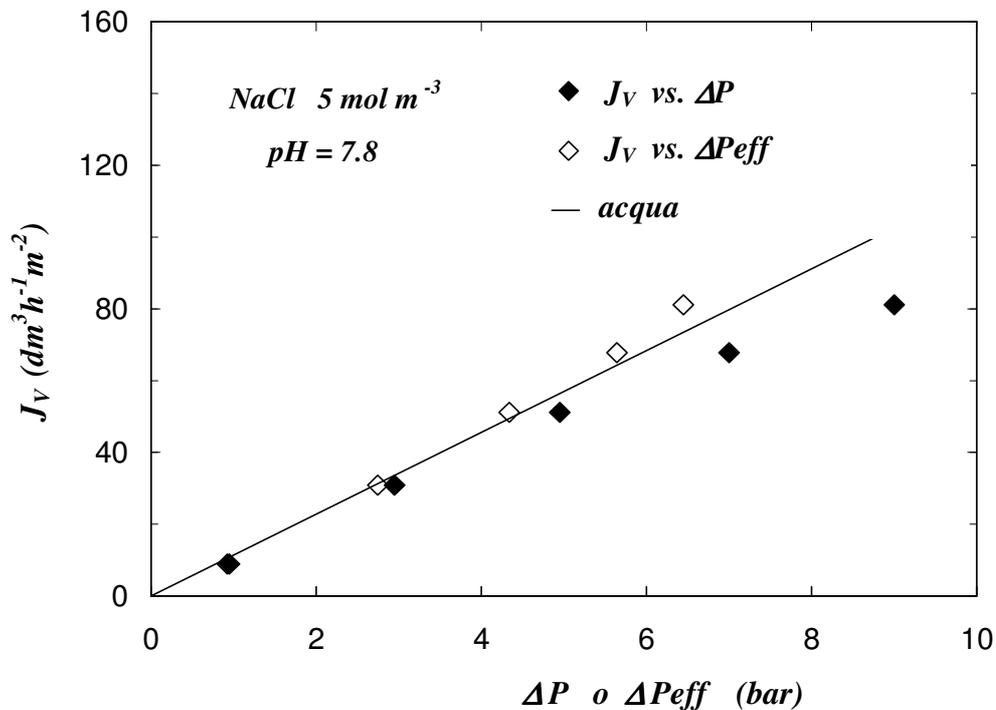


Fig 2.30: NF di soluzione acquose a 25°C . Effetto della polarizzazione di concentrazione sui flussi di volume in funzione del ΔP o del ΔP_{eff} per soluzione di NaCl a 5 mol m^{-3} e pH 7.8.

Si osserva che i flussi in funzione del ΔP si discostano notevolmente dalla linearità, mentre i flussi in funzione del ΔP_{eff} sono pressoché coincidenti, a meno dell'ultimo valore, con i flussi determinati con acqua pura (rappresentati dalla linea continua); in questo caso il coefficiente di trasporto di materia, k_L , è stato posto pari a $7.1 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$. La sovrastima dell'ultimo valore di flusso, corrispondente ad una pressione di ingresso al modulo di 9 bar, è probabilmente legata al fatto che il coefficiente di trasporto di materia è stato calcolato dai dati sperimentali ottenuti per una pressione di 5 bar.

Qualitativamente si può concludere che il procedimento di calcolo di k_L è piuttosto affidabile o nel peggiore dei casi ci pone in condizioni di sicurezza, poiché fornisce la massima quantificazione del fenomeno di polarizzazione. Ciò significa che, considerando i coefficienti di trasporto di tabella 2.3, la concentrazione interfacciale che ne consegue è la massima

ammissibile; se la concentrazione è inferiore ci si avvicina al caso di figure 2.15 e 2.17, dove imputavamo la riduzione della permeabilità nel tempo al solo effetto del sale.

2.9.2 EFFETTO DEL SALE SUI PARAMETRI STRUTTURALI

Poiché l'effetto di polarizzazione di concentrazione non rappresenta il fenomeno dominante sulla riduzione della permeabilità, è opportuno quantificare l'effetto dell'esposizione a soluzioni saline sui parametri strutturali della membrana.

In una situazione ideale, nel caso in cui si abbia cioè una distribuzione uniforme dei pori, assenza di fouling e condizioni per cui la concentrazione di polarizzazione sia trascurabile, il miglior modo per descrivere il flusso attraverso i pori della membrana è fornito dalla legge di Hagen-Poiseuille per moto laminare attraverso canali, rappresentata dalla seguente equazione [1]:

$$J_v = \frac{\varepsilon r_p^2 (\Delta P - \Delta \pi)}{8L\mu} \quad (2.9)$$

in cui r_p è il raggio medio dei pori, $\Delta P - \Delta \pi$ è la forza motrice effettiva del processo, L è lo spessore dello strato attivo della membrana, μ la viscosità del fluido all'interno del poro ed ε la porosità superficiale della membrana.

Se consideriamo i flussi misurati con acqua pura, la forza motrice del processo si riduce alla sola ΔP e ricordando che tali flussi sono legati alla permeabilità idraulica dall'equazione (2.1), l'equazione (2.11) può essere riscritta nella seguente forma:

$$L_{P,w} = \frac{\varepsilon r_p^2}{8L\mu} \quad (2.10)$$

Considerando quindi il rapporto fra le permeabilità idrauliche misurate *prima* e *dopo* l'esposizione a soluzioni elettrolitiche, ne risulta che esso è proporzionale al quadrato del rapporto dei raggi del poro nelle medesime condizioni. La riduzione delle dimensioni dei pori, e in senso lato la quantificazione dell'effetto del tipo di elettrolita sui parametri strutturali della membrana, può essere quantificata a partire dai dati di permeabilità, in accordo con la seguente relazione:

$$\frac{L_{P,w}^{dopo}}{L_{P,w}^{prima}} = \left(\frac{r_p^{dopo}}{r_p^{prima}} \right)^2 \quad (2.11)$$

I risultati così ottenuti sono riportati in tabella 2.4.

| $\frac{r_P^{dopo}}{r_P^{prima}}$ | $350 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$ | | | | $700 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$ |
|-------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|
| | 1 mol m ⁻³ pH 7.6 | 5 mol m ⁻³ pH 7.6 | 10 mol m ⁻³ pH 7.6 | 10 mol m ⁻³ pH 4.6 | 5 mol m ⁻³ pH 7.6 |
| <i>NaCl</i> | -- | 0.90 | 0.88 | 0.72 | 0.95 |
| <i>Na₂SO₄</i> | -- | 0.90 | -- | 0.72 | -- |
| <i>CaCl₂</i> | 0.90 | 0.85 | 0.78 | 0.72 | 0.90 |

Tab. 2.4: riduzione del raggio del poro dopo esposizione a varie soluzioni elettrolitiche

Si vede chiaramente che, in accordo con l'analisi qualitativa dei risultati sperimentali, ad una portata di ricircolo di $350 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$ e a pH leggermente basico, i sali con catione monovalente danno luogo alla stessa riduzione del raggio del poro, indipendente dalla concentrazione di elettrolita in alimentazione; i sali con catione divalente, invece, portano ad una riduzione più accentuata, che cresce all'aumentare della concentrazione di sale, a causa dello specifico legame chimico che il calcio origina con i gruppi carichi negativamente della superficie della membrana. Al contrario, a pH acido i tre sali danno luogo alla stessa riduzione delle dimensioni dei pori. Nel caso invece di una maggiore portata di ricircolo, l'effetto della polarizzazione di concentrazione è inferiore e quindi anche la concentrazione di sale all'interfaccia è minore; di conseguenza la riduzione del raggio del poro risulta più modesta, anche se risente ancora, all'incirca nelle stesse proporzioni del caso precedente a parità di pH, di un marcato effetto del tipo di elettrolita sull'entità della riduzione.

2.9.3 EFFETTO DEL SALE SULLA CARICA DI MEMBRANA

Questa tipologia di membrane presenta un punto di carica nulla a valori di pH nell'intorno di 6, misurato con soluzioni di KCl ad una concentrazione di 1 mol m^{-3} , per valori superiori la superficie presenta una carica fissa negativa, mentre per pH inferiori la carica fissa è positiva, come si vede chiaramente in figura 2.31.

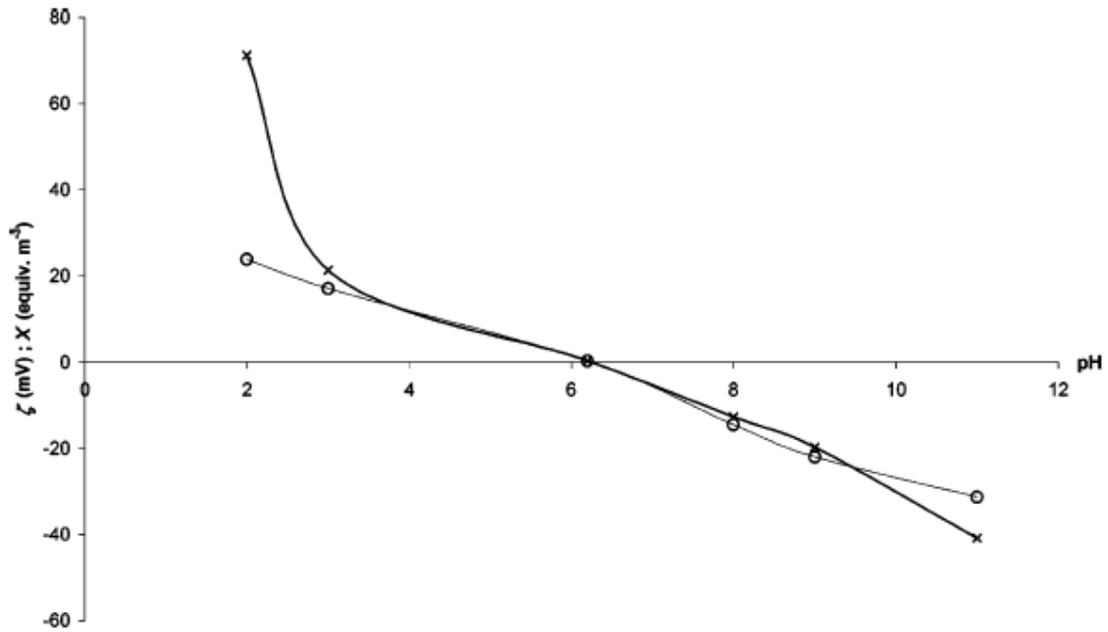


Fig 2.31: andamenti dello ζ - potential (simbolo: o) e della densità di carica volumetrica (simbolo: x) ottenuti per questa tipologia di membrane con soluzioni acquose di KCl a 1 mol m^{-3} [22].

In questo paragrafo viene valutata la carica di membrana corrispondente ad ogni condizione operativa analizzata, con l'obiettivo di capire se l'esposizione alle diverse soluzioni elettrolitiche procura significativi effetti sulla carica fissa; per fare ciò è stato utilizzato il modello DSPM&DE nella sua versione integrale.

Nel caso di soluzione acquose contenenti NaCl e Na_2SO_4 a 5 mol m^{-3} e pH 7.6 sono stati elaborati dati di reiezione in funzione della pressione in ingresso al modulo, ottenuti in condizioni di membrana appena lavata. I valori di carica corrispondenti sono stati ottenuti tramite una procedura di fitting volta alla minimizzazione della funzione devianza di dispersione, espressa come segue:

$$Dev_j = \sqrt{\sum_{k=1}^{n_{oss}} \frac{(R_{k,calc} - R_{k,sper})^2}{n_{oss} - 1}} \quad (2.12)$$

in cui n_{oss} rappresenta il numero di osservazioni sperimentali (J_v , $R_{k,sper}$) misurate per ogni concentrazione, mentre $R_{k,calc}$ è il valore di reiezione previsto dal modello nella sua versione integrale. I risultati ottenuti, considerando un raggio medio dei pori pari a 1.61 nm ed uno spessore effettivo della membrana di 18 μm , sono riportati in figure 2.32 e 2.33.

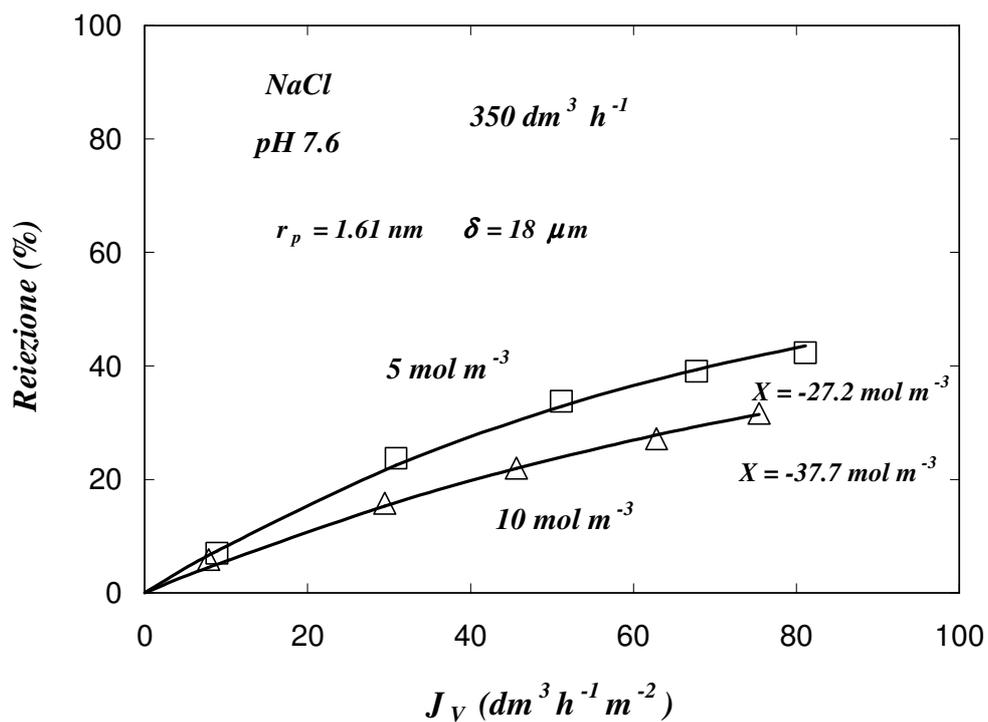


Fig 2.32: NF di soluzione acquose di NaCl a 5 e 10 mol m⁻³, pH 7.6 e 25°C. Confronto fra reiezioni sperimentali e reiezioni calcolate attraverso il modello; i simboli rappresentano le reiezioni sperimentali, le linee continue le previsioni del modello.

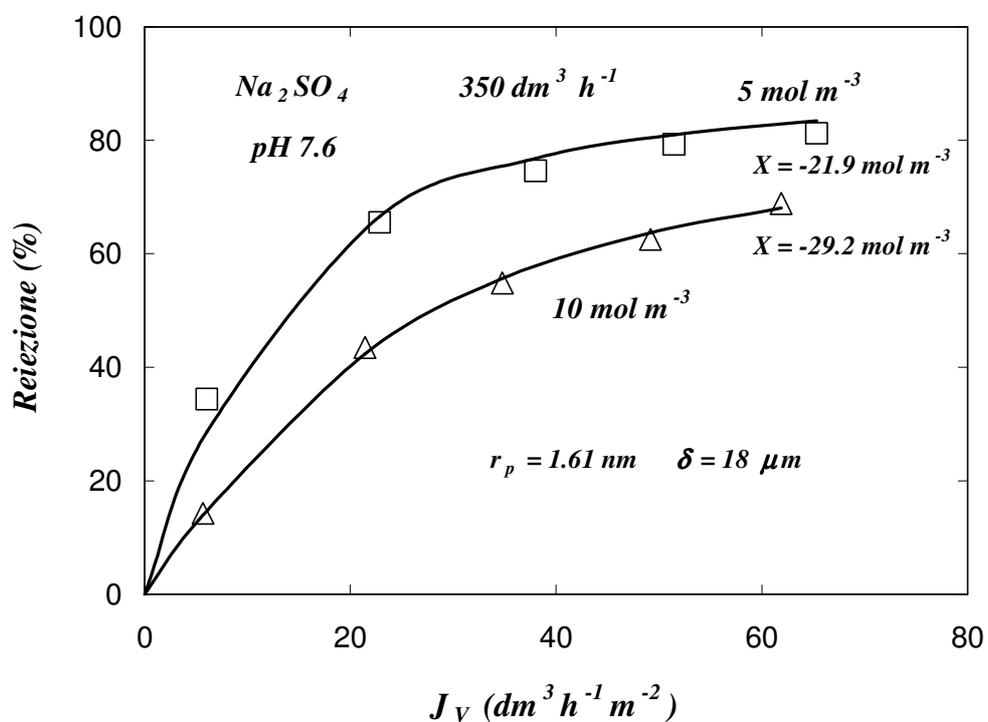


Fig 2.33: NF di soluzione acquose di Na₂SO₄ a 5 e 10 mol m⁻³, pH 7.6 e 25°C. Confronto fra reiezioni sperimentali e reiezioni calcolate attraverso il modello; i simboli rappresentano le reiezioni sperimentali, le linee continue le previsioni del modello.

Nelle figure sono riportate le reiezioni sperimentali (simboli) ed i corrispondenti valori determinati con il modello (linee continue); appare evidente la buona qualità del fitting, infatti la massima discrepanza si riscontra per soluzioni di Na_2SO_4 a 5 mol m^{-3} dove la devianza assume un valore di 2.43, mentre in tutti gli altri casi si attesta su valori prossimi ad 1. Il raggio del poro e lo spessore effettivo della membrana sono stati determinati applicando il modello DSPM a dati sperimentali ottenuti con soluti neutri [23] e trovano pieno riscontro con dati reperibili in letteratura per la stessa tipologia di membrane [22].

In tabella 2.5 sono riportati i risultati ottenuti utilizzando i dati sperimentali di reiezioni e flussi in funzione del tempo; i valori riportati sono stati calcolati sempre con il modello DSPM&DE versione integrale, minimizzando la devianza di equazione (2.12) ma in corrispondenza delle sole condizioni asintotiche, imponendo come raggio del poro il valore calcolato in analogia con le riduzioni delle dimensioni riportate in tabella 2.4 e come spessore effettivo $18 \mu\text{m}$. I risultati così ottenuti non si discostano molto dai valori di carica calcolabili facendo riferimento a condizioni di membrana pulita.

| X (mol m^{-3}) | 5 mol m⁻³ pH 7.6 | 10 mol m⁻³ pH 7.6 | 10 mol m⁻³ pH 4.6 |
|-------------------------------------|--|---|---|
| <i>NaCl</i> | - 24.4 $r_p = 1.45 \text{ nm}$ | - 39.2 $r_p = 1.45 \text{ nm}$ | 25.1 $r_p = 1.16 \text{ nm}$ |
| <i>Na₂SO₄</i> | - 16.8 $r_p = 1.45 \text{ nm}$ | --- | 6.6 $r_p = 1.16 \text{ nm}$ |
| <i>CaCl₂</i> | - 9.0 $r_p = 1.37 \text{ nm}$ | - 12.9 $r_p = 1.26 \text{ nm}$ | 13.4 $r_p = 1.16 \text{ nm}$ |

Tab. 2.5: densità di carica volumetrica determinata attraverso il modello DSPM&DE (r_p variabile, $\delta = 18 \mu\text{m}$) per le varie soluzioni elettrolitiche

Tutti i valori di carica determinati sono stati calcolati trascurando l'effetto della polarizzazione di concentrazione; infatti dall'osservazione di figure 2.27 – 2.29 si evince chiaramente che tale fenomeno ha una maggiore rilevanza per le soluzioni contenenti cloruro di calcio; per tali soluzioni il calcolo della carica è stato effettuato solo alle condizioni asintotiche, poiché non sono state fatte prove di reiezione al variare della pressione in ingresso, ed in tali condizioni l'entità della polarizzazione di concentrazione non è particolarmente rilevante.

Analizzando quindi i risultati ottenuti vediamo che siamo in perfetta analogia con quanto ci aspettavamo dopo l'analisi dei risultati sperimentali. Infatti, considerando i valori di carica determinati per i tre sali a pH 7.6, vediamo che a parità di concentrazione la membrana è sempre carica negativamente, ma il tipo di elettrolita esercita un diverso effetto di schermatura sulla carica; nel caso di soluzioni acquose di NaCl o Na₂SO₄ la carica è fortemente negativa ed è lievemente schermata nel caso di Na₂SO₄ a causa della maggiore concentrazione di contro ioni (Na⁺) presenti in soluzione. Nel caso invece di soluzioni di cloruro di calcio l'adsorbimento del contro ione porta ad una forte schermatura della carica che si presta bene a giustificare i bassi valori di reiezione ottenuti nel corso delle prove sperimentali. Al contrario, per valori di pH acidi, le cariche ottenute con le tre soluzioni sono tutte positive ed il valore più basso si ottiene con soluzioni di Na₂SO₄ a causa della forte schermatura dovuta all'adsorbimento dello ione SO₄²⁻; invece per le soluzioni di cloruro di sodio e cloruro di calcio il contro ione è lo stesso (Cl⁻) ed il suo adsorbimento da luogo ad una maggiore schermatura nel caso di soluzioni acquose di CaCl₂ a causa della sua maggiore concentrazione in soluzione.

Con queste considerazioni si chiude dunque il discorso sull'effetto che il tipo di sale esercita sulle prestazioni della membrana e si può concludere che tale effetto rappresenta il fenomeno dominante da dover considerare e da voler conoscere per una accurata caratterizzazione della membrana. Infatti abbiamo visto che il fenomeno di polarizzazione di concentrazione, benché sia presente, non risulta essere determinante, mentre l'adsorbimento di sale sulla superficie della membrana esercita un duplice effetto sulle prestazioni: influisce sui parametri strutturali della membrana, ostruendo il raggio dei pori, e determina la carica superficiale che è poi responsabile delle reiezioni ottenibili.

2.10 DIGRESSIONE SUL REGIME DI MOTO ALL'INTERNO DEL MODULO

Nel paragrafo 2.9.1 è stata effettuata una stima dell'entità della polarizzazione di concentrazione a partire dai dati sperimentali; sono stati infatti utilizzati i dati di permeabilità idraulica, misurati prima e dopo l'esposizione della membrana alle soluzioni saline, al fine di determinare il coefficiente di trasporto di materia e di conseguenza la concentrazione interfacciale. Abbiamo detto che è stata seguita questa via perché, a causa della complessità del modulo, è difficile stabilire quale sia l'area interfacciale realmente interessata al trasporto di materia e quindi risulta piuttosto complesso stimare precisamente il coefficiente di trasporto di materia. Infatti per effettuare una valutazione di tale coefficiente si può fare riferimento a relazioni tra numeri adimensionali, che, nel caso specifico, sono del tipo $Sh = f(Re, Sc)$, dove i numeri adimensionali Sh , Re e Sc , sono definiti come segue:

$$Sh = \frac{kd_H}{D} \quad \text{numero di Sherwood} \quad (2.13)$$

$$Re = \frac{\rho u d_H}{\mu} \quad \text{numero di Reynolds} \quad (2.14)$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D} \quad \text{numero di Schmidt} \quad (2.15)$$

dove ρ , μ , D rappresentano rispettivamente la densità, la viscosità della soluzione acquosa all'interno del modulo e il coefficiente di diffusione del soluto in soluzione, u è la velocità del fluido nei canali interni e d_H è il diametro idraulico relativo ai canali interni della membrana (2.6 mm). Il coefficiente di diffusione del soluto si ricava dalla seguente correlazione:

$$D = \frac{\frac{|z_+| + |z_-|}{D_+} + \frac{|z_-| + |z_+|}{D_-}}{2} \quad (2.16)$$

in cui z_+ e z_- rappresentano le valenze di catione ed anione rispettivamente, mentre D_+ e D_- sono stati considerati coincidenti ai coefficienti di diffusione a diluizione infinita dei corrispondenti cationi ed anioni. La velocità del fluido, u , invece, si ricava direttamente dalla portata misurata in alimentazione, Q , tenendo conto che essa si ripartisce nei tre canali della sezione "a trifoglio" della membrana; ovvero:

$$u = \frac{4Q}{3\pi d_H^2} \quad (2.17)$$

Il legame funzionale tra queste tre grandezze adimensionali si può ricavare nel caso di regime di moto laminare e geometrie semplici; nella maggior parte dei casi occorre fare riferimento a relazioni ottenute per via sperimentale per configurazioni di moto più realistiche e complesse e comunque riconducibili alla forma $Sh = a \cdot Re^b \cdot Sc^c$.

Per una portata pari a $350 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$ si calcola un valore di $Re = 11500$, per cui si può affermare che il sistema opera in condizioni di regime turbolento; in queste condizioni vale la seguente correlazione fra numeri dimensionali:

$$Sh = 0.023 Re^{0.83} Sc^{1/3} \quad \text{per } 0.6 < Sc < 2500 \quad 2000 < Re < 35000 \quad (2.18)$$

Ipotizzando che lo scambio di materia avvenga su tutta l'area interna dei canali si ottengono i coefficienti di trasporto riportati in tabella 2.6.

| <i>sale</i> | $k_L * 10^4 \text{ (m s}^{-1}\text{)}$ |
|-------------------------------------|--|
| NaCl | 2.05 |
| Na₂SO₄ | 1.71 |
| CaCl₂ | 1.81 |

Tab. 2.6: coefficienti di trasporto di materia calcolati dalla correlazione per lo scambio di materia in regime di moto turbolento.

Si osserva che i valori così ottenuti sono maggiori di quelli determinati dai dati sperimentali, riportati in tabella 2.3, di ben due ordini di grandezza; inoltre i valori del coefficiente di trasporto sono decisamente bassi e tali da fornire una concentrazione interfacciale, calcolata attraverso l'equazione (2.5), pressoché coincidente con la concentrazione di alimentazione, il che ci porterebbe a concludere che in queste condizioni non vi è rilevanza del fenomeno di polarizzazione della concentrazione per nessuna delle soluzioni testate.

Si può procedere analogamente assumendo un regime di transizione, dato che alle condizioni operative in esame il numero di Reynolds non è poi così elevato da poter confermare con assoluta certezza un regime turbolento completamente sviluppato. Così facendo si può stimare il coefficiente di trasporto di materia dalla correlazione (2.19):

$$Sh = 0.116(Re^{2/3} - 125)Sc^{1/3} \left[1 + \left(\frac{d_H}{l} \right)^{2/3} \right] \quad (2.19)$$

che vale per numeri di Reynolds compresi fra 2100 e 10000 ed in cui l rappresenta la lunghezza del modulo. I valori così ottenuti, ipotizzando sempre che lo scambio di materia avvenga su tutta la superficie interna dei canali, sono riportati in tabella 2.7.

| <i>sale</i> | $k_L * 10^4 \text{ (m s}^{-1}\text{)}$ |
|-------------------------------------|--|
| NaCl | 1.75 |
| Na₂SO₄ | 1.46 |
| CaCl₂ | 1.55 |

Tab. 2.7: coefficienti di trasporto di materia calcolati dalla correlazione per lo scambio di materia in regime di transizione.

Ancora una volta, pur avendo determinato valori minori rispetto al caso precedente, i coefficienti di trasporto così calcolati si discostano di due ordini di grandezza da quelli determinati a partire dai dati sperimentali e non prevedono variazioni della concentrazione interfacciale rispetto alla concentrazione di alimentazione.

A questo punto è opportuno ricordare che quando un fluido entra in un condotto lo strato limite comincia a formarsi all'ingresso, mentre il profilo di velocità si può considerare completamente sviluppato quando il confine dello strato limite coincide con l'asse del condotto. Le condizioni fluidodinamiche all'inizio del condotto influenzano ampiamente la lunghezza necessaria affinché il profilo di velocità sia completamente sviluppato; infatti in condizioni di regime turbolento se l'ingresso nel condotto è brusco, lo strato limite sarà probabilmente turbolento sin dall'inizio, se invece la sezione d'ingresso è arrotondata lo strato limite può essere laminare subito dopo l'entrata e diventare turbolento solo ad una certa distanza. La formazione di un profilo di velocità completamente sviluppato richiede comunque sempre una considerevole lunghezza e nel caso di moto turbolento non sono disponibili correlazioni generali per predire tale distanza, che tra l'altro è maggiore per una sezione d'ingresso arrotondata dato che la porzione iniziale dello strato limite è laminare ed uno strato laminare aumenta in spessore molto più lentamente di uno turbolento; in generale è stato osservato che a numeri di Reynolds maggiori di 10000 sono necessarie lunghezze di ingresso maggiori di 50 volte il diametro del tubo affinché il profilo di velocità turbolento sia completamente sviluppato [24].

Nel nostro caso, essendo il diametro idraulico dei canali pari a 2.6 mm, è necessaria una lunghezza superiore a 180 mm, affinché la membrana lavori effettivamente in condizioni di regime turbolento; ciò significa che almeno per un terzo dei canali è lecito ipotizzare che ci sia uno strato limite laminare a ridosso della superficie nel quale poter utilizzare l'approssimazione di Leveque per stimare il coefficiente di trasporto. Tale approssimazione rappresentata dall'equazione (2.20):

$$Sh = 1.615 \left(\frac{d_H}{l} \right)^{1/3} (\text{Re} \cdot Sc)^{1/3} \quad (2.20)$$

che vale in condizioni di regime laminare e per valori di $\text{Re}Scd/L > 30$. I risultati così ottenuti sono riportati in tabella 2.8.

| <i>sale</i> | $k_L * 10^5 \text{ (m s}^{-1}\text{)}$ |
|-------------------------------------|--|
| NaCl | 2.52 |
| Na₂SO₄ | 2.11 |
| CaCl₂ | 2.23 |

Tab. 2.8: coefficienti di trasporto di materia calcolati dalla correlazione per lo scambio di materia in regime laminare.

Confrontando questi valori con quelli determinati a partire dai dati sperimentali si osserva che c'è ancora una notevole discrepanza, però ora i valori risultano superiori di un solo ordine di grandezza. Tale discrepanza può a questo punto essere ridotta ipotizzando che lo scambio di materia non avvenga su tutta l'area interfacciale, ma solamente su una porzione di essa poiché, a causa della geometria a trifoglio del modulo, nelle zone più interne dei canali lo scambio con l'esterno risulta essere sfavorito. Così, ipotizzando che si abbia lo scambio solo su metà della superficie e più precisamente sulla parte dei canali che si affaccia verso l'esterno del modulo, i valori dei coefficienti di scambio di materia determinati dai dati sperimentali e dall'approssimazione di Leveque diventano quelli riportati in tabella 2.9.

| | <i>Dati sperimentali 5 mol m⁻³ pH 7.6</i> | <i>Approssimazione di Leveque</i> |
|-------------------------------------|--|--|
| <i>sale</i> | $k_L * 10^5 \text{ (m s}^{-1}\text{)}$ | $k_L * 10^5 \text{ (m s}^{-1}\text{)}$ |
| NaCl | 1.42 | 2.00 |
| Na₂SO₄ | 3.00 | 1.67 |
| CaCl₂ | 0.58 | 1.77 |

Tab. 2.9: coefficienti di trasporto di materia calcolati dai dati sperimentali e dall'approssimazione di Leveque, ipotizzando lo scambio su metà della superficie interna dei canali.

Alla luce di queste ipotesi si ottengono coefficienti di trasporto dello stesso ordine di grandezza sia a partire dai dati sperimentali, sia utilizzando una correlazione reperibile in

letteratura e valevole per moti laminari nella regione di ingresso, appunto l'approssimazione di Leveque. Ciò che si può quindi concludere è che l'ipotesi che all'interno del modulo ci sia uno strato limite con profilo di velocità lineare a ridosso della superficie è sicuramente l'unica che possa giustificare i valori dei coefficienti di trasporto determinati dai dati sperimentali. Questo significa che valutare il fenomeno di polarizzazione di concentrazione tramite questi coefficienti è sicuramente un'ipotesi conservativa, perchè nelle condizioni di funzionamento in cui dovrebbe essere collocato il nostro sistema, in regime di moto turbolento, la polarizzazione di concentrazione risulterebbe trascurabile. Questo, ancora una volta, ci porta ad individuare quale parametro chiave per l'interpretazione dei risultati sperimentali l'effetto del tipo di elettrolita.

2.11 CONCLUSIONI

In questo capitolo è stata presa in esame la caratterizzazione sperimentale di una membrana ceramica da nanofiltrazione in TiO_2 e ZrO_2 supportata su $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Dopo una breve descrizione della membrana utilizzata e della procedura operativa seguita durante le prove, si è passato alla descrizione dei risultati sperimentali ottenuti con soluzioni acquose di NaCl , Na_2SO_4 o CaCl_2 , in un ampio campo di concentrazioni di alimentazione e per due diversi valori di pH.

Sono state analizzate le proprietà di permeazione, misurando i flussi di volume, e l'efficienza di separazione, misurando invece la reiezione. Il risultato più interessante è stato riscontrare che la permeabilità al sale diminuisce all'aumentare del tempo di esposizione della membrana ad una soluzione elettrolitica con fissata concentrazione, pH e portata di ricircolo; la reiezione risulta invece pressoché invariata nel tempo. Inoltre è stato messo in luce che sia la permeazione che l'efficienza di separazione dipendono dal pH di alimentazione e che, anche se l'effetto della polarizzazione di concentrazione non è in generale trascurabile per tutti i casi analizzati, l'effetto del tipo di elettrolita è dominante nel determinare il declino dei flussi nel tempo. Si è visto anche che l'elettrolita ha un effetto permanente sulle prestazioni delle membrane e ciò trova conferma nelle misure delle permeabilità idraulica effettuate prima e dopo l'esposizione della membrana alle soluzioni saline, le quali portano a permeabilità dopo l'esposizione inferiori rispetto ai valori misurati a membrana appena lavata.

E' stato concluso che la riduzione di permeabilità è essenzialmente dovuta alle interazioni fra gli ioni in soluzione ed il materiale anfotero della membrana; a seconda del valore di pH, infatti, l'elettrolita può modificare i parametri strutturali ed il valore e il segno della carica di membrana. In generale i gruppi superficiali di questa tipologia di membrane, $-\text{MOH}$ (dove M rappresenta Ti o Zr), danno luogo a dissociazioni acido a base a seconda del pH a cui si trovano esposte, portando alla formazione di gruppi carichi positivamente o negativamente ($-\text{MOH}_2^+$, $-\text{MO}^-$). A pH 7.6 si suppone che la membrana abbia una carica fissa negativa, perciò il meccanismo di interazione predominante è il site-binding del catione sui gruppi $-\text{MO}^-$: i sali con catione monovalente, come appunto NaCl e Na_2SO_4 , danno luogo ad interazioni di natura simile e quindi a valori di permeabilità e di carica di membrana confrontabili; i sali con catione divalente, il CaCl_2 , danno luogo invece a permeabilità inferiori e a cariche di membrana maggiori, in valore assoluto, a causa della particolare interazione chimica a cui danno origine. Infatti gli ioni calcio possono legarsi covalentemente con quattro ossigeni della superficie [20], causando una forte riduzione delle dimensioni dei pori e, quindi, ostacolando la permeazione, e

contemporaneamente provocando una forte schermatura della carica di membrana, la quale porta a reiezioni molto basse. Al contrario, a pH 4.6 si suppone che la membrana abbia una carica fissa positiva, perciò il meccanismo predominante sembra essere il site-binding dell'anione sui gruppi $-\text{MOH}_2^+$: in questo caso entrambi i contro ioni (Cl^- e SO_4^{2-}) danno luogo allo stesso tipo di interazione, che porta ad una permeabilità simile per tutte le soluzioni testate e a cariche di membrana sempre positive, ma più o meno schermate in virtù della maggiore valenza dell'anione o della sua maggiore concentrazione in alimentazione.

Questi risultati mettono chiaramente in evidenza che le prestazioni ottenute dipendono fortemente dal comportamento anfotero della membrana e dalla natura chimica dell'elettrolita presente in soluzione, il quale origina differenti interazioni con il materiale superficiale che vanno ad influenzare sia i parametri strutturali della membrana che il meccanismo di formazione della carica.

CAPITOLO 3

CARATTERIZZAZIONE DI MEMBRANE POLIMERICHE

3.1 INTRODUZIONE E STATO DELL'ARTE

Nel capitolo precedente sono state analizzate nello specifico le tecniche di caratterizzazione e le prestazioni di un campione di membrana ceramica da nanofiltrazione, in questo capitolo invece verrà preso in esame un campione di membrane polimeriche, le quali sono tipicamente membrane asimmetriche composte da diversi film sottili sovrapposti, nelle quali lo strato selettivo è costituito di poliammidi aromatiche, polisulfone, polietersulfone, polivinil alcol sostituito, poliacrilonitrile e vari altri materiali modificati a partire da questi. A causa dei materiali utilizzati per confezionare queste membrane e dei post-trattamenti chimici che subiscono, sono presenti sulla superficie delle zone ionizzabili costituite da gruppi sulfonici, carbossilici ed amminici. Di conseguenza, qualora le membrane vengano messe in contatto con una soluzione acquosa elettrolitica, le loro prestazioni dipendono dalla carica che si origina sulla superficie, che a sua volta è funzione, essenzialmente, del pH di alimentazione e del tipo e della concentrazione di ioni a contatto con la superficie della membrana stessa.

La ricerca in questo settore si trova oggi ad uno stadio piuttosto avanzato e si può asserire con certezza che nel caso di soluzioni elettrolitiche contenenti sali singoli e simmetrici, come NaCl e KCl, la reiezione, a valori di pH mantenuti costanti, diminuisce all'aumentare della concentrazione di sale, mentre è caratterizzata dalla presenza di un punto di minimo all'aumentare del pH di alimentazione, come si vede chiaramente in figure 3.1 (a) e 3.2 [25,26]; nel caso invece di elettroliti non simmetrici le interazioni chimiche che si originano fra sale e membrana possono assumere notevole rilevanza, al punto da poter provocare andamenti opposti rispetto a quelli osservati con elettroliti simmetrici, come riportato in figure 3.1 (b) e 3.2. I risultati più interessanti si possono ottenere con membrane di poliammide poste in contatto con soluzioni acquose contenenti ioni magnesio o ioni calcio: nel caso di soluzioni acquose contenenti $MgCl_2$ la reiezione aumenta all'aumentare della concentrazione e presenta un punto di massimo all'aumentare del pH; un comportamento analogo si può osservare anche nel caso di soluzioni acquose di $CaCl_2$, anche se, sebbene molti autori abbiano preso in considerazione soluzioni elettrolitiche contenenti ioni calcio, sono reperibili al riguardo solo pochi dati e in

ristretti campi di composizioni, pH e pressioni di esercizio; ad esempio Hagemeyer e Gimbel [25] presentano alcuni dati di reiezione per membrane Desal – 5 DK in presenza di soluzioni acquose di CaCl_2 ma per concentrazioni d'alimentazione comprese fra 0.5 e 50 mol m^{-3} e per un solo valore di pH (figura 3.1 (b)).

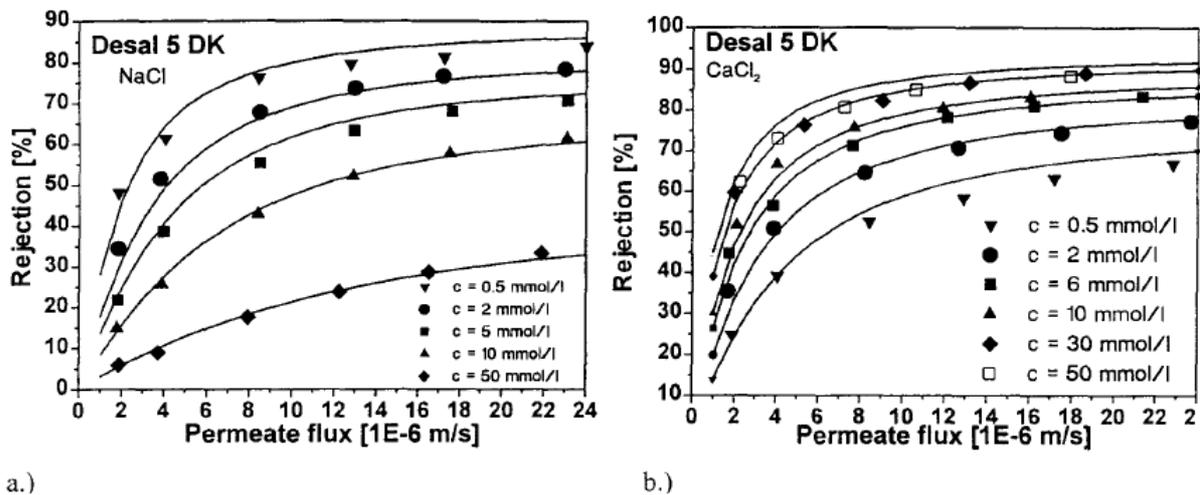


Fig. 3.1: NF di soluzioni acquose di NaCl (a) e CaCl_2 (b) a pH 7. Reiezioni in funzione del flusso attraverso la membrana [25].

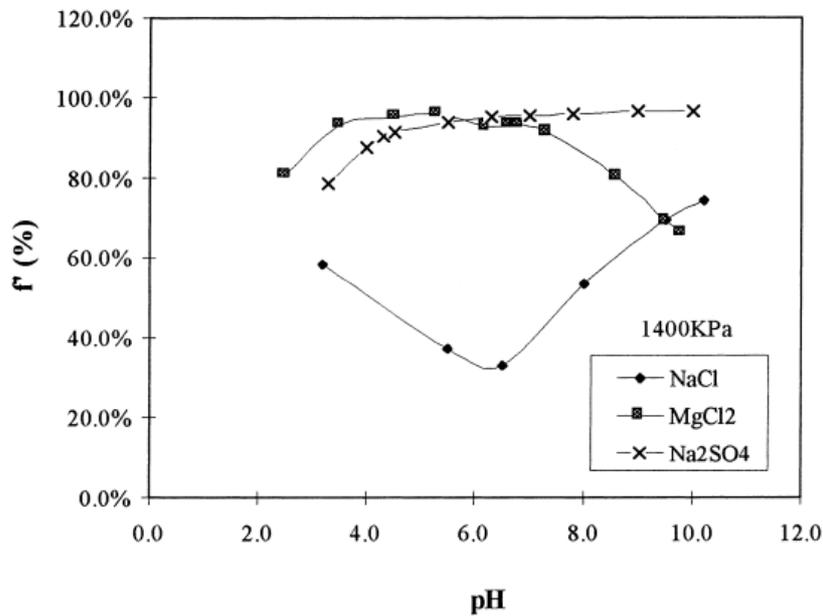


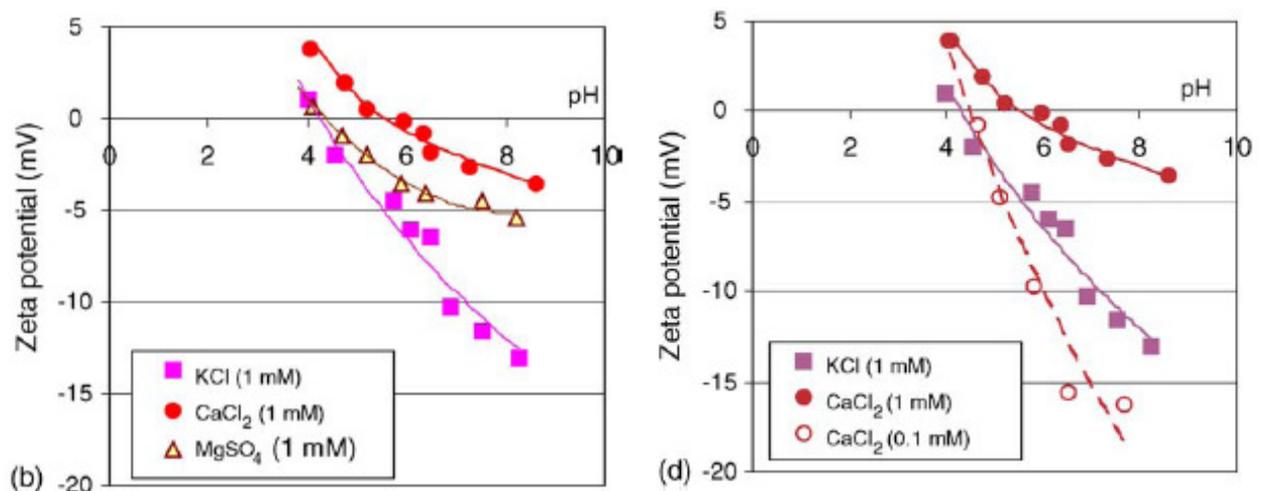
Fig. 3.2: NF di soluzioni acquose di NaCl, Na_2SO_4 e CaCl_2 . Reiezioni in funzione del pH [26].

Quanto vedremo nel seguito si colloca all'interno di questo settore di ricerca e si pone come obiettivo quello di colmare parte delle lacune esistenti al riguardo per poter poi fornire una caratterizzazione sperimentale completa delle prestazioni di un campione di membrana Desal – 5

DK in presenza di soluzioni elettrolitiche contenenti sali monovalenti (NaCl) o sali divalenti (CaCl₂).

Inoltre è ormai noto che la superficie delle membrane da NF è caratterizzata dalla presenza di cariche che dipendono strettamente dal pH di alimentazione e dal tipo e concentrazione di elettrolita presente in soluzione. Misure di streaming potential, riportate in figure 3.3 e 3.4, evidenziano che le interazioni che originano gli ioni multivalenti con il materiale costituente la membrana sono molto più forti di quelle che formano gli ioni monovalenti; in particolare i legami del calcio con i siti ionizzati della superficie sono così rilevanti che i valori di ζ – potential possono passare da negativi a positivi e che i valori di pH a cui si localizzano i punti di carica nulla sono ampiamente influenzati dalla concentrazione di sale presente.

Fig. 3.3: misure di streaming potential in funzione del pH per una membrana poliammidica in presenza di varie



soluzioni elettrolitiche [27].

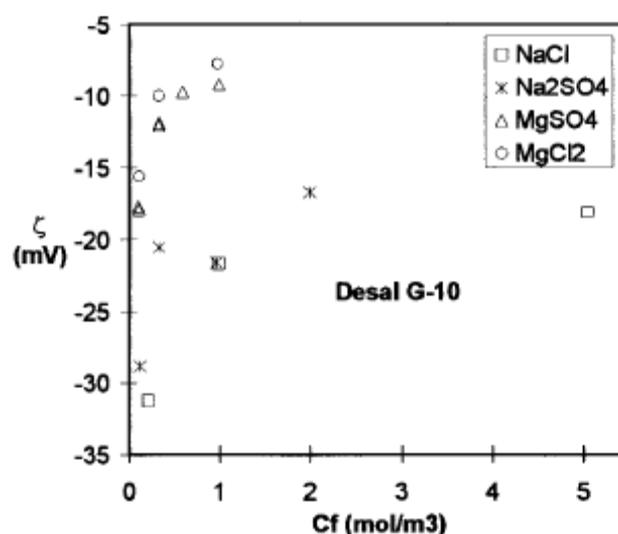


Fig. 3.4: misure di streaming potential in funzione della concentrazione d'alimentazione per una membrana Desal – G 10 in presenza di varie soluzioni elettrolitiche [6]

In questo capitolo verranno messi in evidenza i parametri fondamentali che determinano le prestazioni di un campione di membrana poliammidica Desal-5 DK, prodotta dalla Desal Inc. (Vista, California, Stati Uniti). Verranno studiati gli effetti della concentrazione e del pH di alimentazione sia sulla reiezione del sale sia sulla reiezione del protone, per soluzioni acquose contenenti cloruro di sodio o cloruro di calcio, con l'obiettivo di fornire una descrizione completa dell'atipico comportamento riscontrato in presenza di soluzioni elettrolitiche contenenti ioni non simmetrici. La caratterizzazione si completerà poi con il calcolo della densità di carica superficiale corrispondente ad ogni condizione operativa analizzata, attraverso l'utilizzo del modello DSPM&DE; i risultati ottenuti permetteranno la comprensione dei principali fenomeni che sono alla base dei differenti comportamenti sperimentalmente osservati.

3.2 CARATTERISTICHE DELLA MEMBRANA

L'analisi sperimentale di caratterizzazione è stata condotta su un campione di membrana DK prodotta dalla Desal Inc. Si tratta di una membrana con strato attivo a film sottile (THF), del tipo Desal – 5, caratterizzata da un peso molecolare di cut-off compreso tra 150 e 300 Dalton, per molecole organiche non cariche, e da una reiezione nominale al MgSO_4 del 98%, intendendo per reiezione nominale quella valutata con una concentrazione di MgSO_4 pari a 1000mg L^{-1} , ad una pressione di 600 kPa (1000 psig) ed una temperatura di 25°C.

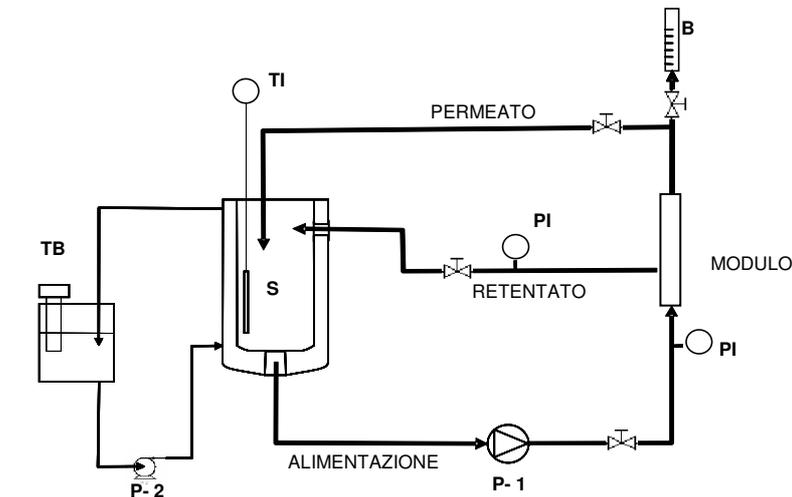
La composizione della membrana non è nota con esattezza, ma dovrebbe essere costituita da uno strato attivo di poliammidi, probabilmente aromatiche, supportato su una matrice di polisulfone. Le poliammidi sono caratterizzate da legami del tipo —CO—NH— e la presenza del carbonile le rende polimeri facilmente funzionalizzabili. Queste vengono prodotte mediante polimerizzazioni a stadi (per condensazione e per addizione) a partire da acidi dicarbossilici e diammine, con formazione di acqua come coprodotto, o da dinitrili e dioli senza coprodotti. Le caratteristiche della membrana sono riportate in tabella 3.1; si noti come il campo di temperatura sia notevolmente più ristretto di quello delle membrane ceramiche prese in considerazione nel capitolo precedente.

| <i>Caratteristiche della membrana</i> | |
|---------------------------------------|----------------------------|
| Supporto | Polisulfone |
| Strato attivo | Poliammide |
| Cut off | 100 – 300 Da |
| Area di membrana | 39 cm ² |
| Tipico intervallo di pressione | 70÷400 psig (483÷2758 kPa) |
| Massima pressione | 500 psig (3448 kPa) |
| Massima temperatura | 50°C |
| Range di pH | 2 – 11 |
| Range di pH per il lavaggio | 1 – 11.5 |

Tab. 3.1: caratteristiche della membrana fornite dal produttore (Desal Inc.)

3.3 IMPIANTO

Le prove sperimentali sono state condotte nell'impianto da nanofiltrazione in scala pilota, schematizzato nella figura seguente, funzionante in ricircolo totale e con una portata di $700 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$.



| | | | |
|-----------------|------------------|-----------|---------------------------|
| B | Buretta | TI | Termometro |
| P-1, P-2 | Pompa | TB | Bagno termostatico |
| PI | Manometro | S | Serbatoio |

Figura 3.5: schema dell'impianto da nanofiltrazione

L'impianto può essere impiegato in ricircolo totale, qualora il permeato ed il retentato ritornino nel serbatoio, o in concentrazione della soluzione di partenza, qualora solamente il retentato venga riportato nel serbatoio ed il permeato venga invece continuamente prelevato. Nelle prove effettuate si è scelto di lavorare sempre in ricircolo totale, in tal modo le caratteristiche dell'alimentazione, in termini di concentrazione di sale e pH della soluzione, si mantengono costanti nel corso di tutta la prova.

La soluzione d'alimentazione viene quindi prelevata dal fondo di un serbatoio in acciaio AISI 316, del volume di 55 dm^3 , e viene pompata fino al modulo in cui è alloggiata la membrana; qui parte dell'alimentazione, per l'appunto il permeato, passa attraverso la membrana e viene raccolta in una buretta graduata, in cui è possibile calcolare il valore di flusso cronometrando il tempo necessario affinché il permeato ne riempia un volume noto (ad esempio 1 ml), successivamente viene ricircolato al serbatoio, sul cui fondo è posta una valvola a tre vie,

grazie alla quale il fluido all'interno del serbatoio può accedere alternativamente alla tubazione di alimentazione o allo scarico. La pompa (P – 1) utilizzata per la circolazione del fluido è una pompa alternativa Atema a tre pistoni (modello WS101) con portata nominale di $14.5 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ a $1450 \text{ giri min}^{-1}$ e pressione differenziale di 65 bar; la portata del fluido nell'impianto viene impostata per mezzo di un inverter, ossia un convertitore di frequenza statico che, opportunamente tarato, permette di regolare la frequenza alimentata e quindi la velocità del motore. Trattandosi di una pompa alternativa, è particolarmente critico il problema delle oscillazioni indotte dal movimento dei pistoni, per cui è presente, per garantire una lettura più accurata, anche uno smorzatore di pulsazioni a membrana con precarica di azoto, ricaricabile, con un volume di 0.35 dm^3 e pressione di precarica pari a 35 bar.

Il controllo della pressione ai fini operativi è reso possibile da una valvola a spillo, che consente la regolazione della pressione in mandata della pompa. Due manometri, posti rispettivamente all'ingresso e all'uscita del modulo, permettono di visualizzare le pressioni e quindi le perdite di carico. Per il controllo della temperatura, il serbatoio di alimentazione è munito di una camicia esterna, che è alimentata, attraverso la pompa P – 2, da un bagno termostatico; il riscaldamento del bagno è garantito da una testa termostatica, il raffreddamento invece, quando necessario, è realizzato da un secondo serpentino munito di un'elettrovalvola collegata alla linea dell'acqua di rete. Una termoresistenza (TI) è immersa nel serbatoio e collegata al quadro comandi, così da consentire la visualizzazione della temperatura sul relativo display e il controllo della stessa: si fissa un valore di set-point sulla base del quale è azionata, tramite un controllo ON-OFF, l'elettrovalvola del serpentino, qualora la temperatura dovesse superare il valore fissato.

Il quadro degli strumenti consente il controllo del processo e permette la visualizzazione, sui relativi display, dei parametri operativi (temperatura e pressione). La sicurezza dell'impianto è garantita sia da un dispositivo meccanico che da uno elettrico. La pompa è munita, infatti, di una valvola di sicurezza a molla tarabile. Inoltre nel circuito è presente un trasduttore di pressione di tipo piezoelettrico collegato al quadro comandi che permette di visualizzare e controllare la pressione, fissandone un valore massimo e uno minimo; al di sopra e al di sotto di questo valore l'impianto si blocca. Anche per la temperatura si possono fissare, sul quadro degli strumenti, valori massimi e minimi, superati i quali avviene il blocco dell'impianto. Infine sul quadro comandi è presente anche un interruttore di emergenza da poter azionare manualmente in caso di pericolo.

3.4 MODULO

La membrana è stata alloggiata in una cella a flusso radiale a doppia membrana che consente di testare contemporaneamente due diverse membrane; in figura 3.6 sono rappresentati la semicella (a) e il percorso del fluido (b).

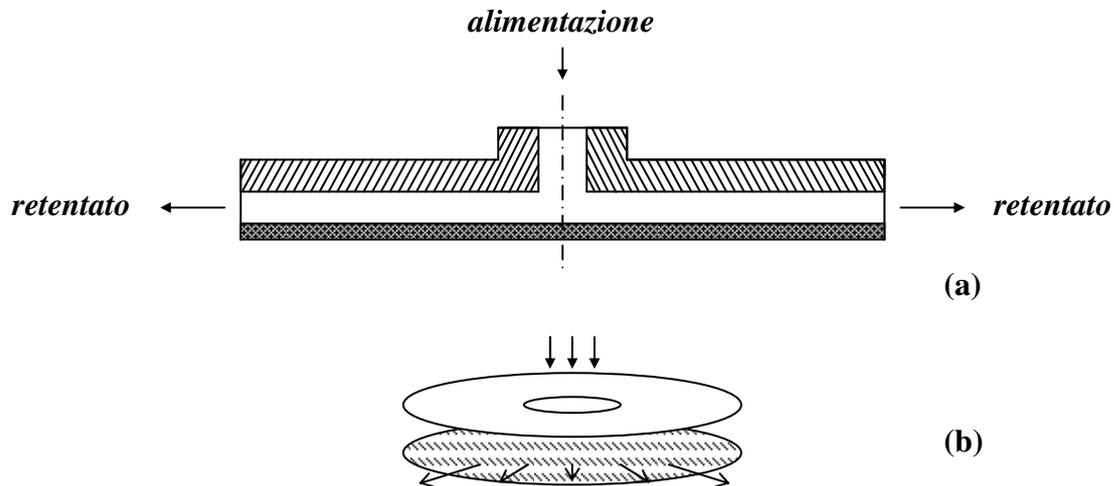


Figura 3.6: semicella (a) e percorso del fluido (b) all'interno del modulo.

La cella è costituita da tre elementi cilindrici di acciaio. Il corpo centrale presenta, su ciascuna superficie di base, la camera per l'alloggiamento di una membrana e le cave per gli O-ring di tenuta. Gli altri due elementi cilindrici si chiudono sulle membrane e il fissaggio è realizzato attraverso tiranti. Ciascuno di questi elementi reca, sulla faccia interna a contatto con la membrana, il sito per il posizionamento della rete spaziatrice, su cui si appoggia la membrana: questa funge da supporto e fornisce resistenza meccanica. L'alimentazione entra attraverso un tubo di acciaio nel corpo centrale e quindi si ripartisce equamente tra le due membrane. Ciascuna di queste è investita centralmente dal fluido, il quale poi si muove verso la periferia con un flusso di tipo radiale. Il retentato si raccoglie in un collettore periferico della cella ed è quindi convogliato ad un tubo di uscita e ricircolato al serbatoio di alimentazione. I due flussi di permeato, invece, si raccolgono a valle delle membrane e, attraverso i fori di uscita, sono convogliati verso tubi di acciaio di piccolo diametro collegati in serie a tubi in gomma al silicone che, dopo aver attraversato la buretta di misura, ritornano al serbatoio di alimentazione.

Il modulo appena descritto si presta ad essere utilizzato in due diverse configurazioni: a doppia e a singola membrana. Il primo caso prevede il montaggio di due campioni da testare contemporaneamente ed, ovviamente, la portata di alimentazione ad ogni membrana è pari alla metà della portata totale di alimentazione alla cella. Nel secondo caso invece si testa un solo

campione alla volta, posto su un lato della cella, mentre l'altro lato è chiuso attraverso una vite in corrispondenza del foro di adduzione dell'alimentazione; il diametro utile della camera è così di 71 mm, mentre l'area effettiva di membrana risulta pari a 39.57 cm². Tale configurazione è funzionale alla ricerca dei migliori parametri operativi per la caratterizzazione della membrana montata ed è quella che è stata utilizzata nel corso delle prove.

3.5 PROCEDURA OPERATIVA

La procedura operativa per la caratterizzazione di questa tipologia di membrane è una procedura consolidata che consiste nella successione delle seguenti cinque fasi:

1. stabilizzazione con acqua
2. lavaggio e risciacquo
3. misura dei flussi con acqua
4. misure di flussi e reiezioni con soluzioni elettrolitiche
5. misura dei flussi con acqua.

Le membrane sono conservate, durante il periodo di stoccaggio, con sostanze quali la glicerina, la cui presenza fa sì che nella prima messa in esercizio la nuova membrana presenti flussi con acqua pura non costanti nel tempo, pur per una forza motrice costante. La prima fase della procedura operativa consiste quindi in una fase di stabilizzazione con acqua, durante la quale si rileva appunto il flusso con cui l'acqua attraversa la membrana ad intervalli regolari di tempo, ad esempio ogni 15 minuti, fino a che non si ottiene un flusso circa costante. A differenza di quanto riscontrato precedentemente con il campione di membrana ceramica, i flussi inizialmente tendono a crescere nel tempo per poi stabilizzarsi, dopo circa 60 minuti di funzionamento, nell'intorno di un valore stazionario, come mostrato in figura 3.7.

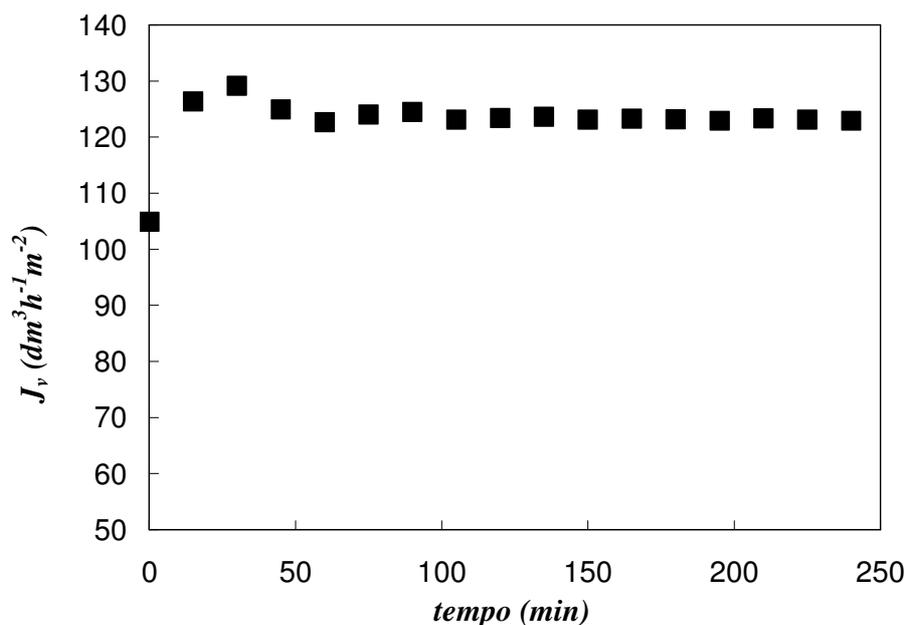


Fig. 3.7: prova di stabilizzazione della membrana.

$\Delta P = 20$ bar, flusso totale di volume stazionario ≈ 120 $dm^3 m^{-2} h^{-1}$.

Successivamente viene eseguito un lavaggio della membrana, che ha la funzione di rimuovere completamente la glicerina usata per lo stoccaggio; come detergente si utilizza “Ultrasil 11”, prodotto dalla Henkel, che contiene alcali, complessanti organici ed emulsionanti; il pH della soluzione deve essere non superiore a 11. Lo stesso tipo di lavaggio poi può essere effettuato anche dopo un ciclo di prove con soluzioni elettrolitiche per ripristinare le prestazioni iniziali della membrana, rimuovendo quindi lo sporco eventualmente causato dalle varie soluzioni con cui si è lavorato. Infatti, le soluzioni trattate possono lasciare dei depositi sulla membrana che ostacolano il flusso di permeato e determinano la perdita della permeabilità e della selettività originarie. L’efficacia del lavaggio dipende dai parametri operativi ai quali viene condotto, i principali dei quali sono la durata, che deve essere tale da consentire l’azione del detergente, la temperatura, che deve essere alta almeno quanto quella di esercizio e il tipo di detergente usato, che va scelto in funzione del tipo di molecole responsabili del *fouling*; inoltre il lavaggio deve essere ben tollerato dalla membrana e in particolare si deve porre attenzione al campo di valori di pH entro il quale operare. Ogni lavaggio è poi seguito da un risciacquo, operazione che prevede di lasciare circolare acqua demineralizzata nell’impianto a 0 bar, per risciacquare il lato alimentazione, e a 10 bar, per risciacquare invece il lato permeato, senza ricircolare né il concentrato né il permeato. Oltre che in fase di montaggio di una membrana nuova, il risciacquo va condotto anche alla fine di ogni prova con soluzioni elettrolitiche, per

eliminare dall'impianto i residui della soluzione utilizzata prima di avviare una nuova prova con una soluzione diversa in concentrazione e/o composizione.

Nella terza fase della procedura operativa viene effettuata una misura dei flussi con acqua pura; tale operazione risulta di notevole importanza per due diverse ragioni: in primo luogo perché permette la determinazione della permeabilità idraulica della membrana e poi perché nel corso delle prove è necessario verificare, di tanto in tanto, che le caratteristiche di permeabilità e selettività della membrana non abbiano subito modifiche, a causa dello sporco superficiale dovuto alle soluzioni con cui si è lavorato. Pertanto è necessario procedere alla misura dei flussi con acqua pura nelle condizioni di riferimento, cioè a membrana pulita, e confrontarli con i valori ottenuti al termine di prove con soluzioni elettrolitiche: una loro riduzione, ad esempio del 5%, è indice di uno sporco non trascurabile; in tal caso è bene procedere con un lavaggio e, se questo non si rivelasse risolutivo, è necessario sostituire il campione di membrana. Questa misura viene effettuata a 25°C e nell'intervallo di pressioni compreso fra 3 e 30 bar; per questa tipologia di membrane è stata determinata una permeabilità idraulica di riferimento, in accordo con l'equazione (1.3), compresa fra 6.41 e $7.07 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$, a seconda del campione di membrana in esame.

La quarta fase costituisce invece la caratterizzazione sperimentale della membrana in esame e consiste in prove di nanofiltrazione con soluzioni acquose contenenti NaCl e CaCl₂, in un vasto campo di concentrazioni di sale e pH in alimentazione; le prove sono state realizzate misurando flussi e reiezioni in funzione della pressione applicata in alimentazione, variandola fra 3 e 30 bar.

Al termine di ogni prova con soluzioni elettrolitiche viene infine eseguita la misura dei flussi con acqua, come detto precedentemente, con l'obiettivo di verificare le condizioni della membrana per valutare poi se procedere con una successiva prova sperimentale, qualora i flussi presentino una variazione inferiore al 5% rispetto ai valori di riferimento, o con un'operazione di lavaggio, qualora i flussi presentino invece una sensibile variazione, per ripristinare le condizioni di funzionamento iniziali.

Un'analisi dettagliata dei risultati sperimentali più significativi viene riportata nel seguito del capitolo.

3.6 RISULTATI SPERIMENTALI CON SOLUZIONI DI ELETTROLITI

Le prove sono state condotte con soluzioni acquose di NaCl e CaCl₂ in un ampio campo di concentrazioni di sale ($1 - 50$ e $1 - 500 \text{ mol m}^{-3}$, rispettivamente per soluzioni di NaCl e CaCl₂) e di pH in alimentazione ($3 - 6.5$ e $5 - 6.5$ rispettivamente), alle seguenti condizioni operative:

- temperatura dell'alimentazione pari a 25°C;
- pressione effettiva in ingresso al modulo, ΔP_{IN} , variata fra 3 e 30 bar;
- portata di ricircolo corrispondente a $700 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$.

Ciò che ne risulta è una completa caratterizzazione del ruolo che il tipo di elettrolita, la sua concentrazione e il pH in alimentazione esercitano sia sui flussi di volume che sulla reiezione al sale e sulla reiezione al protone, per questa tipologia di membrane.

3.6.1 ANALISI DEI FLUSSI DI VOLUME

I flussi di volume per *soluzioni acquose di NaCl* sono riportati nelle figure 3.8 e 3.9, rispettivamente a fissato pH e fissata concentrazione d'alimentazione.

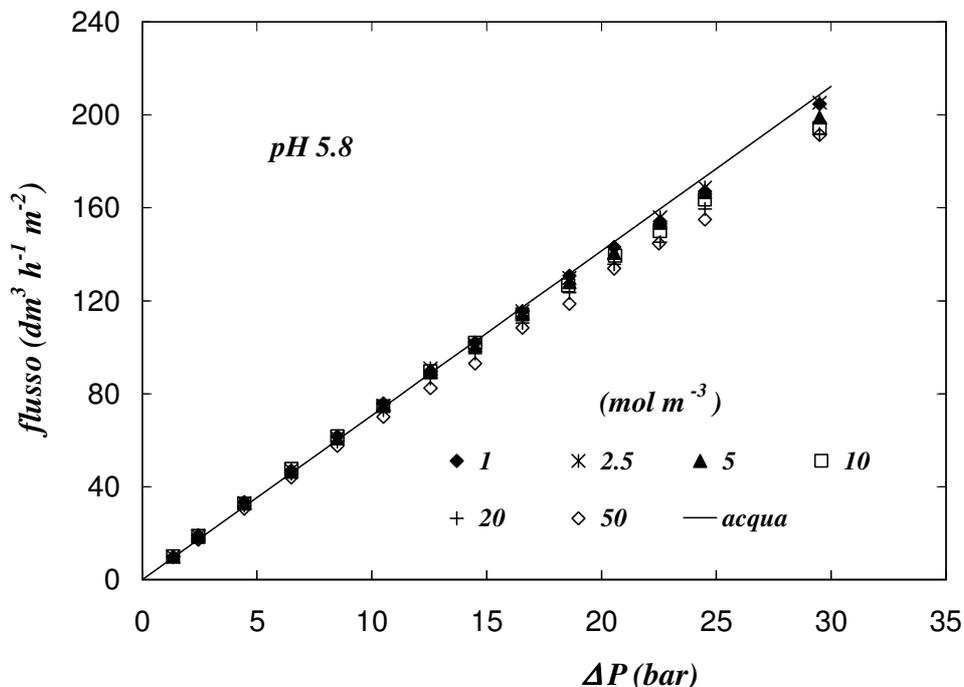


Fig. 3.8: NF di soluzioni acquose contenenti NaCl a 25°C e pH 5.8. Effetto della concentrazione sui flussi di volume in funzione della differenza di pressione attraverso la membrana.

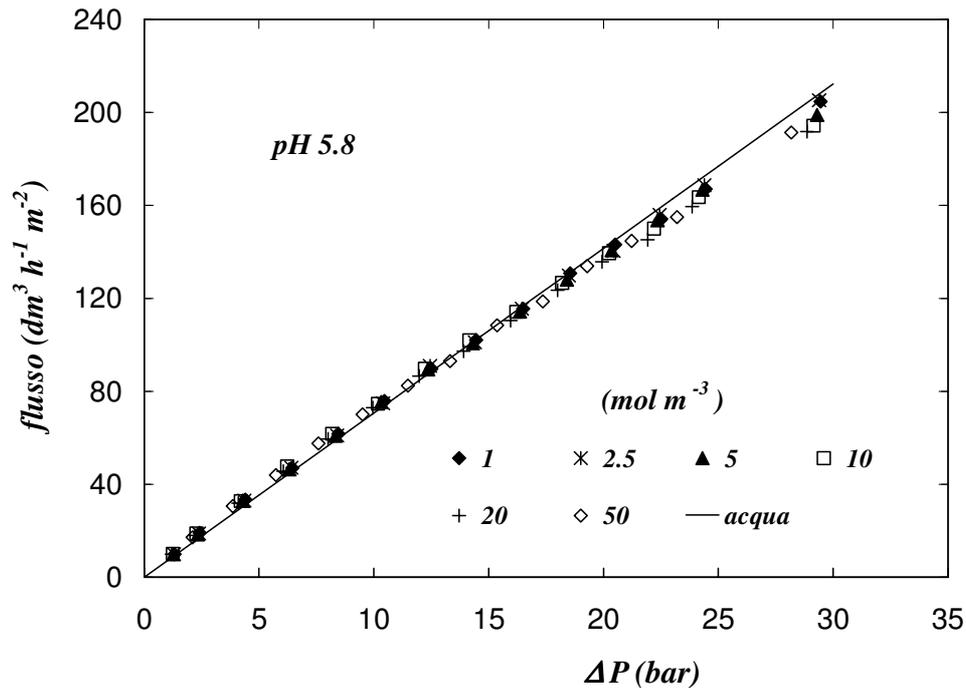


Fig. 3.9: NF di soluzioni acquose contenenti NaCl a 25°C e 5 mol m⁻³. Effetto del pH sui flussi di volume in funzione della differenza di pressione effettiva attraverso la membrana.

Si nota che i flussi di volume a pH costante (fig. 3.8) presentano il tipico andamento che aumenta linearmente all'aumentare della pressione applicata e diminuisce leggermente all'aumentare della concentrazione di sale in alimentazione, a causa del crescente effetto, sull'effettivo gradiente di pressione, della differenza di pressione osmotica attraverso la membrana; a concentrazione fissata invece (fig. 3.9) i flussi aumentano ancora linearmente all'aumentare della pressione, ma non sono particolarmente sensibili a variazioni di pH. Gli stessi andamenti si ripropongono nell'intero campo di pH di alimentazione e concentrazioni di sale analizzati.

Anche nel caso di *soluzioni acquose di CaCl₂* i flussi presentano il tipico andamento crescente all'aumentare della pressione applicata e decrescente all'aumentare della concentrazione di sale, come mostrato in figura 3.10. A differenza del caso precedente si nota però una sensibile deviazione dalla linearità dei flussi corrispondenti ad alte concentrazioni di sale, dovuta ad un rilevante effetto del fenomeno di polarizzazione della concentrazione. Lo stesso andamento si ripropone nell'intero campo di pH di alimentazione e concentrazioni di sale analizzati.

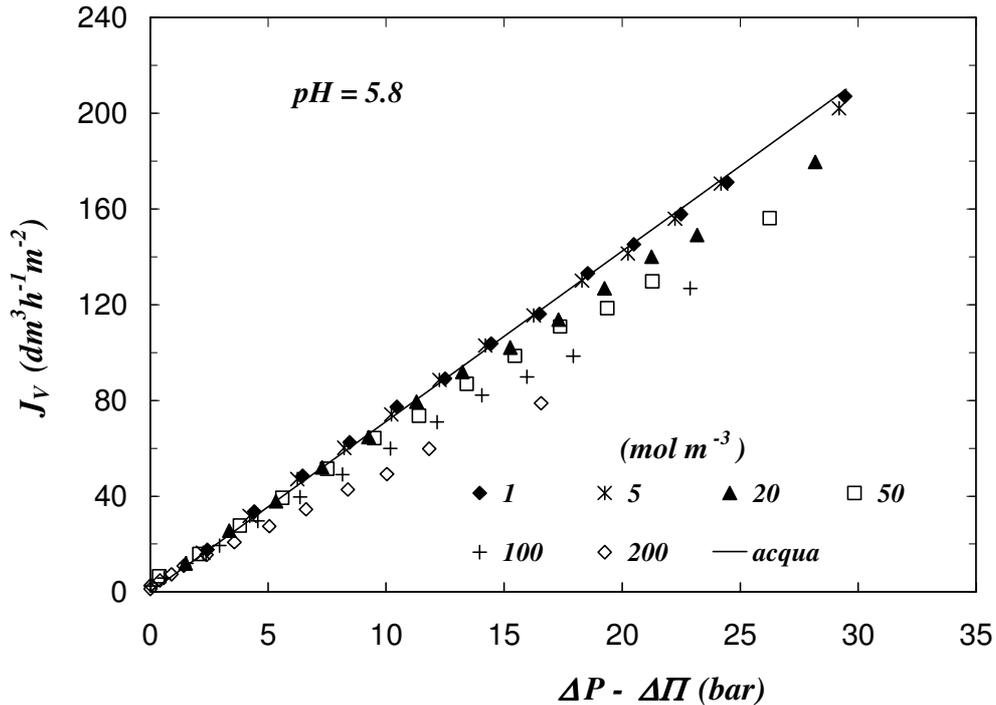


Fig. 3.10: NF di soluzioni acquose contenenti CaCl_2 a 25°C e $\text{pH } 5.8$. Effetto della concentrazione sui flussi di volume in funzione della differenza di pressione effettiva attraverso la membrana.

Lo stesso andamento si ripropone nell'intero campo di pH di alimentazione e concentrazioni di sale analizzati. Si noti che i dati di figure 3.9 e 3.10 sono riportati in funzione dell'effettiva differenza di pressione attraverso la membrana ($\Delta P - \Delta \pi$), in cui ΔP è calcolato come la media aritmetica delle forze motrici nelle sezioni di ingresso ed uscita al modulo, mentre $\Delta \pi$ rappresenta la differenza di pressione osmotica attraverso la membrana ed è calcolata in corrispondenza dei valori di concentrazione e di permeato nel seno della fase.

3.6.2 ANALISI DELLA REIEZIONE AL SALE

Le reiezioni per *soluzioni acquose di NaCl* presentano il tipico andamento crescente all'aumentare della forza motrice applicata fino al raggiungimento di valori asintotici per pressioni superiori ai 20 bar; altrettanto tipico è anche il decrescere della reiezione all'aumentare della concentrazione di sale in alimentazione, come riportato in figura 3.11. Questo andamento può essere giustificato ricordando che nell'intervallo di pH in cui la membrana è carica negativamente il suo valore assoluto di carica aumenta all'aumentare della concentrazione di sale

a fissato pH e quindi l'effetto Donnan diventa maggiormente favorevole al fenomeno di partizione del contro ione all'interno della membrana, causandone una riduzione della reiezione.

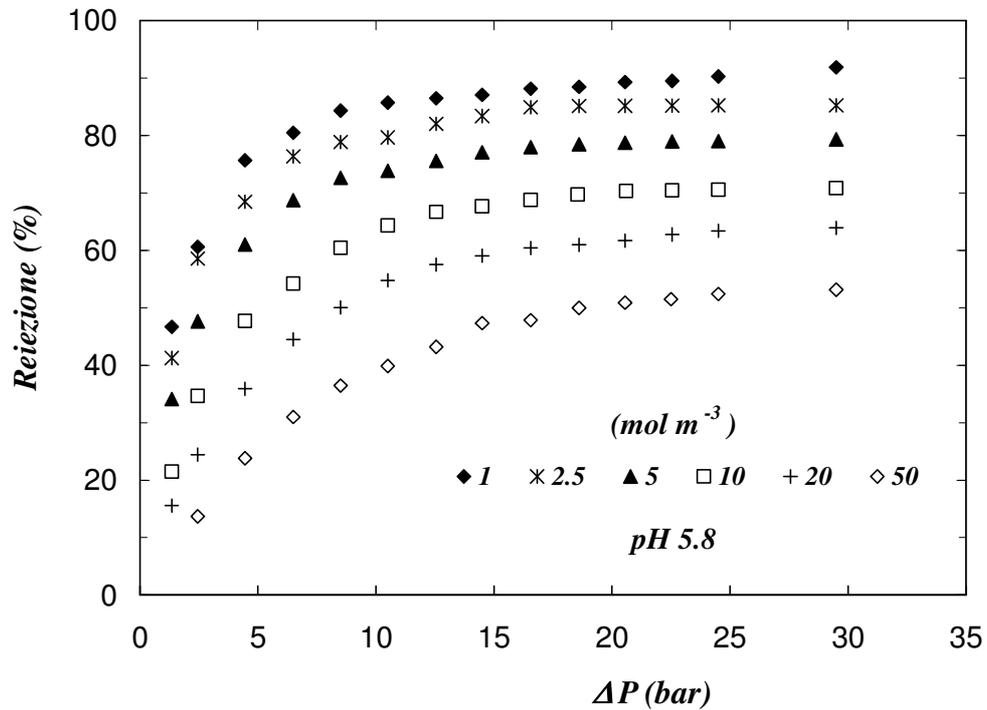


Fig. 3.11: NF di soluzioni acquose contenenti NaCl a 25°C e pH 5.8. Effetto della concentrazione sulla reiezione in funzione della differenza di pressione attraverso la membrana.

A fissata concentrazione di alimentazione, invece, la reiezione passa per un punto di minimo all'aumentare del pH di alimentazione, come mostrato in figura 3.12; questo fenomeno si giustifica assumendo un cambio di carica in funzione del pH della soluzione alimentata.

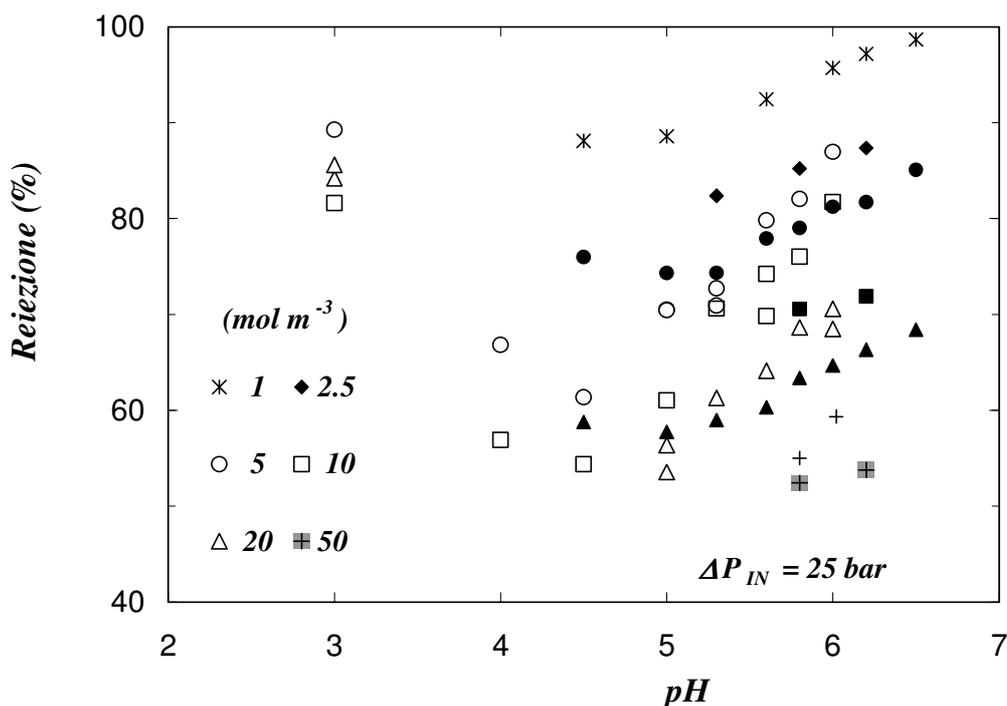


Fig. 3.12: NF di soluzioni acquose contenenti NaCl a 25°C. Reiezione in funzione del pH per una pressione in ingresso al modulo di 25 bar.

E' infatti ampiamente documentato da misure di ζ - potential che, per membrane cariche negativamente, a fissata concentrazione la carica di membrana diventa sempre più negativa all'aumentare del pH e come conseguenza gli ioni cloro vengono maggiormente respinti; l'esatto contrario avviene quando la membrana è carica positivamente, e cioè la carica positiva aumenta via via che il pH decresce, portando ad una sempre maggiore reiezione dello ione sodio. Il punto di minima reiezione corrisponde quindi al punto di carica nulla della membrana (punto isoelettrico), al quale gli effetti di separazione di natura elettrostatica diventano irrilevanti.

I comportamenti appena descritti sono tipici della nanofiltrazione di soluzioni contenenti elettroliti simmetrici e sono stati riscontrati anche da svariati altri autori, anche se ogni autore ne mette in evidenza solamente alcuni tratti comportamentali.

Nel caso invece di *soluzione acquose di CaCl_2* la reiezione aumenta all'aumentare della pressione applicata fino al raggiungimento di valori asintotici per pressioni superiori ai 20 – 25 bar, però dall'osservazione di figura 3.13 pare che, a differenza di quanto precedentemente riscontrato per le soluzioni contenenti cloruro di sodio, la reiezione aumenti anche all'aumentare della concentrazione di alimentazione.

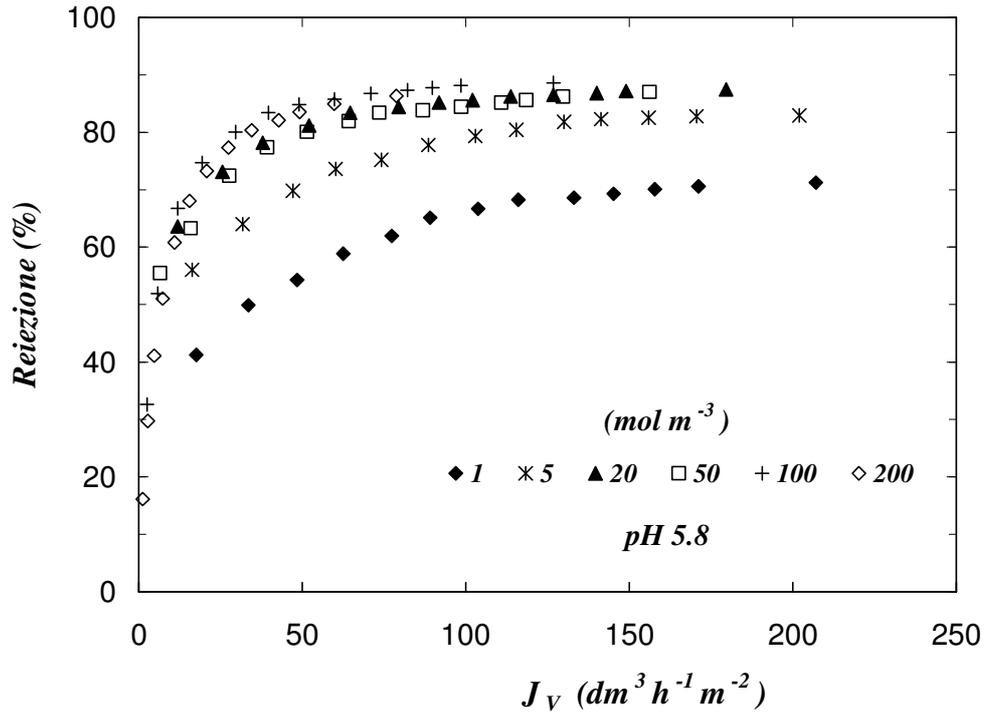


Fig. 3.13: NF di soluzioni acquose contenenti $CaCl_2$ a $25^\circ C$ e pH 5.8. Reiezione in funzione del flusso di volume attraverso la membrana.

In realtà analizzando un più esteso campo di composizioni si può concludere che la reiezione del calcio passa per un valore massimo all'aumentare della concentrazione di alimentazione, come mostrato in figura 3.14. Tale valore è localizzato nell'intorno di una concentrazione pari a $100 mol m^{-3}$ e lo stesso andamento si ottiene nell'intero campo di pressioni analizzate. Per concentrazioni superiori al punto di massimo, quindi, anche le soluzioni contenenti cloruro di calcio presentano l'andamento decrescente all'aumentare della concentrazione, tipico della NF di soluzioni contenenti elettroliti simmetrici.

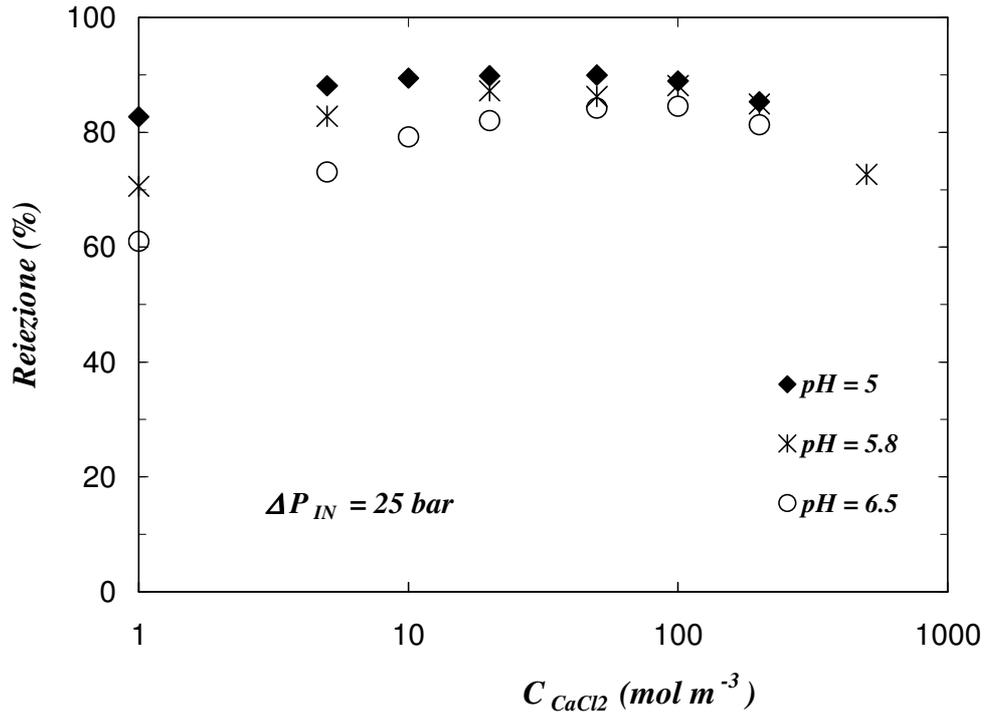


Fig. 3.14: NF di soluzioni acquose contenenti $CaCl_2$ a $25^\circ C$ e vari pH. Effetto della concentrazione sulla reiezione per una pressione in ingresso al modulo di 25 bar.

L'atipico comportamento di questa soluzione trova riscontro in dati, reperibili in letteratura, sulla stessa tipologia di membrane con soluzioni acquose di cloruro di calcio e cloruro di magnesio ed anche per altre tipologie di membrane, sia polimeriche che ceramiche, come abbiamo già visto nell'introduzione del capitolo (figure 3.1 e 3.2); comunque nessun autore riporta una campagna sperimentale così estesa ed esaustiva come quella appena riportata.

Ciò che si può concludere dall'osservazione di questi dati sperimentali è che la membrana in esame presenta comportamenti molto diversi a seconda dell'elettrolita con cui è posta in contatto. Questo può essere giustificato assumendo che avvengano interazioni di natura differente fra gli ioni disciolti e il materiale della membrana, ed infatti le membrane in poliammide presentano tipicamente una forte affinità chimica con i metalli alcalini del secondo gruppo, quali calcio e magnesio. Tra l'altro anche le misure di streaming potential confermano la marcata influenza degli ioni calcio nel determinare la carica che si origina sulla superficie della membrana (figure 3.3 e 3.4).

3.6.3 ANALISI DELLA REIEZIONE AL PROTONE

L'analisi della reiezione al protone è un argomento ancora scarsamente affrontato probabilmente a causa della difficoltà di interpretazione dei risultati, che presentano andamenti piuttosto dispersi in funzione delle principali variabili operative del processo. Nel seguito si è cercato di evincere andamenti della reiezione al protone al variare della pressione, del pH e della concentrazione di sale alimentato per entrambe le soluzioni elettrolitiche testate; i risultati sono nel loro complesso soddisfacenti ed interessanti.

Per entrambe le soluzioni testate la reiezione al protone, H^+ , dipende fortemente dal pH di alimentazione e presenta valori che spaziano in un ampio campo di variabilità, da molto negativi a positivi. Nel caso di *soluzioni acquose di NaCl* la reiezione è negativa per bassi valori di pH, diventa positiva per valori di pH compresi fra 4 e 5 e poi torna ad essere negativa per un ulteriore aumento di pH, come riportato in figure 3.15 e 3.16. Si osserva che l'effetto del pH sulla reiezione al sale e al protone è esattamente opposto: dove la reiezione del Na^+ presenta un punto di minimo (figura 3.12), la reiezione dell' H^+ presenta un punto di massimo e, più precisamente, tali punti sono localizzati per valori di pH compresi fra 4 e 5. Inoltre il valore di pH per il quale il protone raggiunge il massimo della sua reiezione sembra essere indipendente dalla concentrazione di sale alimentata. Infine si nota che c'è anche un certo effetto della concentrazione di elettrolita in alimentazione sulla reiezione del protone, pur essendo presente in tracce; tale effetto si manifesta in una diminuzione della reiezione al protone all'aumentare della concentrazione di NaCl in alimentazione, come riportato in figura 3.17.

Queste reiezioni negative non devono comunque stupire il lettore, infatti è abbastanza tipico nella NF trovare valori di pH del permeato alternativamente maggiori o minori rispetto al pH dell'alimentazione ed inoltre i risultati ottenuti presentano buon accordo con quanto reperibile in letteratura per lo stesso tipo di membrane in presenza però di soluzioni acquose di $NaNO_3$ [28].

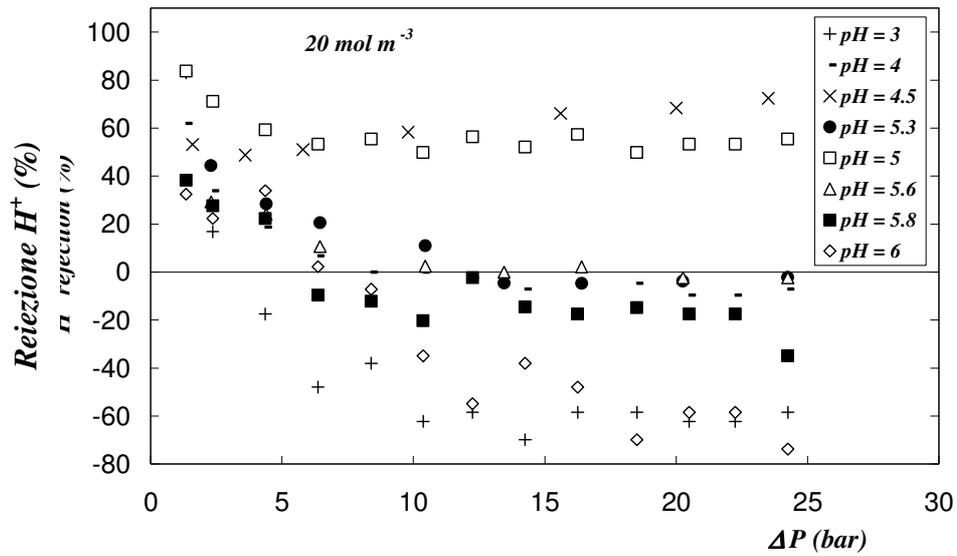


Fig. 3.15: NF di soluzioni acquose contenenti NaCl a 25°C e 20 mol m⁻³. Reiezione al protone in funzione della differenza di pressione attraverso la membrana.

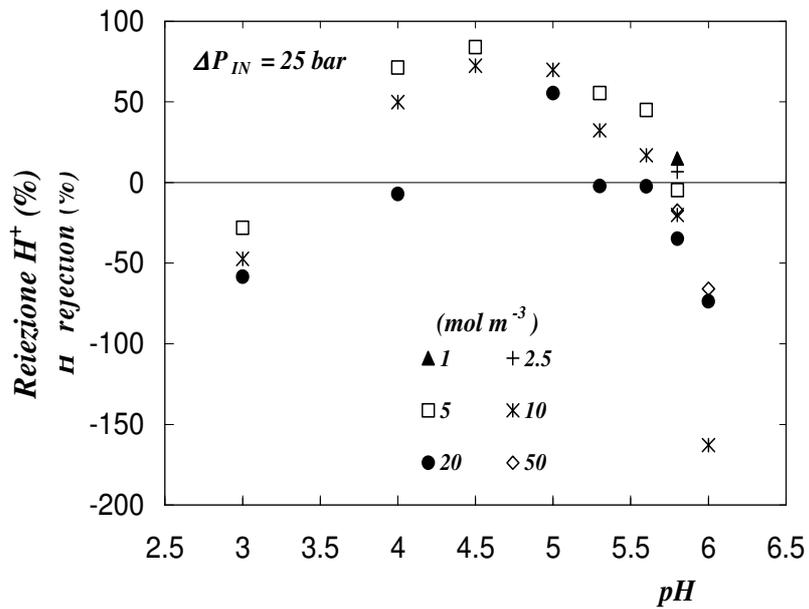


Fig. 3.16: NF di soluzioni acquose contenenti NaCl a 25°C e varie concentrazioni. Effetto del pH sulla reiezione al protone per una pressione applicata in ingresso pari a 25 bar.

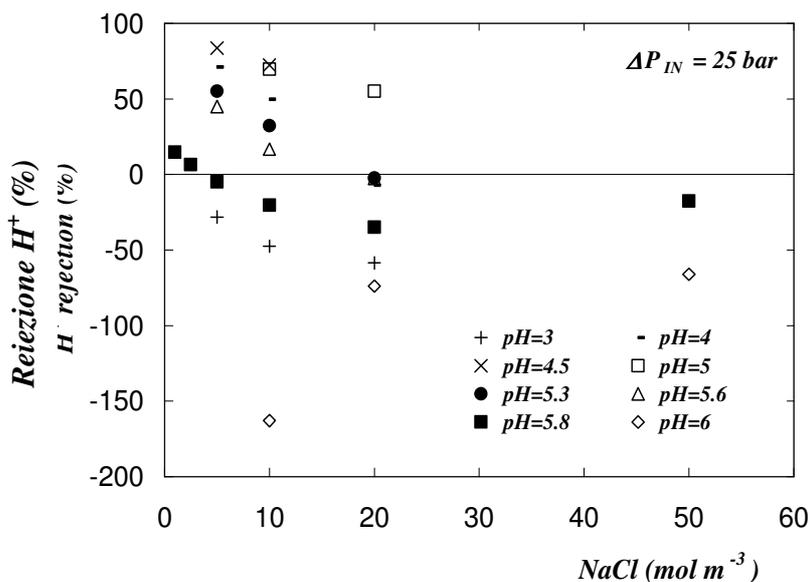


Fig. 3.17: NF di soluzioni acquose contenenti NaCl a 25°C e vari pH. Effetto della concentrazione di sale sulla reiezione al protone per una pressione applicata in ingresso pari a 25 bar.

Anche nel caso di *soluzioni acquose di CaCl₂* la reiezione presenta un valore massimo all'aumentare del pH di alimentazione, però il valore di pH al quale è localizzato dipende fortemente dalla concentrazione di sale, come si vede chiaramente dai vari andamenti riportati in figura 3.18 (a). Infatti, per una concentrazione di 1 mol m⁻³ di CaCl₂ la reiezione del protone raggiunge il suo massimo valore per pH inferiori a 5, per una concentrazione di 5 mol m⁻³ lo raggiunge invece per pH compresi fra 5 e 5.8 ed infine per una concentrazione di 100 mol m⁻³ il massimo si localizza a valori di pH superiori a 6.5. All'aumentare della concentrazione di sale invece la reiezione al protone passa per un punto di minimo, come mostrato in figura 3.18 (b); da notare che la reiezione al sale presenta andamento esattamente opposto, cioè con un punto di massimo al variare della concentrazione, come visto precedentemente in figura 3.14.

Questi risultati possono essere interpretati e giustificati considerando l'effetto che la carica di membrana esercita su ogni specie ionica presente in soluzione, come vedremo in dettaglio nel seguito del capitolo.

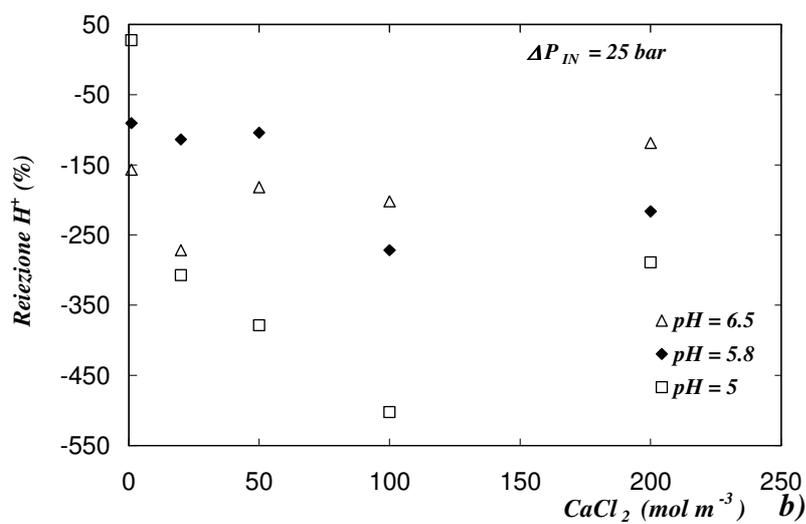
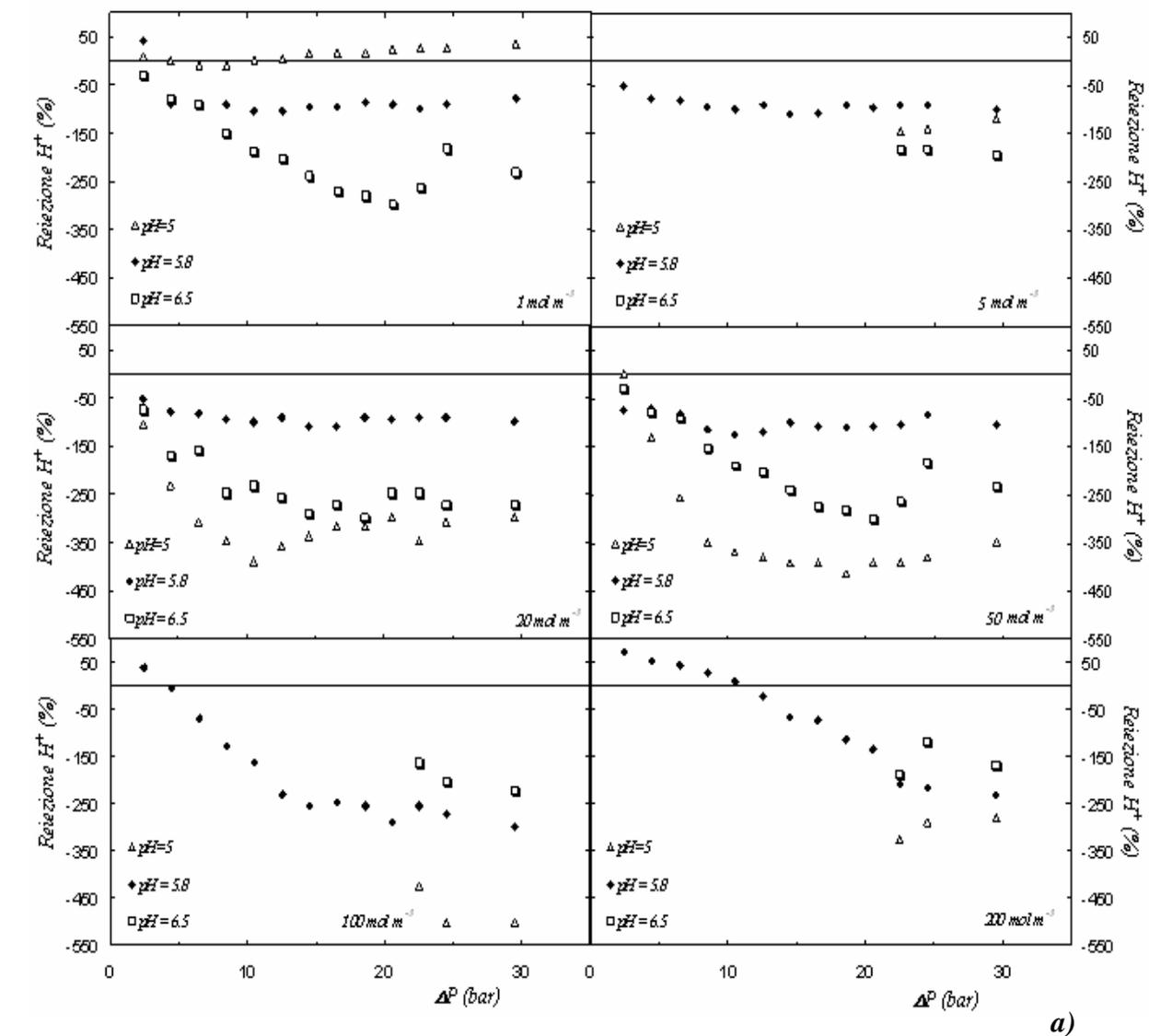


Fig.3.18: NF di soluzioni acquose contenenti $CaCl_2$ a $25^\circ C$. Effetto della concentrazione di sale e del pH sulla reiezione del protone

3.7 ELABORAZIONE DEI DATI SPERIMENTALI

I dati sperimentali sono stati elaborati con l'ottica, in primo luogo, di quantificare l'entità del fenomeno di polarizzazione di concentrazione, ritenuto responsabile della deviazione dalla linearità dei flussi di volume misurati nel caso di soluzioni acquose di CaCl_2 . Successivamente è stato eseguito il calcolo della carica che si origina sulla superficie della membrana, corrispondente ad ogni condizione operativa analizzata e per entrambe le soluzioni saline utilizzate, mediante l'utilizzo del modello *DSPM&DE* nella sua versione integrale, come descritto nel capitolo 1.

3.7.1 POLARIZZAZIONE DI CONCENTRAZIONE

Come abbiamo detto precedentemente, le prestazioni ottenibili in un processo di separazione a membrana dipendono, oltre che dalle caratteristiche delle membrane stesse e dai fenomeni fisici che in esse si verificano, anche dalle condizioni fluidodinamiche che si realizzano all'interno dei moduli in cui sono inserite. Nel caso della NF, un aspetto molto importante da tenere in considerazione è il fenomeno di polarizzazione della concentrazione, che, causando un accumulo di soluti sulla superficie membrana/soluzione d'alimentazione, è responsabile delle deviazioni dei flussi rispetto ai flussi ottenibili con acqua pura. Infatti l'aumento di concentrazione del soluto all'interfaccia risulta in una maggiore pressione osmotica, che causa una diminuzione della forza motrice e quindi dei flussi attraverso la membrana, come abbiamo visto in figura 3.10.

Dall'analisi dei dati di flusso di volume in funzione della pressione effettiva, effettuata nel paragrafo precedente, è risultato che la deviazione dei flussi si riscontra solo nel caso di soluzioni acquose di CaCl_2 , quindi possiamo affermare che il fenomeno di polarizzazione della concentrazione alle condizioni operative in esame (nello specifico a $700 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$) è trascurabile nel caso di soluzioni elettrolitiche contenenti cloruro di sodio, mentre non lo è nel caso in cui l'elettrolita in soluzione sia il cloruro di calcio. Nel secondo caso risulta quindi fondamentale il ruolo del trasporto di materia nella fase esterna di alimentazione alla membrana.

A questo punto ci si pone dunque come fine quello di descrivere il fenomeno del trasporto di materia a ridosso della membrana nel caso in cui si operi con soluzioni abbastanza concentrate di CaCl_2 e di calcolare il coefficiente di trasporto di materia.

Il trasporto di materia nella fase liquida può essere descritto utilizzando la teoria del film [1], rappresentata dall'equazione (1.5), nella quale la concentrazione di sale all'interfaccia soluzione di alimentazione/membrana è correlata alla concentrazione di alimentazione nel seno della fase attraverso il coefficiente di trasporto di materia in fase liquida, k_L . Per la cella a flusso radiale utilizzata nella sperimentazione, k_L può essere calcolato attraverso l'equazione (3.1), sviluppata da Camera – Roda ed altri [29], sotto l'assunzione dell'approssimazione di Lèvéque, per un processo di VMD (Vacuum Membrane Distillation) in condizioni operative per cui il numero di Reynolds è compreso fra 500 e 5000, quindi in regime di moto di transizione. Un confronto fra i dati sperimentali ed i valori calcolati del coefficiente di trasporto di materia attraverso questa correlazione è riportato in figura 3.19.

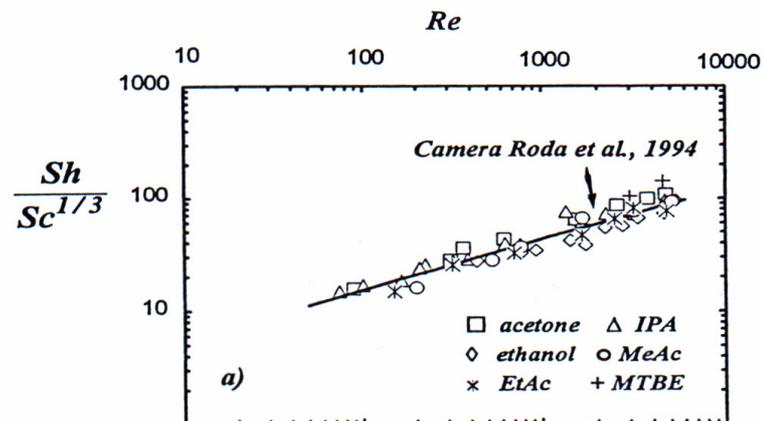


Figura 3.19: VMD di soluzioni acquose contenenti composti organici. Confronto fra dati sperimentali e valori calcolati del coefficiente di trasporto di materia [29].

La correlazione è espressa come segue:

$$Sh = 1.61 \cdot Re^{0.35} \cdot Sc^{1/3} \cdot \left(\frac{Rc}{b}\right)^{1/3} \quad 500 < Re < 5000 \quad (3.1)$$

in cui

$$Sh = \frac{k \cdot Rc}{D}; \quad Re = \frac{\rho \cdot Q_f}{2\pi \cdot b \cdot \mu}; \quad Sc = \frac{\mu}{\rho \cdot D} \quad (3.2)$$

e dove Q_f rappresenta la portata volumetrica di alimentazione al modulo (nel caso in esame $700 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$), Rc è il raggio della cella ed è pari a 35.5 mm, mentre b è l'ampiezza della camera tra la membrana e la parete del modulo ed è pari a circa 1 mm, come mostrato in figura 3.20.

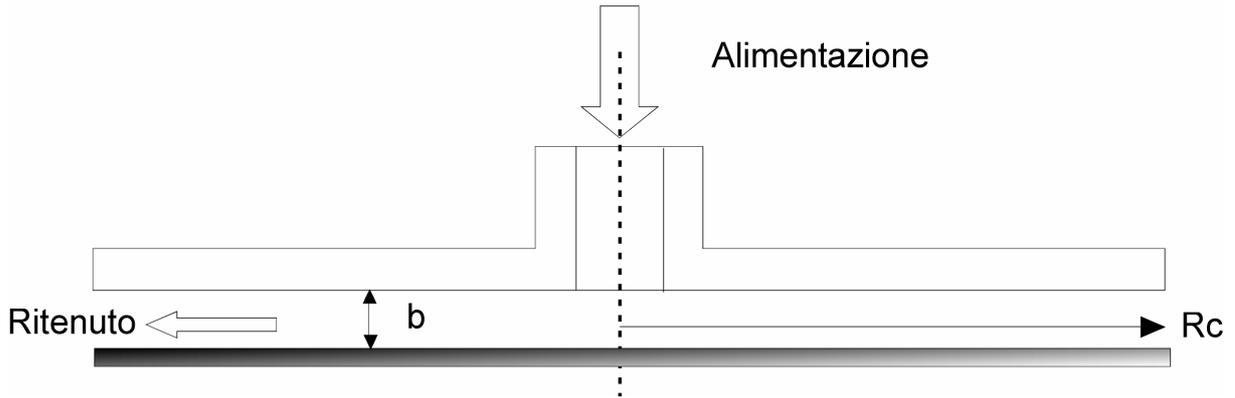


Figura 3.20: schema della cella a flusso radiale

Il coefficiente di diffusione D nel caso del CaCl_2 , specializzando la relazione (2.18), è espresso come:

$$D = \frac{3 \cdot D_1 \cdot D_2}{2 \cdot D_1 + D_2} \quad (3.3)$$

con D_1 e D_2 che rappresentano i coefficienti di diffusione a diluizione infinita rispettivamente del catione (Ca^{2+}) e dell'anione (Cl^-).

Alle condizioni operative in esame e in accordo con queste correlazioni, il valore del coefficiente di trasporto di materia per soluzioni acquose di cloruro di calcio è stato determinato pari $6.75 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$. Una volta noto tale coefficiente di trasporto, k_L , è quindi possibile determinare la concentrazione interfacciale attraverso l'equazione rappresentante la teoria del film, equazione (1.6), e successivamente quantificare l'effettivo contributo della pressione osmotica all'interfaccia, in accordo con l'equazione (3.4):

$$\Delta\pi_I = \nu RT(c_I - c_P) \quad (3.4)$$

Il reale gradiente di pressione effettiva, ΔP_{eff} , che tiene in considerazione l'effetto della pressione osmotica calcolata all'interfaccia soluzione d'alimentazione/membrana, può essere dunque calcolato in accordo con l'equazione (3.5):

$$\Delta P_{eff} = \Delta P - \Delta\pi_I \quad (3.5)$$

In figura 3.21 vengono riportati i dati sperimentali di flusso, a pH 5.8, in funzione del reale gradiente di pressione così valutato; si nota che i flussi non presentano più deviazione dalla linearità, come invece accadeva in figura 3.10, dove i flussi erano riportati in funzione del gradiente effettivo ma valutato in corrispondenza delle concentrazioni nel seno della fase, invece che all'interfaccia soluzione d'alimentazione/membrana.

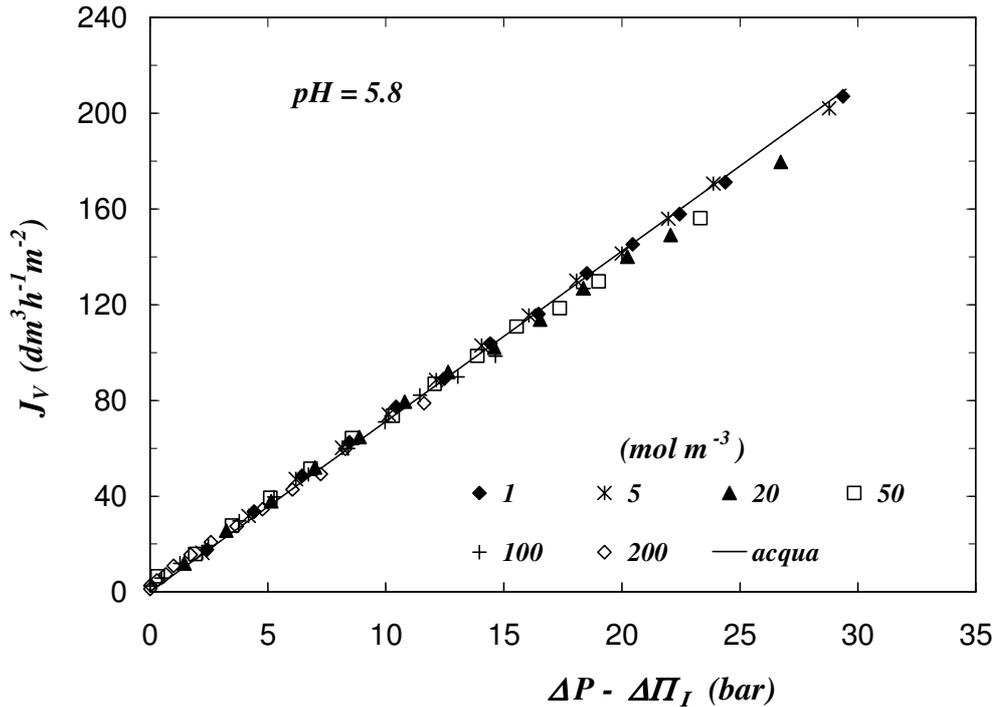


Fig. 3.21: NF di soluzioni acquose contenenti CaCl_2 a 25°C e $\text{pH } 5.8$. Effetto della concentrazione sui flussi di volume in funzione della differenza di pressione effettiva attraverso la membrana.

Dal confronto fra le due figure (3.21 e 3.10) si osserva che vi è uno scarto considerevole tra i due diversi valori della pressione effettiva; la causa di ciò è da addebitare al fatto che non è trascurabile il ruolo del trasporto di materia nella fase esterna di alimentazione alla membrana. Si può concludere che la correlazione utilizzata per il calcolo del coefficiente di trasporto di materia si presta bene ad interpretare i risultati ottenuti, pur essendo stata ricavata per un processo di VMD funzionante in condizioni di regime di moto di transizione.

3.7.2 CALCOLO DELLA CARICA DI MEMBRANA

In questo paragrafo viene preso in considerazione il ruolo del tipo di elettrolita, della sua concentrazione e del pH in alimentazione nel determinare la carica di membrana. Lo studio si basa sul calcolo della densità volumetrica di carica corrispondente ad ogni condizione operativa analizzata, attraverso l'utilizzo del Donnan Steric Pore Model and Dielectric Exclusion (DSPM&DE), descritto nel capitolo 1. Questo modello, come già detto in precedenza, è stato semplificato in due modelli approssimati: il modello integrale ed il modello semplificato. La versione integrale viene ottenuta dall'integrazione delle equazioni di trasporto sotto l'assunzione

di gradiente di potenziale costante attraverso la membrana. La versione semplificata, invece, permette di descrivere la reiezioni di sali singoli monovalenti attraverso semplici relazioni analitiche, ottenute sotto l'assunzione della totale esclusione del co-ione; ad esempio, in caso di membrane cariche negativamente, si assume che la concentrazione dell'anione in membrana sia trascurabile rispetto a quella del catione. E' proprio questa ultima versione ad essere utilizzata nella procedura di calcolo dei tre parametri aggiustabili della membrana: il raggio medio dei pori, r_p , lo spessore effettivo della membrana, δ , e la densità di carica volumetrica, χ .

Nel caso in cui siano noti tali parametri il modello può anche essere utilizzato a scopo predittivo, per determinare cioè le concentrazioni all'interfaccia e nel permeato di tutte le specie ioniche presenti in soluzione e i flussi di volume corrispondenti ad un determinato set di condizioni operative (concentrazione di alimentazione e pressione applicata).

Il modello è stato utilizzato per determinare i tre parametri della membrana; per fare ciò ci si è serviti della versione semplificata del modello applicandola ai dati sperimentali di reiezione in funzione del flusso di volume ottenuti per *soluzioni acquose di NaCl* a pH 5.8; per il calcolo di questi parametri sono state messe a punto diverse procedure [4], tutte, comunque, riconducibili ad un'analisi statistica dei dati sperimentali, attraverso la funzione devianza di dispersione:

$$Dev_j = \sqrt{\sum_{k=1}^{n_{oss}} \frac{(R_{k,calc} - R_{k,sper})^2}{n_{oss} - 1}} \quad (3.6)$$

in cui n_{oss} rappresenta il numero di osservazioni sperimentali (J_v , $R_{k,sper}$) misurate per ogni concentrazione, mentre $R_{k,calc}$ è il valore di reiezione previsto dal modello nella sua versione semplificata.

I tre parametri vengono quindi determinati minimizzando la funzione devianza a pH 5.8; successivamente i valori del raggio del poro e dello spessore effettivo della membrana vengono assunti costanti e si procede con la determinazione della densità di carica volumetrica corrispondente ad ogni condizione operativa; i valori di carica così ottenuti sono riportati nella figura 3.22, per un valore di $r_p = 0.57$ nm e un valore di $\delta = 19.3$ μ m.

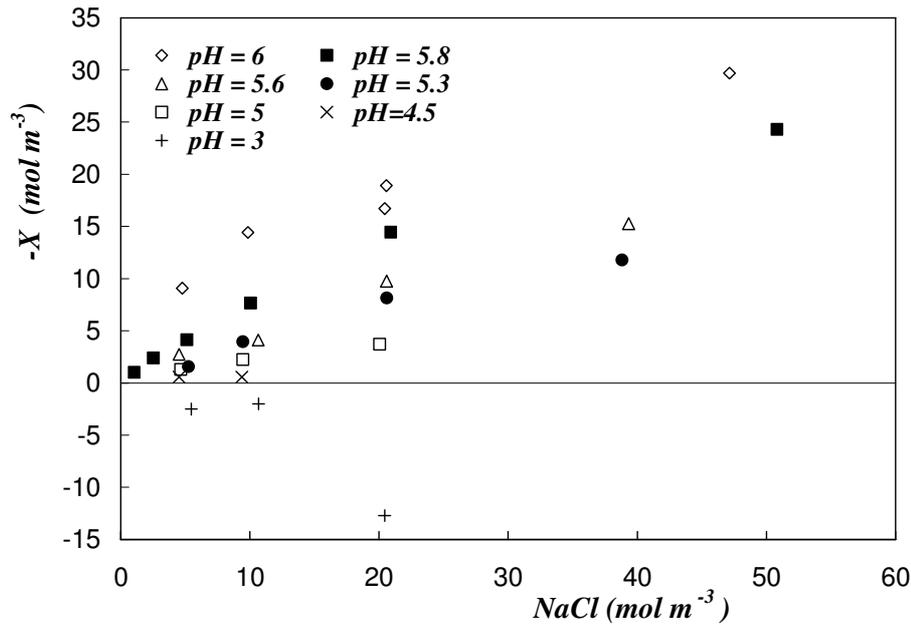


Fig. 3.22: NF di soluzioni acquose contenenti NaCl a 25°C. Densità di carica volumetrica in funzione della concentrazione.

Si osserva che la carica di membrana assume principalmente valori negativi, il cui valore assoluto aumenta all'aumentare della concentrazione di sale e del pH in alimentazione. Per valori di pH nell'intorno di 4 – 4.5 si verifica un cambio di segno, in corrispondenza cioè del punto isoelettrico della membrana; risulta interessante che gli andamenti così trovati riproducono qualitativamente gli andamenti di carica di membrana ottenibili a partire da misure elettrocinetiche, come riportato in figura 3.23 [7].

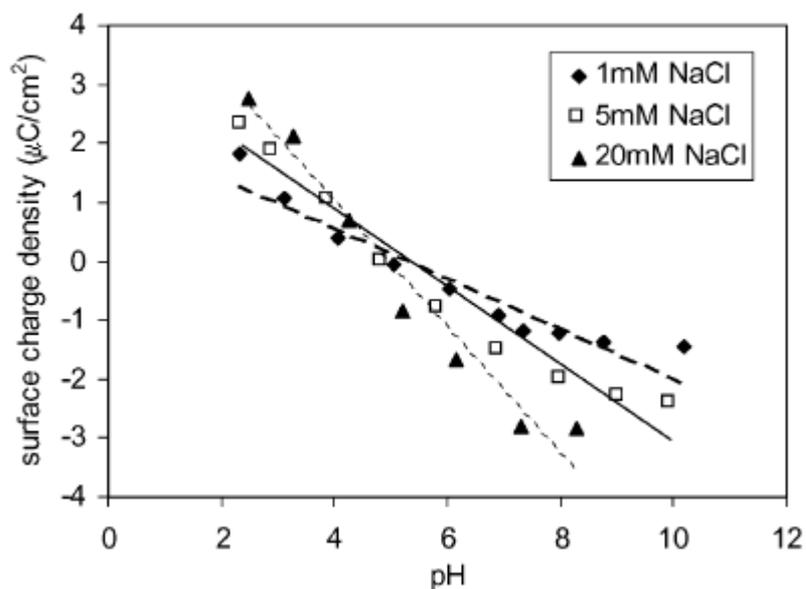


Fig. 3.21: densità di carica superficiale al variare del pH per una membrana NTR - 729 in presenza di NaCl a varie concentrazioni [7].

Nel caso di *soluzioni acquose di CaCl₂*, invece, è stata seguita la seguente procedura di calcolo: in primo luogo sono stati assunti costanti i valori di r_p e δ e pari ai valori determinati sullo stesso campione di membrana, ma con soluzioni di cloruro di sodio a pH 5.8, secondo la procedura di minimizzazione della devianza descritta precedentemente; poi sono stati determinati i valori di densità di carica volumetrica nell'intero campo di pH e concentrazioni analizzate, utilizzando la versione integrale del modello. I risultati così ottenuti sono riportati nella figura 3.22, per un valore di $r_p = 0.59$ nm e un valore di $\delta = 23.7$ μm ; si noti che questi parametri sono leggermente diversi da quelli del caso precedente poiché le prove sperimentali con soluzioni di cloruro di calcio sono state condotte su di un campione differente della stessa tipologia di membrane. E' importante ricordare che il coefficiente di trasporto di materia è stato posto pari a 6.75×10^{-5} m s^{-1} .

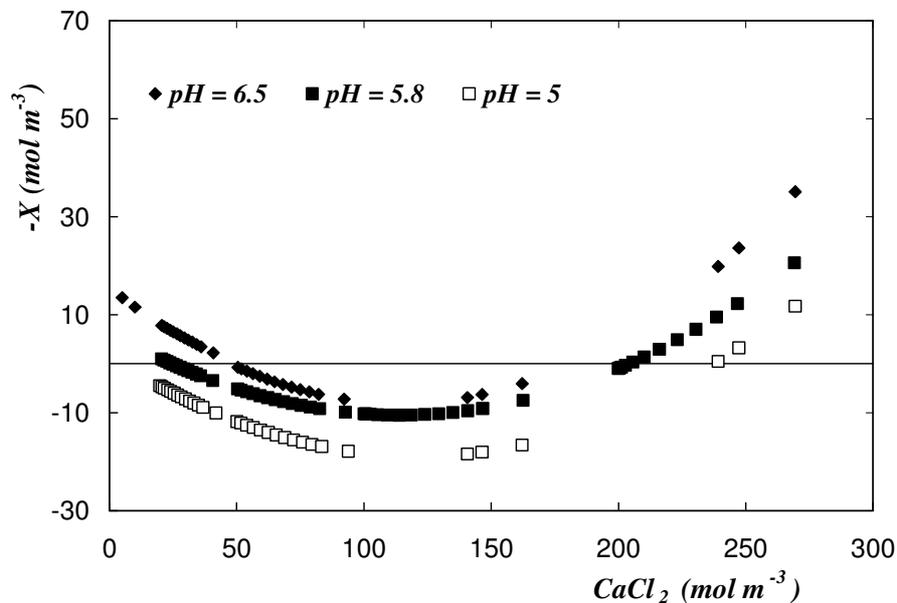


Fig. 3.22: NF di soluzioni acquose contenenti CaCl₂ a 25°C. Densità di carica volumetrica in funzione della concentrazione di sale all'interfaccia.

Si osserva che in questo caso la carica di membrana non mostra un andamento monotono in funzione della concentrazione di sale: infatti, a basse concentrazioni di CaCl₂ la carica di membrana è negativa, diventa positiva man mano che la concentrazione aumenta ed infine decresce fino a valori di nuovo negativi, in corrispondenza di elevate concentrazioni; lo stesso andamento è riprodotto per ogni valore di pH analizzato. I valori massimi di carica sono localizzati in corrispondenza di concentrazioni comprese fra 100 e 150 mol m⁻³ di cloruro di calcio ed è importante notare che tali concentrazioni sono molto vicine ai valori presso i quali si

localizzano le massime reiezioni sperimentalmente misurate (figura 3.14). Infine la carica di membrana aumenta all'aumentare del pH della soluzione alimentata, però i punti di carica nulla dipendono fortemente anche dalla concentrazione di sale.

Alla luce di tutti questi risultati possiamo asserire con certezza che ciò che è di rilevante importanza nel determinare le prestazioni della membrana è il ruolo che assume l'elettrolita sul meccanismo di formazione della carica. Abbiamo visto che l'andamento osservato in presenza di soluzioni contenenti cloruro di calcio è molto diverso da quello ottenuto con soluzioni di cloruro di sodio, per le quali, ad alti valori di pH, era stata calcolata una carica di membrana negativa crescente, in valore assoluto, all'aumentare della concentrazione di sale alimentato; nel caso di soluzioni di cloruro di calcio, invece, si riscontra un analogo comportamento solo per concentrazioni superiori a 150 mol m^{-3} , mentre l'atipico comportamento rilevato a basse concentrazioni trova riscontro in dati di streaming potential misurati per altre membrane poliammidiche [6,27]. Qualitativamente parlando questo comportamento è ascrivibile ad un preferenziale adsorbimento specifico del calcio, dovuto ad un prevalente effetto di site – binding sui siti superficiali carichi negativamente e che si traduce in una schermatura della carica negativa della membrana, fino a farle assumere valori positivi; quando poi tutti i siti ionizzati sono saturati dagli effetti di site – binding, allora diventa dominante l'adsorbimento dello ione cloro e da qui ne consegue una diminuzione della carica da valori positivi a valori nuovamente negativi. L'effetto macroscopico di questo fenomeno è rappresentato dalle maggiori reiezioni dello ione calcio, misurate in corrispondenza dei più alti valori di carica e dovute ad una marcata predominanza dell'effetto Donnan, e quindi indicative di una carica di membrana positiva; d'altra parte però le elevate reiezioni misurate, pur a bassi valori di concentrazione, devono essere interpretate prendendo in considerazione anche l'effetto dell'esclusione dielettrica, che risulta di particolare rilevanza a causa della doppia valenza dello ione calcio.

3.8 CONCLUSIONI

In questo capitolo è stata presa in esame la caratterizzazione sperimentale di una membrana Desal – 5 DK da nanofiltrazione. Dopo una breve descrizione della membrana utilizzata e della procedura operativa seguita durante le prove sperimentali con soluzioni acquose di NaCl o CaCl₂, si è passato alla descrizione dei risultati sperimentali, focalizzando l'attenzione sull'effetto che hanno il tipo di elettrolita, la sua concentrazione e il pH della soluzione di alimentazione sulle prestazioni della membrana, in termini di flussi di volume e reiezioni al sale e al protone.

In termini di flussi di volume è stato riscontrato il tipico comportamento caratteristico di questo genere di processi, in cui i flussi di volume aumentano all'aumentare della pressione applicata e diminuiscono all'aumentare della concentrazione di sale alimentata, per entrambe le soluzioni analizzate. L'unica differenza è stata riscontrata nell'influenza del fenomeno di polarizzazione della concentrazione, che è risultata trascurabile nel caso di soluzioni acquose contenenti cloruro di sodio ed invece marcata e particolarmente evidente alle alte concentrazioni, nel caso di soluzioni di cloruro di calcio.

D'altra parte è stato riscontrato un comportamento molto diverso sia nelle reiezione al sale che nella reiezione al protone per soluzioni contenenti cloruro di sodio o di calcio, in funzione delle condizioni operative; è risultato che il ruolo del tipo di elettrolita risulta il fenomeno chiave nel determinare il valore e il segno della carica che si origina sulla superficie della membrana.

Nel caso di soluzioni acquose di cloruro di sodio a concentrazione di sale fissata e per valori di pH superiori a 4 – 4.5, poiché la carica di membrana è negativa ed il suo valore assoluto aumenta all'aumentare della concentrazione, ci aspettiamo che la reiezione dello ione Cl⁻, che è il co – ione, aumenti all'aumentare del pH; d'altra parte a pH minori di 4 – 4.5, dove la carica di membrana è positiva e crescente all'aumentare della concentrazione, ci aspettiamo invece che la reiezione dello ione Na⁺, il co – ione in questo caso, aumenti via via che diminuisce il pH; ne risulta che la reiezione del cloruro di sodio presenta un andamento con un punto di minimo al variare del pH di alimentazione, come mostrato in figura 3.10. Anche la reiezione del protone si può spiegare qualitativamente alla stessa maniera: a concentrazione di sale fissata e per valori di pH superiori a 4 – 4.5, la carica di membrana è negativa ed il protone, che è il contro – ione con la maggiore mobilità, è fortemente attratto dalla membrana verso il lato permeato ed il suo valore di reiezione raggiunge così valori fortemente negativi; per i valori di pH per cui la membrana è

positiva invece, dal momento che il passaggio del cloro è favorito attraverso la membrana, le condizioni di elettroneutralità sono soddisfatte dalla permeazione del protone. Ne risulta quindi che la reiezione del protone raggiunge il suo valore massimo in corrispondenza delle condizioni per cui la membrana presenta un valore di carica nulla, come mostrato in figura 3.16.

Anche i risultati ottenuti con soluzioni di CaCl_2 possono essere facilmente spiegati prendendo in esame il comportamento riscontrato per la carica di membrana. Nel campo di pH analizzato la carica di membrana è prevalentemente positiva e, a basse concentrazioni di calcio alimentate, aumenta all'aumentare della concentrazione; in queste condizioni ci aspettiamo che la reiezione del calcio, il Ca^{2+} ione, sia alta in virtù della sua doppia valenza positiva e che aumenti all'aumentare della concentrazione a causa di un crescente effetto Donnan. L'effetto è esattamente opposto nel campo di concentrazioni in cui la carica di membrana diminuisce. Ne risulta che la reiezione del calcio presenta un andamento con punto di massimo in funzione della concentrazione di sale alimentata, come mostrato in figura 3.14; bisogna poi sottolineare che la reiezione raggiunge il suo valore massimo in corrispondenza dello stesso campo di concentrazioni in cui la carica raggiunge il suo massimo. Analogamente anche la reiezione del protone dipende dal dominante effetto della concentrazione di sale: a basse concentrazioni di sale, quando la carica di membrana aumenta all'aumentare della concentrazione, dal momento che il passaggio del cloro attraverso la membrana è favorito, le condizioni di elettroneutralità vengono soddisfatte dalla permeazione del protone. La reiezione del protone è quindi negativa e diventa sempre più bassa man mano che la carica di membrana aumenta all'aumentare della concentrazione di sale. Nel campo di concentrazioni in cui, invece, la carica di membrana diminuisce all'aumentare del sale alimentato, l'effetto diventa più debole e ne risulta che la reiezione del protone non è una funzione monotona della concentrazione di sale, come mostrato in figura 3.18 (b).

I risultati ottenuti mettono così chiaramente in evidenza che il comportamento anfotero della membrana dipende, oltre che dal pH di alimentazione e dalla concentrazione di sale, anche dal tipo di elettrolita e che le differenze osservate nelle prestazioni ottenibili con soluzioni di cloruro di sodio o cloruro di calcio possono essere imputate alla diversa natura chimica dell'elettrolita, che influenza fortemente il meccanismo di formazione della carica.

CAPITOLO 4

APPLICAZIONE DEL PROCESSO DI NANOFILTRAZIONE A CORRENTI AMIDACEE

4.1 INTRODUZIONE

In questo capitolo viene valutata la possibilità di purificare attraverso l'utilizzo di tecnologie a membrana correnti che derivano da un processo di lavorazione del mais e che contengono amido e glutine da recuperare. Le soluzioni impiegate per questa analisi sono correnti di processo derivanti da diversi punti di un impianto di estrazione ad umido dell'amido di mais dal granturco, funzionante presso lo stabilimento della ditta Cargill Srl (Cerestar group, c.o. via Cerestar 1, Castelmassa, Rovigo).

Il mais è costituito prevalentemente da amido, proteine e fibre ed una sua tipica composizione è riportata in tabella 4.1; prima di essere raffinato viene trattato in acqua per recuperare l'amido e le proteine presenti.

| Componenti | % sul totale | % sul secco |
|-------------------|---------------------|--------------------|
| Amido | 62.0 | 71.0 |
| Proteine | 7.5 | 9.0 |
| Fibre | 10.5 | 12.5 |
| Grassi | 4.0 | 4.5 |
| Zuccheri | 2.0 | 2.0 |
| Cenere | 1.0 | 1.0 |
| Umidità | 13.0 | - |

Tabella 4.1: composizione del mais di origine [30].

La separazione viene generalmente effettuata utilizzando centrifughe o cicloni, ma queste operazioni non sono economicamente convenienti a causa degli elevati quantitativi di acqua in gioco; per queste motivazioni il possibile utilizzo di tecnologie innovative, quali i processi a

membrana, diventa un'alternativa interessante. La miglior alternativa sarebbe rappresentata da una filtrazione in serie, costituita da uno stadio primario di microfiltrazione, volto all'estrazione dell'amido e delle proteine solubili, seguito da un trattamento secondario di nanofiltrazione, per recuperare, invece, la totalità delle proteine.

Nel seguito verrà analizzata la possibilità di utilizzare la nanofiltrazione come trattamento alternativo delle tre soluzioni forniteci, con l'obiettivo di soddisfare la specifica, considerata dalla ditta, ottimale per la lavorazione, e cioè di ottenere correnti di acqua pulita, con un contenuto totale di proteine non superiore allo 0.04% in peso, a partire da correnti con valori, in genere, di un ordine di grandezza superiori. Tali correnti potranno essere così riutilizzate nel processo produttivo o scaricate senza dover subire ulteriori trattamenti di depurazione, consentendo di limitare l'approvvigionamento di acqua e garantendo così un notevole risparmio economico ed ambientale.

L'analisi sperimentale è stata effettuata su un campione di membrana Desal – 5 DK del tutto analogo a quello descritto nel capitolo precedente e caratterizzato alla stessa maniera in termini di flussi con acqua pura (e quindi di permeabilità idraulica) e di reiezione di cloruro di sodio.

4.2 CARATTERISTICHE DELLE SOLUZIONI

Dalla ditta sono stati forniti tre campioni di differenti soluzioni, prelevati da punti diversi dell'impianto di trattamento e denominati I, II e III, come indicato nello schema riportato in figura 4.1: la soluzione I, di 15 litri, proviene dall'overflow di uno stadio di centrifuga successivo ad uno stadio di lavaggio dell'amido; la soluzione II, di 15 litri, proviene dall'overflow di uno stadio di centrifuga successivo ad uno stadio del processo di separazione amido/glutine; infine la soluzione III, di 20 litri, proviene dal carico concentratore del lavaggio dell'amido. Le tre soluzioni contengono quindi quantitativi differenti di amido e glutine; le loro caratteristiche sono riportate in tabella 4.2, in cui il contenuto di glutine è in realtà individuato in termini di proteine totali e solubili.

Alle soluzioni pervenuteci non è stata associata alcuna scheda di sicurezza, dato che, visti il contenuto e le modiche quantità, non costituiscono alcun pericolo né per la salute né per l'ambiente.

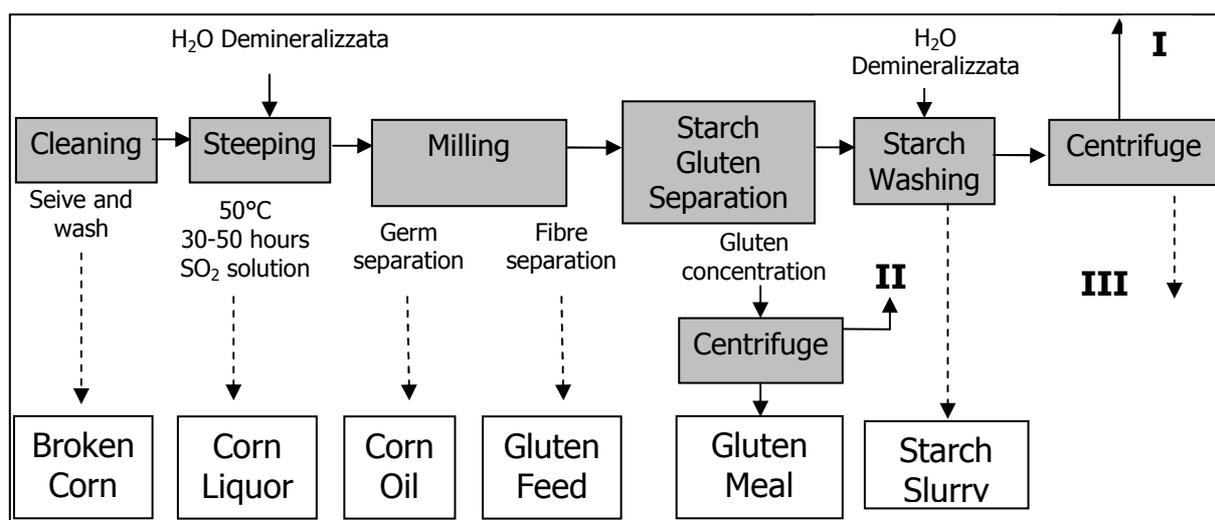


Figura 4.1: stadi del processo di estrazione dell'amido di mais dal granturco [30].

| Soluzione | Sostanza secca (%) | pH | Conducibilità (μS/cm) | Proteine totali (%) | Proteine solubili (%) | Amido totale (%) |
|------------|--------------------|-----|-----------------------|---------------------|-----------------------|------------------|
| I | 1.2 | 4.2 | 2580 | 0.5 | 0.4 | 0.36 |
| II | 2.1 | 4.2 | 3450 | 0.76 | n.d. | 0.12 |
| III | 8.7 | 4.2 | 2310 | 5.4 | 2.1 | 6.3 |

Tabella 4.2: caratteristiche delle soluzioni fornite dalla ditta.

I problemi a cui ci si trova di fronte quando si trattano delle correnti contenenti sostanze organiche, come quella in questione, sono sostanzialmente di degradazione biologica. Per evitare questo problema, i campioni forniti dalla Cargill sono stati addizionati con metabisolfito di sodio, il quale non altera il profilo dei componenti delle correnti e funge da antifermentativo. Inoltre le soluzioni vengono conservate in frigorifero, ad una temperatura compresa fra 0 e 4°C, se si intende utilizzarle nell'imminente futuro, altrimenti vengono surgelate, in modo da poterle riutilizzare in qualsiasi momento, senza nessun tipo di alterazione rispetto alle condizioni iniziali. Infine anche durante lo svolgimento delle prove sperimentali, i campioni prelevati sono stati conservati in frigorifero (0 – 4°C).

4.3 TRATTAMENTI PRELIMINARI

Considerando l'elevata presenza di solidi sospesi, si è resa necessaria un'operazione preliminare di filtrazione delle soluzioni fornite, per limitare la possibilità di intasare il modulo di nanofiltrazione. Prima di procedere all'operazione, sono stati prelevati campioni delle tre soluzioni, utili come riferimento per la successiva campagna di prove, di seguito denominati "I tal quale", "II tal quale" e "III tal quale", e ne è stata effettuata una misura di conducibilità, pH e contenuto di solidi sospesi (°Brix), il cui esito è riportato in tabella 4.3. Si può notare come vi siano evidenti differenze tra i valori di conducibilità ottenuti in laboratorio e le misure eseguite dalla Cargill, riportate in tabella 4.2, probabilmente a causa di una diversa temperatura di misura.

| Soluzione | Cond (mS/cm) | pH | °Brix | T (°C) |
|----------------------|---------------------|-----------|--------------|---------------|
| I tal quale | 5.77 | 4.1 | 1.61 | 21 |
| II tal quale | 6.36 | 4.01 | 2.47 | 23.7 |
| III tal quale | 4.88 | 4.88 | <i>n.d.</i> | - |

Tabella 4.3: caratteristiche delle soluzioni misurate in laboratorio.

E' stata effettuata un'operazione di filtrazione tramite filtri a tessuto Culligan, del modello a cartuccia FILTR GARD FP 3/2 3/4". Per il pretrattamento della soluzione I si è operato con una filtrazione in tre stadi: nel primo stadio è stato utilizzato un filtro in acciaio sinterizzato da 50 µ, seguito da due stadi con filtri a tessuto rispettivamente da 20 µ e 5 µ. L'operazione con i primi due filtri si è rilevata inutile, tuttavia dalle correnti in uscita sono stati prelevati alcuni campioni, denominati I/A20µ e I/A5µ, sui quali sono state effettuate misure di composizione, pH e contenuto di solidi sospesi. Visti i risultati ottenuti con la soluzione I, sulla II è stato effettuato un unico stadio di filtrazione a 5µ ed è stato raccolto un campione, denominato II/A5µ, sul quale sono state eseguite le misure. Infine, date le caratteristiche notevolmente diverse della soluzione III, soprattutto in termini di contenuto di amido, è stata eseguita una filtrazione in due stadi, con filtri da 80µ prima e da 5µ poi. Sono stati raccolti i campioni III/A80µ e III/A5µ, dalle soluzioni in uscita dai filtri, sui quali sono state eseguite misure di pH, conducibilità e contenuto di solidi sospesi. I risultati delle varie filtrazioni sono riportati in tabella 4.4.

| Campione I | | | | |
|----------------------|---------------------|-----------|--------------|---------------|
| | Cond (mS/cm) | pH | °Brix | T (°C) |
| I tal quale | 5.77 | 4.1 | 1.61 | 21 |
| I/A20μ | 5.62 | 4.05 | 1.64 | 23 |
| I/A5μ | 5.5 | 4.06 | 1.64 | 23 |
| Campione II | | | | |
| II tal quale | 6.36 | 4.01 | 2.47 | 23.7 |
| II/A5μ | 6.22 | 4.04 | 2.37 | 24.3 |
| Campione III | | | | |
| III tal quale | 4.88 | 4.11 | <i>n.d.</i> | - |
| III/A80μ | 4.80 | 4.08 | <i>n.d.</i> | - |
| III/A5μ | 4.75 | 4.11 | <i>n.d.</i> | - |

Tabella 4.4: caratteristiche delle soluzioni dopo il pretrattamento di filtrazione.

La filtrazione della soluzione III è stata notevolmente più problematica rispetto alle precedenti a causa dell'elevato quantitativo di amido presente, il quale si sedimenta molto velocemente sul fondo del serbatoio e provoca l'immediato intasamento del filtro non appena viene pompato ad esso. Pertanto è stato necessario utilizzare due filtri a tessuto da 80μ e due da 5μ; i primi della serie sono stati utilizzati fino a completo intasamento, mentre i secondi hanno reso effettiva l'operazione di filtrazione.

Confrontando le misure ottenute dai campioni dopo il pretrattamento (tabella 4.4) con le misure eseguite sui campioni tal quali (tabella 4.3) si può notare che vi è una differenza minima tra i valori di conducibilità, pH e contenuto di solidi prima e dopo l'operazione; questo fa presupporre che i filtri utilizzati abbiano trattenuto soltanto modeste quantità delle sostanze presenti nelle tre soluzioni.

Le operazioni di filtrazione sono state tutte eseguite a temperatura ambiente (circa 20-25°C). Di tutte le soluzioni, circa 0.5 litri, che non sono stati filtrati perché residui dal pompaggio e residui nel bicchiere del filtro, sono stati conservati in frigorifero (temperatura 0-4°C), come tutti i campioni prelevati, i filtri utilizzati e le soluzioni filtrate. Si fa notare come, nonostante la filtrazione, tutte e tre le soluzioni abbiano poi manifestato, più o meno velocemente, la tendenza

alla sedimentazione; si è formato quindi, in ogni serbatoio di conservazione, un surnatante abbastanza limpido ed un corpo di fondo molto più denso e viscoso. Tale corpo di fondo è risultato essere quantitativamente modesto nella soluzione I, di entità crescente nella II e molto rilevante nella III.

4.4 PROCEDURA OPERATIVA

Le prove sperimentali sono state condotte nell'impianto pilota descritto nel capitolo 3, seguendo la seguente procedura operativa, a partire da membrana nuova e pulita:

1. prova con soluzione amidacea a fissata pressione e temperatura: misura di flusso di volume attraverso la membrana e campionamento ed analisi periodici di alimentazione e permeato;
2. risciacquo con acqua demineralizzata a 0 bar e 5 bar;
3. lavaggio con soluzione alcalina di Ultrasil 11 (0.5 % in massa), per una pressione di 0 bar e alla stessa temperatura di esercizio della prova;
4. risciacquo con acqua demineralizzata;
5. verifica delle condizioni della membrana.

Sono state effettuate undici prove, riassunte in tabella 4.5, per un tempo complessivo di ogni prova di 4 ore, ad una portata di $700 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$ e per due diversi valori di temperature (40° e 47° C) e di pressione in ingresso al modulo (10 e 15 bar); ogni prova è stata classificata con una sigla composta dal nome della soluzione in esame (I, II o III) seguito da una lettera che indica il numero della prova (A, B, C,...). In ogni prova, ad eccezione della IIE e della IIIB, si è cercato di evitare l'introduzione nell'impianto del corpo di fondo presente nei recipienti contenenti le soluzioni pre – filtrate; al contrario, nelle prove IIE e IIIB tutto il contenuto è stato utilizzato come alimentazione, in modo da analizzare anche l'effetto che il deposito di fondo potesse avere sulle prestazioni della membrana, in termini di selettività e permeabilità.

| Prova | Pressione in ingresso (bar) | Temperatura (°C) |
|--------------|------------------------------------|-------------------------|
| IA | 10 | 40 |
| IB | 15 | 40 |
| IC | 10 | 47 |
| ID | 15 | 47 |
| IIA | 10 | 40 |
| IIB | 15 | 40 |
| IIC | 10 | 47 |
| IID | 15 | 47 |
| IIE | 10 | 40 |
| IIIA | 10 | 40 |
| IIIB | 10 | 40 |

Tabella 4.5: elenco delle prove eseguite.

Nel primo stadio della procedura operativa sono state eseguite misure di flusso di permeato attraverso la membrana, cronometrando il tempo necessario a riempire un volume di 1 ml di buretta ad intervalli regolari di tempo (ogni 15 minuti); sono stati effettuati anche campionamenti dell'alimentazione e del permeato, all'inizio ed alla fine di ogni prova, e le loro relative misure di conducibilità, pH e contenuto di solidi sospesi; il permeato è poi stato ulteriormente campionato e misurato dopo ogni ora di funzionamento dell'impianto. Le seguenti accortezze sono state seguite nel corso dei campionamenti: per l'alimentazione si è posta molta attenzione al punto di prelievo, cercando di prelevare il campione sempre nello stesso punto del serbatoio e di evitare zone del serbatoio nelle quali si potessero creare condizioni di cattiva miscelazione, depositi, eccetera; inoltre i parametri tipici dell'alimentazione sono stati monitorati ad intervalli regolari di tempo (1 ora) per assicurarsi che non si verificassero cambiamenti nella sua composizione.

Al termine di ogni prova è stato eseguito un lavaggio della membrana e dell'impianto seguendo la procedura descritta nel capitolo 3; particolare attenzione è stata posta nell'effettuare

il lavaggio alla stessa temperatura di esecuzione della prova, quindi a 40 o 47°C. Scopo del lavaggio è essenzialmente quello di rimuovere il *fouling* e il *bio-fouling* formatosi sulla membrana e che costituisce un problema rilevante che riguarda, in generale, tutte le correnti contenenti solidi sospesi e particelle colloidali sottoposte a processi di trattamento a membrana. I parametri operativi sui quali è possibile agire, per limitare al minimo questo fenomeno, sono molteplici, tuttavia, il lavaggio è risultato sempre necessario per far tornare la membrana alle caratteristiche originarie di permeabilità, prima di iniziare una prova successiva con una nuova soluzione. Precedentemente e successivamente al lavaggio è stato effettuato un risciacquo dell'impianto e della membrana con acqua demineralizzata, per una durata di circa 15 minuti.

Infine, prima di procedere con una prova successiva di NF con soluzioni amidacee è sempre stata eseguita una verifica delle condizioni della membrana, effettuando una misura di flusso con acqua a tre diversi valori di pressione in ingresso al modulo, 13, 15 e 23 bar, e confrontandoli con i corrispondenti valori relativi alla membrana nelle sue condizioni originarie; questa operazione ci permette di verificare l'efficacia del lavaggio nel rimuovere il *fouling* formatosi sulla membrana. Periodicamente poi è stata anche eseguita una verifica della reiezione della membrana per soluzione contenenti NaCl a 5 mol m^{-3} , per valori di pressione in ingresso al modulo superiori a 20 bar.

4.5 RISULTATI SPERIMENTALI

In questo paragrafo vengono messi a confronto i risultati ottenuti per il flusso e per il contenuto proteico del permeato con le tre soluzioni testate al variare della pressione in ingresso e della temperatura di esercizio, con l'obiettivo di identificare le migliori condizioni operative tali da ottenere, a parità di flusso, una più alta qualità del permeato. Infine verranno confrontati i diversi comportamenti della membrana, a seconda che la soluzione sia alimentata con o senza la presenza del corpo di fondo e si cercherà di capire quale delle tre soluzioni sia la più adatta ad essere inviata ad un impianto di nanofiltrazione.

4.5.1 ANALISI DEI FLUSSI DI VOLUME

Per tutte le soluzioni analizzate i flussi di volume diminuiscono nel tempo, fino al raggiungimento di un valore stazionario per tempi di funzionamento superiori a tre ore; le prime prove sperimentali sono state effettuate per una durata di sei ore, però dall'osservazione di figura 4.2, in cui sono riportati i flussi di volume in funzione del tempo ottenuti nella prova IB, si può notare che già dopo tre ore di funzionamento si raggiunge una evidente stazionarietà del flusso; infatti nelle ultime tre ore si riscontra una diminuzione del flusso di circa il 5%, contro il 35% misurato nelle prime ore. Alla luce di queste considerazioni la durata delle prove successive è stata ridotta da sei a quattro ore.

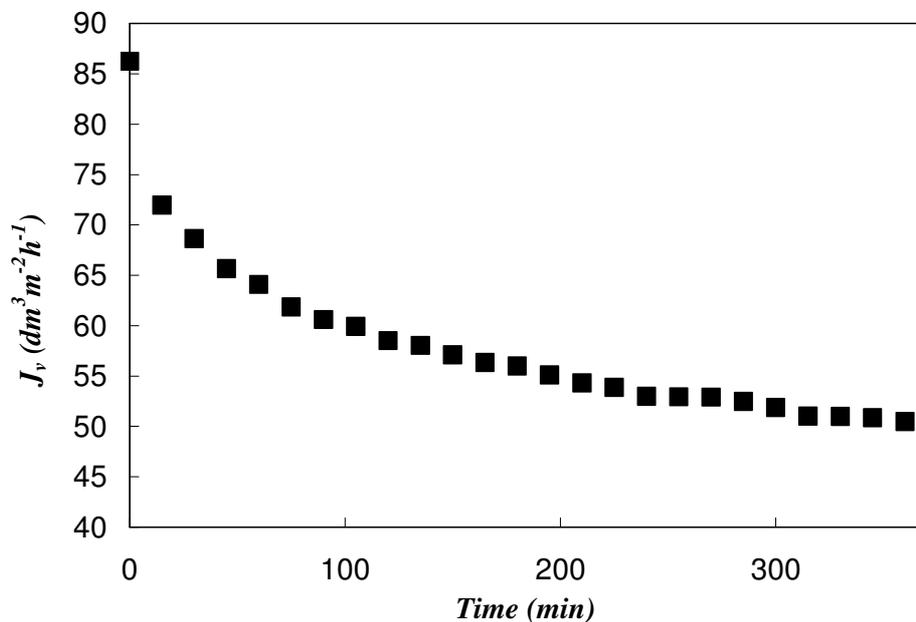


Figura 4.2: NF della soluzione I a 40°C e 15 bar di pressione in ingresso al modulo. Andamento nel tempo dei flussi di permeato attraverso la membrana.

4.5.1.1 Influenza della pressione

In figura 4.3 vengono riportati i flussi di permeato ottenuti per le soluzioni I e II alle pressioni in ingresso di 10 e 15 bar e alla temperatura di 47°C. Come si può notare, la pressione influisce notevolmente sul valore del flusso di permeato, dal momento che questo risulta direttamente proporzionale alla forza spingente; per entrambe le soluzioni, ovviamente, maggiore è la pressione applicata maggiore è il valore di flusso stazionario raggiunto. Inoltre la

differenza fra i valori asintotici raggiunti alle due pressioni in ingresso al modulo è di circa 20 – 25 $\text{dm}^3\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}$ sia per la soluzione I che per la II. Risultati analoghi si ottengono anche per una temperatura in alimentazione di 40°C (figura 4.4); l'unica variante è che mentre per la soluzione I (simboli bianchi) la differenza fra i valori asintotici raggiunti è leggermente meno marcata rispetto al caso precedente, per la soluzione II (simboli neri), invece, la differenza si mantiene di circa 20 – 25 $\text{dm}^3\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}$.

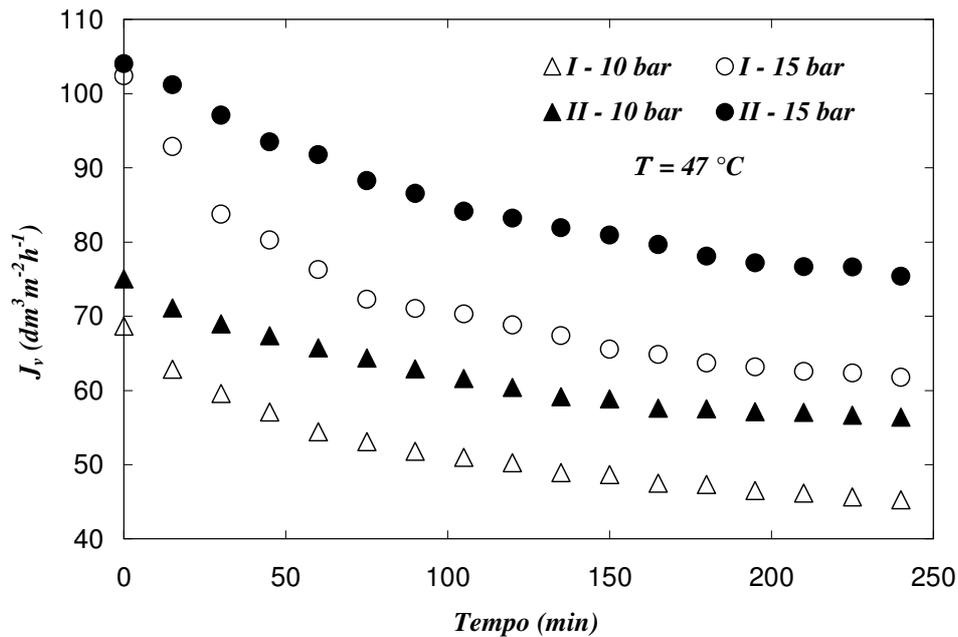


Figura 4.3: NF delle soluzioni I e II a 47°C. Effetto della pressione sui flussi di permeato attraverso la membrana.

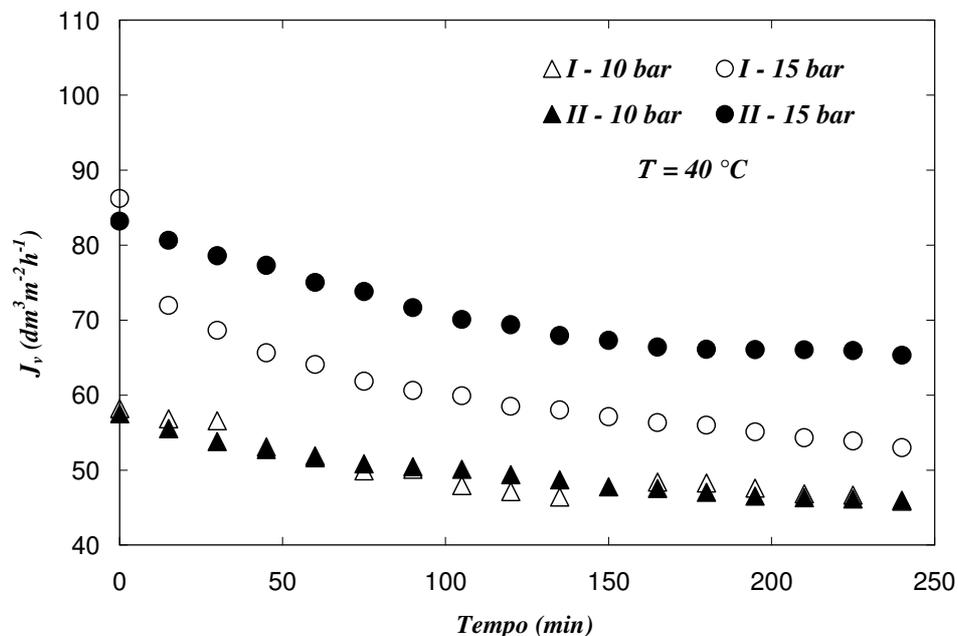


Figura 4.4: NF delle soluzioni I e II a 40°C. Effetto della pressione sui flussi di permeato attraverso la membrana.

4.5.1.2 Influenza della temperatura

In figure 4.5 e 4.6 vengono riportati i flussi di permeato ottenuti per le soluzioni I e II a due diversi valori di temperatura, 40 e 47°C; la prima si riferisce ad una pressione in ingresso di 15 bar e la seconda di 10 bar. Come si può notare, per entrambe le soluzioni alimentate un aumento di temperatura comporta un aumento di flussi, dovuto alla minore viscosità della soluzione alimentata. Da notare che per una pressione di ingresso al modulo pari a 10 bar, la soluzione I presenta solo una lieve dipendenza dei flussi dalla temperatura di alimentazione, mentre in tutti gli altri casi l'aumento dei flussi con la temperatura è notevole, pur non essendo estremamente rilevante ($10 - 15 \text{ dm}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$).

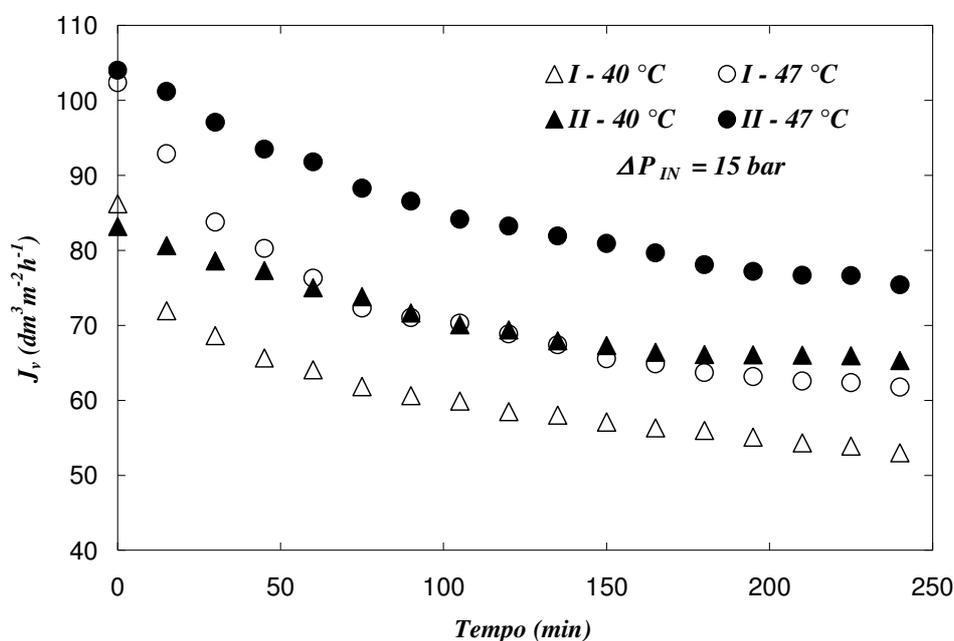


Figura 4.5: NF delle soluzioni I e II a 15 bar di pressione in ingresso. Effetto della temperatura sui flussi di permeato attraverso la membrana.

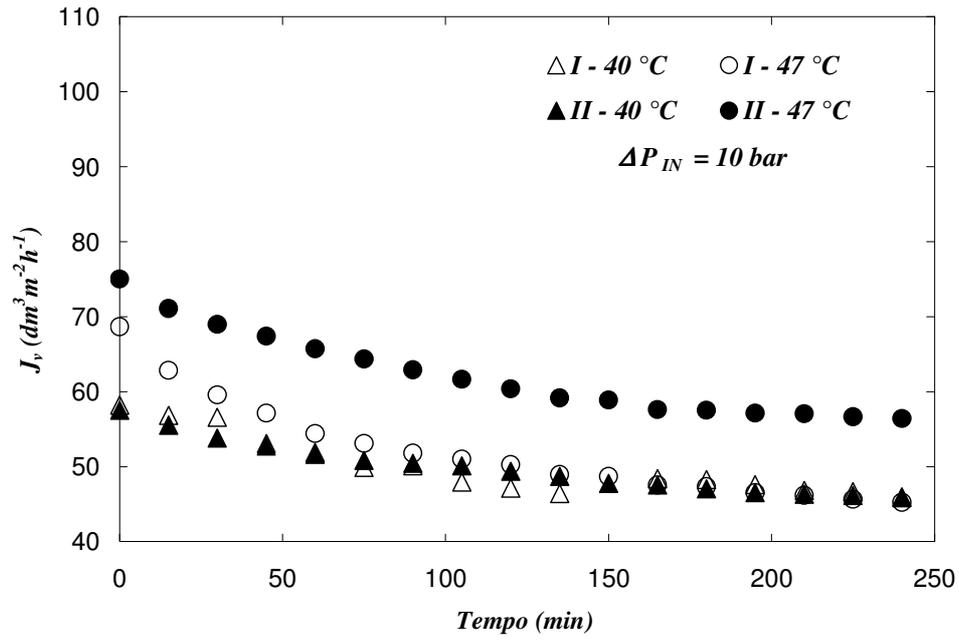


Figura 4.6: NF delle soluzioni I e II a 10 bar di pressione in ingresso. Effetto della temperatura sui flussi di permeato attraverso la membrana.

4.5.1.3 Influenza del corpo di fondo

La maggior parte delle prove sono state eseguite senza immettere nell'impianto il corpo di fondo depositatosi nei recipienti; in due casi invece tutta la soluzione è stata alimentata al modulo, con l'obiettivo di studiare le risposte della membrana in condizioni più gravose. In questo paragrafo vengono quindi riportati i confronti tra i flussi di permeato ottenuti lavorando in assenza e presenza del corpo di fondo (CdF).

In figura 4.7 sono riportati gli andamenti dei flussi di volume ottenuti in funzione del tempo per le soluzioni II e III sia in assenza (triangoli) che in presenza (cerchi) del corpo di fondo, a fissate condizioni operative e pari a 10 bar di pressione in ingresso e 40°C di temperatura. Si può notare che, come ci si aspettava, i valori di flusso ottenuti con il corpo di fondo sono più bassi rispetto a quelli ottenuti con le soluzioni chiarificate, tuttavia la differenza non è molto marcata. Questo comportamento si può giustificare ricordando che la membrana è sottoposta a filtrazione tangenziale, la quale limita il formarsi di uno spesso strato di fouling a ridosso della superficie e permette, quindi, di mantenere flussi elevati anche lavorando con soluzioni più dense.

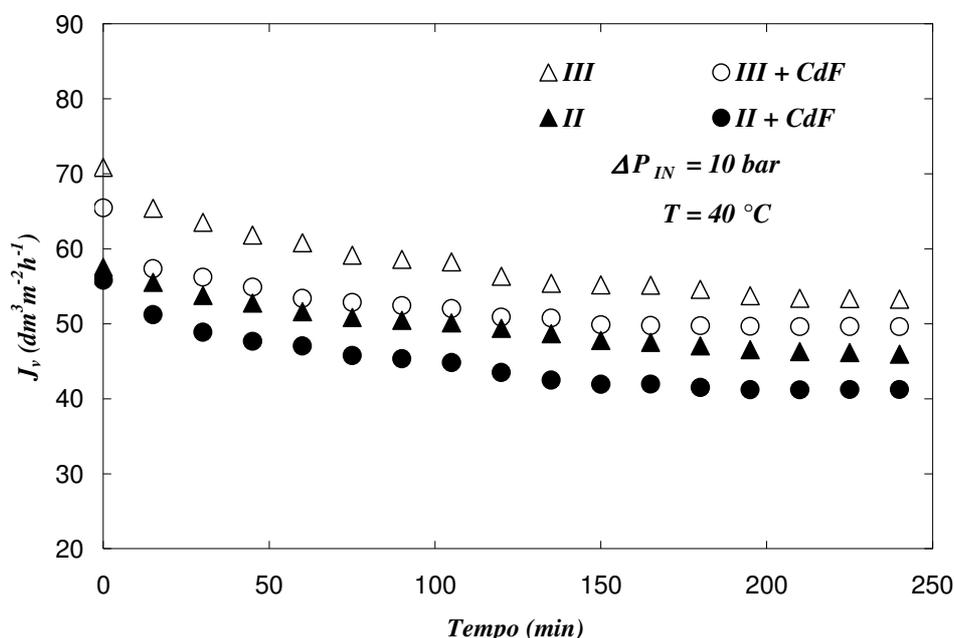


Figura 4.7: NF delle soluzioni II e III a 10 bar di pressione in ingresso e 40°C. Effetto del corpo di fondo sui flussi di permeato attraverso la membrana.

Si può notare anche che i valori di flusso più alti, a parità di condizioni operative, si ottengono con la soluzione III, probabilmente perchè, a causa dell'elevato quantitativo di amido

presente, essa è caratterizzata da una velocità di sedimentazione molto alta che provoca la formazione di un corpo di fondo con spessore e viscosità decisamente elevati e di un surnatante, invece, molto limpido, che può permeare facilmente attraverso la membrana; a confermare tale ipotesi si ricordino le misure eseguite sui campioni di surnatante della soluzione III, che presentavano valori di contenuto di solidi addirittura inferiori di quelli della soluzione I.

4.5.2 ANALISI DELLA REIEZIONE

Vengono ora analizzati i risultati di reiezione ottenuti dalle varie soluzioni durante lo svolgimento delle prove; verrà affrontato lo studio dell'influenza della temperatura, della pressione e della presenza o meno del corpo di fondo sulla selettività della membrana. In tabella 4.6, oltre ai dati di reiezione, sono riportati anche i contenuti proteici nell'alimentazione e nel permeato (ω_a e ω_p rispettivamente). Le analisi sono state effettuate mediante misura dell'azoto presente e sono state eseguite dalla ditta Cargill tramite il metodo Kjeldahl, descritto nel paragrafo 2.5. Si ricorda che la procedura operativa seguita per il prelievo dei campioni in tutte le prove prevede il campionamento dell'alimentazione all'inizio e alla fine di ogni prova, mentre il permeato viene campionato anche ad ogni ora di funzionamento, oltre che ad inizio e fine prova, per cui i dati riportati in tabella rappresentano una media di tutti i campionamenti effettuati.

| Soluzione | 10 bar | | | | | |
|-----------|----------------|----------------|---------------|----------------|----------------|---------------|
| | 40° C | | | 47° C | | |
| | ω_a (%) | ω_p (%) | Reiezione (%) | ω_a (%) | ω_p (%) | Reiezione (%) |
| I | 0.450 | 0.040 | 91 | 0.465 | 0.066 | 86 |
| II | 0.720 | 0.077 | 89 | 0.735 | 0.098 | 87 |
| III | 0.440 | 0.052 | 88 | | | |
| II + CdF | 0.980 | 0.081 | 92 | | | |
| III + CdF | 0.790 | 0.052 | 93 | | | |
| Soluzione | 15 bar | | | | | |
| | 40° C | | | 47° C | | |
| | ω_a (%) | ω_p (%) | Reiezione (%) | ω_a (%) | ω_p (%) | Reiezione (%) |
| I | 0.455 | 0.047 | 89 | 0.555 | 0.066 | 88 |
| II | 0.710 | 0.064 | 91 | 0.735 | 0.087 | 88 |

Tabella 4.6: analisi della reiezione e del contenuto proteico dei vari campioni di alimentazione e permeato prelevati durante le prove.

Si nota che le reiezioni sono piuttosto alte per tutte le soluzioni testate e a tutte le condizioni operative analizzate e che in generale i vari campioni di permeato non si discostano molto dalla specifica richiesta dall'azienda; addirittura i valori del contenuto di proteine nel permeato della soluzione I si attestano sullo 0.04%.

Si osserva anche che, sostanzialmente, un aumento di pressione porta ad un aumento di reiezione, mentre un aumento di temperatura ne provoca una riduzione: per la soluzione I, ad esempio, si passa da un contenuto di proteine totali nel permeato, misurato a 40°C, dello 0.04% sino ad un valore medio misurato a 47°C dello 0.065-0.066%, che si traduce in un aumento di proteine totali nel permeato di circa il 50%, decisamente notevole se si ricorda che la temperatura è stata innalzata di soli 7°C; anche per la soluzione II tale aumento è rilevante ma comunque minore di quanto riscontrato per la soluzione I nelle medesime condizioni. Infine, analizzando i dati relativi alle prove con introduzione del corpo di fondo nel serbatoio di alimentazione, non si nota un grosso peggioramento nella qualità del permeato, il che si traduce in un aumento considerevole della reiezione viste le concentrazioni di alimentazione decisamente più alte.

Si può così concludere che l'introduzione o meno del corpo di fondo non influisce significativamente sulla qualità del permeato ottenibile, mentre rilevanza ben maggiore è assunta dalla pressione applicata o dalla temperatura in alimentazione. Infatti, mentre un aumento di pressione porta ad un miglioramento delle prestazioni, sia in termini di permeabilità che di selettività, un aumento di temperatura comporta, invece, un notevole peggioramento nella qualità del permeato, che però viene compensato da un notevole incremento del flusso attraverso la membrana; per questi motivi i due effetti contrastanti dovranno essere accuratamente soppesati nella scelta delle condizioni operative atte all'ottimizzazione del processo.

4.6 CONCLUSIONI

In questo capitolo si è voluta valutare la prospettiva di affrontare la purificazione di correnti amidacee mediante l'impiego di tecnologie a membrana; ci si è posto come obiettivo quello di capire se sia possibile suggerire l'impiego di membrane da nanofiltrazione nel trattamento e nel recupero di soluzioni acqua-amido-glutine e se ci siano i presupposti per effettuare uno studio di fattibilità.

L'analisi dei risultati delle prove condotte con le tre soluzioni pervenuteci, ha portato alle seguenti conclusioni:

- le operazioni di filtrazione a tessuto, quali pretrattamento di questa tipologia di soluzioni, risultano poco efficaci nel trattenere le sostanze presenti;
- il flusso di permeato ottenuto è sempre di entità rilevante, aumenta sensibilmente con l'aumento della pressione in ingresso al modulo e in maniera più limitata con la temperatura di esercizio;
- a parità di condizioni operative la soluzione III permette di ottenere i valori maggiori di flusso, seguita dalla II e infine dalla I. E' stato concluso che ciò sia dovuto alla maggiore presenza di amido, il quale comporta una maggior velocità di sedimentazione delle sostanze presenti, con il risultato che sull'impianto si lavora con un liquido maggiormente chiarificato, i cui flussi risultano ovviamente maggiori;
- la reiezione della membrana aumenta con l'incremento della pressione in ingresso;
- aumentare la temperatura comporta invece un peggioramento evidente della reiezione; si è visto, infatti, che con un innalzamento della temperatura di solo sette gradi si ottengono permeati dal 30 al 50% più concentrati;
- la presenza del corpo di fondo, nelle soluzioni utilizzate, comporta una diminuzione modesta dei valori di flusso di permeato, mentre l'influenza sulla reiezione della membrana è del tutto trascurabile.

Valutando tutti questi aspetti, si è concluso che le migliori condizioni operative per il trattamento di tali soluzioni sono alte pressioni e basse temperature. Infatti, in tali condizioni, si possono raggiungere elevati valori di flusso di permeato, il cui contenuto proteico è di poco superiore alla specifica ottimale richiesta dalla ditta (0.04%) e comunque dieci volte inferiore rispetto al contenuto presente in alimentazione. Si è visto inoltre che alimentare all'impianto la totalità della soluzione, compreso il corpo di fondo, non comporta variazioni evidenti nella permeabilità della membrana o nella reiezione della stessa alle sostanze presenti; tuttavia per

ottimizzare il risultato è preferibile lavorare solo con il surnatante di tali soluzioni. Infatti la fluidodinamica di un modulo industriale difficilmente riuscirebbe a garantire valori di flusso elevati con una soluzione densa e viscosa; anzi, probabilmente si avrebbe presto un intasamento del modulo.

Concludendo possiamo affermare che, visti i risultati ottenuti, risulta sicuramente possibile utilizzare la tecnica di nanofiltrazione per purificare questa tipologia di correnti, in modo che esse possano essere riutilizzate nel processo produttivo o scaricate senza dover subire ulteriori trattamenti di depurazione, portando così ad un notevole risparmio nel consumo di acqua durante la lavorazione, che si traduce in un significativo risparmio economico ed ambientale.

È quindi auspicabile effettuare uno studio di fattibilità per l'applicazione a livello industriale del processo di nanofiltrazione alla depurazione di correnti amidacee, studio attualmente in corso presso la ditta stessa.

CAPITOLO 5

CONCLUSIONI

In questa tesi sono state messe a punto le tecniche di caratterizzazione di due diverse tipologie di membrane da nanofiltrazione, una ceramica, in TiO_2 , ZrO_2 ed $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, ed una polimerica, in poliammide supportata su polisulfone. E' stata effettuata una "caratterizzazione in esercizio" delle due membrane, misurando flussi e reiezioni al variare delle condizioni operative ed i risultati ottenuti sono stati elaborati con l'obiettivo di quantificare il fenomeno di polarizzazione della concentrazione e di determinare la carica superficiale di membrana. Si è così giunti ad una conoscenza completa delle caratteristiche delle due membrane, delle proprietà e delle loro prestazioni, e ad un'accurata comprensione sia dei fenomeni di separazione alle interfaccia tra le fasi esterne e la membrana, sia delle modalità di formazione della carica.

La approfondita conoscenza e lo studio del processo di nanofiltrazione hanno mostrato come questo tipo di membrane si comportino in maniera differente a seconda del tipo di elettrolita trattato: nel caso di soluzioni elettrolitiche contenenti sali singoli e simmetrici, infatti, la reiezione presenta il tipico andamento decrescente all'aumentare della concentrazione di sale ed è anche caratterizzata dalla presenza di un punto di minimo all'aumentare del pH di alimentazione. Nel caso invece di elettroliti non simmetrici, le interazioni chimiche che si originano fra sale e membrana possono assumere notevole rilevanza, al punto da poter provocare andamenti opposti rispetto a quelli osservati con elettroliti simmetrici. L'indagine sperimentale svolta sulla membrana polimerica in esame si colloca esattamente all'interno di questo settore e si pone l'obiettivo di interpretare le differenze di comportamento riscontrabili in soluzioni con elettroliti monovalenti o divalenti. E' stato, quindi, necessario effettuare un'analisi dei flussi e delle reiezioni ottenibili con soluzioni acquose di NaCl e CaCl_2 al variare delle condizioni operative, in un esteso campo di concentrazioni e pH di sale in alimentazione; nel caso di soluzioni di CaCl_2 è stato riscontrato un andamento atipico della reiezione, caratterizzato dalla presenza di un punto di massimo all'aumentare della concentrazione di sale in alimentazione. Durante l'analisi dei risultati sperimentali è stata posta particolare attenzione ai dati di reiezione al protone, che costituiscono tuttora uno degli aspetti meno chiari di questa tecnologia. Per entrambe le soluzioni tale reiezione, è risultata fortemente dipendente dal pH di alimentazione e ha presentato valori che spaziano in un ampio campo di variabilità, da molto negativi a positivi; il

risultato più significativo è stato mostrare il comportamento del protone che risulta essere, in molti casi, opposto a quello del sale. I dati sperimentali sono stati infine elaborati attraverso il modello DSPM&DE per poter determinare gli andamenti di carica di membrana che sono risultati molto diversi nei due casi; in particolare per soluzioni di cloruro di calcio a basse concentrazioni, la carica di membrana ha assunto valori negativi, è diventata positiva all'aumentare della concentrazione ed è tornata ad assumere valori negativi in corrispondenza di elevate concentrazioni; lo stesso andamento è stato riprodotto per ogni valore di pH analizzato. Questo atipico comportamento è stato imputato ad un fenomeno di adsorbimento specifico del calcio, dovuto ad un prevalente effetto di site-binding sui siti superficiali carichi negativamente, che si è tradotto in una schermatura della carica fissa negativa della membrana, fino a farle assumere valori positivi; quando poi tutti i siti ionizzati sono stati saturati da questo effetto, è allora diventato dominante l'adsorbimento dello ione cloro, con conseguente diminuzione della carica da valori positivi a valori nuovamente negativi.

L'indagine sperimentale svolta sulle membrane ceramiche ha invece risentito della carenza di accurate informazioni sulla tipologia di membrane in esame ed è quindi stata finalizzata alla definizione di una specifica procedura operativa di caratterizzazione. Questa procedura, che non si discosta molto da quella che viene tipicamente effettuata per le membrane polimeriche, è stata influenzata notevolmente dalla progressiva variazione delle prestazioni nel tempo, per cui ha necessitato di tempi di esercizio molto lunghi affinché la membrana potesse lavorare in condizioni stazionarie. La campagna sperimentale che è stata condotta ha consistito in prove di stabilizzazione con soluzioni elettrolitiche di NaCl, Na₂SO₄ e CaCl₂ effettuate misurando flussi e reiezioni al variare del tempo fino al raggiungimento di valori stazionari. Il risultato più significativo è stato riscontrare che i flussi di volume diminuiscono progressivamente nel tempo fino a raggiungere un valore asintotico, che dipende dal tipo di elettrolita, dalla sua concentrazione e dal valore di pH della soluzione trattata; la reiezione è risultata invece pressoché invariata nel tempo ed il suo valore è dipeso fortemente dal pH della soluzione in alimentazione. I dati sperimentali così ottenuti sono stati elaborati con diverse procedure di calcolo per valutare sia il fenomeno di polarizzazione di concentrazione, sia l'effetto del sale sui parametri strutturali e sulla carica di membrana. E' stato riscontrato che, anche se la diminuzione della permeabilità nel tempo è dipesa in parte dal fenomeno di polarizzazione di concentrazione per tutte le soluzioni testate, è risultata, tuttavia, principalmente imputabile alle interazioni fra gli ioni in soluzione ed il materiale anfotero della membrana: l'elettrolita esercita infatti un effetto permanente sui parametri strutturali e sul valore e segno della carica di membrana. A pH basici il meccanismo di interazione predominante è risultato il

site-binding del contro ione sui gruppi superficiali carichi negativamente, a causa del quale, a seconda della natura del catione presente in soluzione, si sono verificate interazioni più o meno forti, provocando in tal modo contemporaneamente un'ostruzione dei pori e una schermatura della carica fissa. A valori di pH acidi, invece, il meccanismo predominante è risultato essere il site-binding dell'anione sui gruppi carichi positivamente: in questa situazione i contro ioni presenti in soluzione hanno dato luogo allo stesso tipo di interazione, che ha portato ad una permeabilità simile per tutte le soluzioni testate e a cariche di membrana sempre positive, ma più o meno schermate a seconda dell'elettrolita in esame.

Appare chiaro che i principi alla base del processo sono gli stessi in entrambe le tipologie di membrane, anche se, nel caso di quelle inorganiche, è stata riscontrata una differenza fondamentale, insita nella dipendenza delle prestazioni dal tempo, e che ha richiesto una procedura operativa più complessa. Le due tipologie di membrane si differenziano anche per l'entità del fenomeno di polarizzazione, che nel caso di quelle ceramiche risulta nettamente più marcato, probabilmente a causa della particolarità e complessità del modulo.

Le prestazioni delle due membrane, tuttavia, sono qualitativamente simili e sono entrambe fortemente influenzate dalle caratteristiche della soluzione trattata, poiché dipendono dal comportamento anfotero del materiale di cui sono costituite e dalle specifiche interazioni che esso origina con gli elettroliti presenti in soluzioni; la determinazione delle modalità di adsorbimento degli ioni sulla superficie della membrana rappresenta infatti il parametro chiave da considerare per la comprensione dei meccanismi di trasporto di soluto e di formazione della carica superficiale.

Si può quindi concludere che per una completa comprensione di tutti i fenomeni alla base del processo di nanofiltrazione è necessaria una corposa indagine sperimentale, mirata a stabilire come le proprietà chimico-fisiche delle soluzioni in alimentazione influenzino le prestazioni delle membrane; è possibile in questo modo chiarire i fenomeni che stanno alla base del meccanismo di formazione della carica, che costituisce il fulcro di una corretta e completa caratterizzazione della membrana.

BIBLIOGRAFIA

- [1] M. Cheryan, Ultrafiltration and microfiltration handbook, Technomic Publishing Company Inc., Lancaster, 1998
- [2] W. R. Bowen, H. Mukhtar, Characterization and prediction of separation performance of nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science* 112 (1996) 263-274.
- [3] W. R. Bowen, A. W. Mhoammad, Characterization and prediction of nanofiltration membrane performance-a general assessment, *Institution of Chemical Engineers*, 76A (1998) 885-9-893.
- [4] S. Bandini, D. Vezzani, Nanofiltration modeling: the role of dielectric exclusion in membrane characterization, *Chemical Engineering Science* 58 (2003) 3303 – 3326.
- [5] J. Schaep, C. Vandecasteele, Evaluating the charge of nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science* 188 (2001) 129 – 136.
- [6] M. D. Afonso, G. Hagemeyer, R. Gimbel, Streaming potential measurements to assess the variation of nanofiltration membranes surface charge with the concentration of salt solutions, *Separation and Purification Technology*, 22-23 (2001) 529-541.
- [7] J. H. Tay, J. Liu and D. D. Sun, Effect of solution physico-chemistry on the charge property of nanofiltration membranes, *Water Research*, 36 (2002) 585-598.
- [8] J.M.M. Peeters, M.H.V. Mulder and H. Strathmann, Streaming potential measurements as a characterization method for nanofiltration membranes, *Colloids and Surfaces A; Physicochem. Eng. Aspects*, 150 (1999) 247-259.
- [9] E. Childress and M. Elimelech, Effect of solution chemistry on the surface charge of polymeric reverse osmosis and nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science*, 119 (1996) 253-268.
- [10] A. Larbot, S. Alami-Younssi, M. Persin, J. Sarrazin, L. Cot, Preparation of a γ -alumina nanofiltration membrane, *Journal of Membrane Science* 97 (1994) 167–173.
- [11] S. Alami-Younssi, A. Larbot, M. Persin, J. Sarrazin, L. Cot, Rejection of mineral salts on a gamma alumina nanofiltration membrane: application to environmental processes, *Journal of Membrane Science* 102 (1995) 123–129.
- [12] P. Baticle, C. Kiefer, N. Lakhchaf, A. Larbot, O. Leclerc, M. Persin, J. Sarrazin, Salt filtration on gamma alumina nanofiltration membrane—application to the rejection of metallic cations, *Journal of Membrane Science* 91 (1994) 87.

- [13] C. Guizard, J. Palmeri, P. Amblard, J.-F. Diaz, J.C. Lasserre, Basic transport phenomena of aqueous electrolytes in sol-gel-derived meso and microporous ceramic oxide membranes, in: Proceedings of the Ninth CIMTEC of World Ceramic Congress on Application to Commercial Ceramic Nanofilter
- [14] R. Vacassy, C. Guizard, V. Thoraval, L. Cot, Synthesis and characterisation of microporous zirconia powders: application in nanofiltration characteristics, *Journal of Membrane Science* 132 (1997) 109–118.
- [15] T. Van Gestel, C. Vandecasteele, A. Buekenhoudt, C. Dotremont, J. Luyten, R. Leysen, B. Van der Bruggen, G. Maes, Salt retention in nanofiltration with multilayer ceramic TiO₂ membranes, *Journal of Membrane Science* 209 (2002) 379–389
- [16] C. Labbez, P. Fievet, A. Szymczyk, A. Vidonne, A. Foissy, J. Pagetti, Analysis of the salt rejection of a titania membrane using the “DSPM” model: effect of pH, salt concentration and nature, *Journal of Membrane Science* 208 (2002) 315–329.
- [17] U. Diebold, The surface science of titanium dioxide, *Surface Science Reports* 48 (2003) 53 – 229.
- [18] A. Selloni, A. Vittadini, M. Grätzel, The adsorption of small molecules on the TiO₂ anatase (101) surface by first-principles molecular dynamics, *Surface Science* 402 – 404 (1998) 219 – 222
- [19] T. Tsuru, D. Hironaka, T. Yoshioka and M. Asaeda, Effect of divalent cations on permeate volume flux through porous titania membranes, *Desalination*, 147 (2002) 213 – 216
- [20] M. Svetina, L. Colombi Ciacchi, O. Sbaizero, S. Meriani and A. De Vita, Depositino of calcium ions on rutile (110): a first-principles investigation, *Acta mater.*, 49 (2001) 2169 – 2177
- [21] G. Horányi, Investigation of the specific adsorption of sulfate ions on powdered TiO₂, *Journal of Colloid and Interface Science* 261 (2003) 580–583
- [22] A. Szymczyk, M. Sbaï, P. Fievet, A. Vidonne, Transport properties and electrokinetic characterization of an amphoteric nanofilter, *Langmuir* 22 (2006) 3910–3919.
- [23] D. Vezzani, Aspetti termodinamici e di trasporto nella caratterizzazione di membrane da nanofiltrazione, Tesi di dottorato.
- [24] James G. Knudsen, Donald L. Katz, Fluid dynamics and heat transfer, Krieger Publishing Company Huntington, NY, 1979.
- [25] G. Hagemeyer and R. Gimbel, Modelling the salt rejection of nanofiltration membranes for ternary mixtures and for single salts at different pH values, *Desalination*, 117 (1998) 247–256.

- [26] Y. Xu, R. E. Lebrun, Investigation of the solute separation by charged nanofiltration membrane: effect of pH, ionic strength and solute type, *Journal of Membrane Science*, 158 (1999) 93-104
- [27] M.R.Teixeira, M.J.Rosa, M.Nystrom, The role of membrane charge in nanofiltration performance, *Journal of Membrane Science* 265 (2005) 160-166.
- [28] J.Quin, M.H.Oo, H.Lee, B.Coniglio, Effect of feed pH on permeate pH and ion rejection under acidic conditions in NF process, *Journal of Membrane Science*, 232 (2004) 153-159
- [29] G. Camera-Roda, C.Boi, A.Saavedra, G.C.Sarti, Heat and mass transfer boundary layers in radial creeping flow, *Int. J. Heat Mass Transfer* 37 (1994) 2145-2153.
- [30] Comunicazione Cargill Srl, gruppo Cerestar, Castelmasa (RO)

APPENDICE A

TECNICHE ANALITICHE

TECNICHE ANALITICHE UTILIZZATE

Nel corso della sperimentazione è stato necessario misurare le seguenti grandezze fisiche e chimiche:

- conducibilità specifica;
- pH;
- concentrazione di solidi sospesi;
- contenuto proteico.

MISURE DI CONDUCEBILITÀ SPECIFICA

La conducibilità elettrica è la capacità di un dato materiale di trasportare corrente. Nelle soluzioni elettrolitiche tale grandezza fisica dipende dalla dissociazione del soluto perché la corrente è condotta mediante un processo di trasferimento di massa corrispondente al movimento degli ioni verso gli elettrodi. La conducibilità (o meglio conduttanza) è l'inverso della resistenza elettrica misurata in una cella elettrochimica ($C = 1/R$) e dipende dalla geometria del conduttore e dalla temperatura secondo la relazione:

$$C = k \frac{A}{L}$$

in cui L rappresenta la distanza fra una coppia di elettrodi di superficie pari ad A .

La conduttività di una soluzione elettrolitica è una proprietà additiva, essendo determinata dalla natura e dalla concentrazione di tutte le specie ioniche presenti in soluzione. Ne consegue che l'impiego di misure di conduttività per la determinazione diretta della concentrazione di un elettrolita forte è possibile solo nel caso in cui esso sia l'unico elettrolita presente.

Lo strumento utilizzato per la misura è il conducimetro JENWAY 4330, che presenta le seguenti caratteristiche:

- regolazione della costante di cella da 0.015 a 19.99;
- compensazione automatica della temperatura;
- temperatura di riferimento impostabile a 18, 20 o 25°C;

- sette campi di misura nel range compreso tra 1.999 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 1.999 S/cm , con la possibilità di estendere la lettura fino a 19.99 S/cm usando celle opportune;
- risoluzione di 0.001 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (nel campo delle basse misure) e di 0.001 S/cm (nel campo delle alte misure);
- uscita RS232.

La lettura è fatta su un display a cristalli liquidi, che riporta anche la temperatura del campione; quest'ultima può variare nel range $-10 \div 105^\circ\text{C}$, con una risoluzione di 0.1°C .

La cella è del tipo ad immersione, cioè richiede il prelievo di un certo volume (circa 30 ml) del campione da analizzare per potervi, appunto, immergere l'elettrodo. E' inoltre necessario agitare la cella prima della misura per favorire l'eliminazione di eventuali bolle d'aria che potrebbero falsare il risultato. Tra una misura e l'altra la cella va risciacquata con acqua demineralizzata e conservata immersa in acqua demineralizzata. Prima di ogni misura l'elettrodo va asciugato delicatamente.

Nelle figure seguenti vengono riportate le curve di taratura ottenute per ciascun sale testato nell'intervallo di concentrazioni d'interesse.

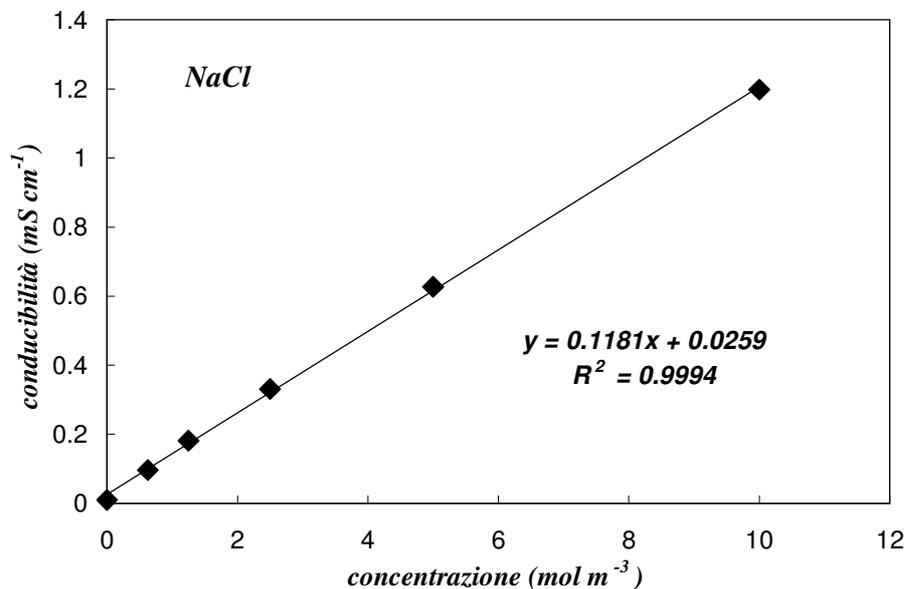


Figura A.1: curva di calibrazione del conducimetro per NaCl [0-10] mol m^{-3}

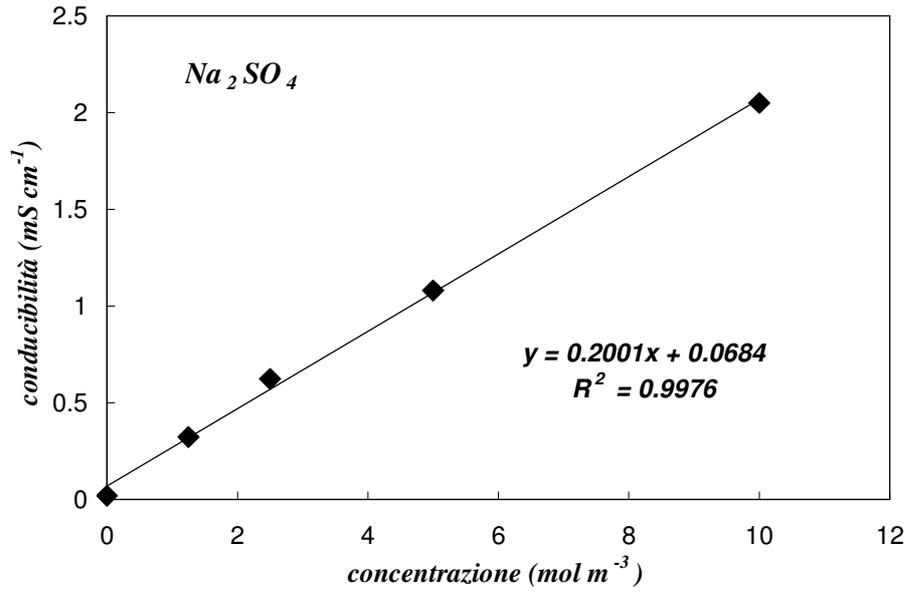


Figura A.2: curva di calibrazione del conducimetro per Na₂SO₄ [0-10] mol m⁻³

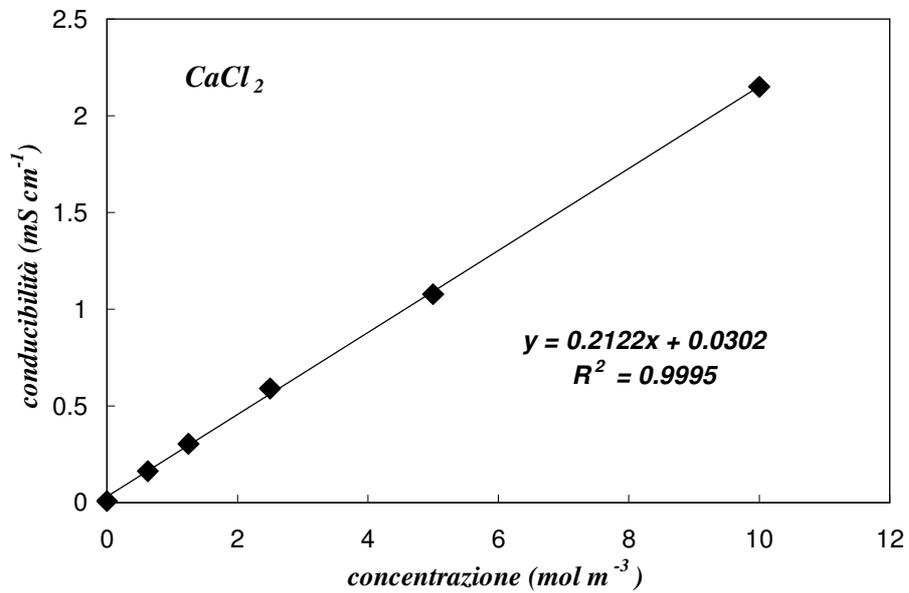


Figura A.3: curva di calibrazione del conducimetro per CaCl₂ [0-10] mol m⁻³

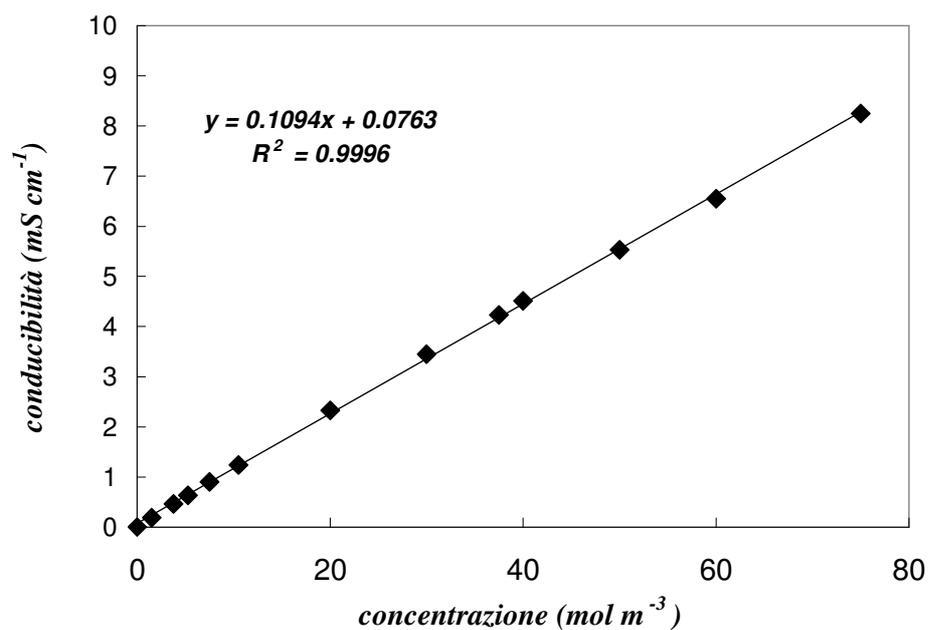


Figura A.4: curva di calibrazione del conducimetro per NaCl [0-75] mol m⁻³

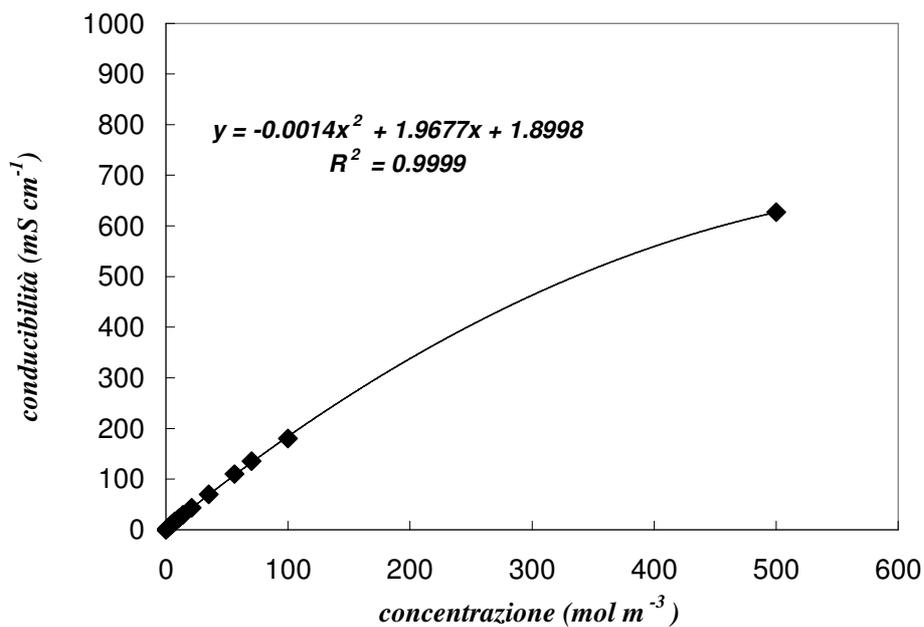


Figura A.5: curva di calibrazione del conducimetro per CaCl₂ [0-500] mol m⁻³

MISURE DI pH

Il pH è definito come il logaritmo decimale della concentrazione di ioni idrogeno presenti in soluzione ed è quindi una misura dell'acidità o basicità della soluzione stessa. La

determinazione del pH di una soluzione è generalmente condotta con il metodo potenziometrico, cioè con un metodo che rileva la forza elettromotrice di una cella formata da due elettrodi (uno di misura e l'altro di riferimento) e contenente la soluzione con gli ioni. Nel corso delle prove, le misure di pH sono state condotte con il pH-metro modello 3310 avente le seguenti caratteristiche:

- calibrazione su 1 o 2 punti, selezionabili dall'utente;
- identificazione automatica delle soluzioni tampone per pH di 4, 7 e 10;
- compensazione automatica della temperatura;
- intervallo di misura compreso tra -2 e +16;
- risoluzione di 0.01;
- uscita RS232.

Lo strumento consiste di un elettrodo a vetro combinato con un sistema di riferimento ad elettrolita ricaricabile mediante foro sullo stelo. La lettura è fatta direttamente su un display a cristalli liquidi che riporta anche la temperatura.

MISURE DI CONCENTRAZIONI DI SOLIDI

Nell'applicazione della NF al trattamento di soluzioni contenenti amido, glutine e proteine è stato necessario determinare la concentrazione di questi composti. A tale scopo è stato usato un rifrattometro, che fornisce una valida indicazione della presenza di solidi sospesi e disciolti nelle soluzioni acquose. L'operazione di misura consiste nel versare una goccia di liquido sulla superficie delle lenti, precedentemente pulita con alcool etilico ed asciugata, e nel leggere il valore di concentrazione, in °Brix, dato sul display. Durante tale operazione si deve porre molta attenzione alla possibile formazione di bolle nella goccia di liquido; in tal caso infatti si avrebbe una misura errata a causa dell'interferenza della stessa con il raggio luminoso proveniente dalla lente.

Lo strumento utilizzato è il rifrattometro digitale da laboratorio SR90, generalmente utilizzato in quasi tutti i laboratori dell'industria alimentare, e che presenta le seguenti caratteristiche tecniche:

- due scale standard : R.I. e °Brix;
- range di misura: 1.3330 - 1.5040 nD ; 0 - 85 °Brix;
- risoluzione: 0.0001 nD ; 0,01 °Brix;
- precisione: +/- 0.0002 nD ; +/- 0.05 °Brix;

- tempo di analisi: 2 – 5 secondi;
- temperatura massima: 50°C;
- segnali di uscita RS232.

DETERMINAZIONE DEL CONTENUTO PROTEICO

Analogamente al paragrafo precedente la determinazione del contenuto proteico è stata necessaria nell'applicazione della NF al trattamento di soluzioni contenenti amido, glutine e proteine di paragrafo 4, però non è stata effettuata nel nostro laboratorio, bensì dalla ditta per cui sono state eseguite le prove. Le tecniche analitiche utilizzate sono due, il *metodo Kjeldahl* e il metodo *Mitsubischi TN*, ed entrambe si basano sulla misura dell'azoto presente nella soluzione; da questo si può poi risalire al contenuto proteico. La differenza tra le due metodologie risiede nel fatto che, mentre la prima permette solo la determinazione delle proteine totali, l'altra può distinguere i contributi delle proteine totali e di quelle solubili.

Metodo Kjeldahl

Il *metodo Kjeldahl*, messo a punto dal chimico danese nel 1883, rimane, ancora oggi, il metodo ufficiale per la determinazione delle proteine totali adottato in numerosi ambiti industriali, dall'agroalimentare al chimico – farmaceutico. Tale metodo si basa sulla determinazione dell'azoto e quindi delle proteine presenti nelle sostanze organiche. I composti azotati sono ossidati con acido solforico concentrato con trasformazione dell'azoto in ammoniaca, che reagisce con l'acido solforico in eccesso formando ammonio solfato. Per l'aggiunta di una soluzione di sodio idrato concentrato, l'ammonio solfato si trasforma in ammonio idrato e, tramite distillazione, l'ammoniaca viene raccolta in una quantità nota di acido. La quantità di ammoniaca raccolta è determinata quantitativamente per retrotitolazione con sodio idrato a normalità nota.

Se è vero che il principio del metodo non ha subito sostanziali modifiche dalla sua introduzione, non altrettanto si può dire della strumentazione necessaria per applicarlo, la cui evoluzione nel corso degli anni ha permesso di operare in condizioni di sicurezza sempre migliori per l'operatore e per l'ambiente, e di ottenere così risultati più accurati e riproducibili.

Metodo Mitsubischi TN

Il *metodo mitsubischi TN* permette di distinguere tra proteine totali e solubili. Fa uso di un analizzatore di azoto elementare ed è applicabile a tutti i composti che contengono piccole quantità di azoto (0,01 – 500 ppm): amidi, destrosio, sciroppi di glucosio, eccetera. Campioni liquidi o sospensioni, adeguatamente preparati, vengono iniettati in una camera di combustione ad elevate temperatura, ove in presenza di ossigeno e di un catalizzatore, si ha una immediata ossidazione (pirolisi ossidativa catalizzata). Il flusso di ossigeno trasporta i gas formati in un rivelatore; questi, combinati con ozono presente nella cella, reagiscono emettendo radiazioni luminose. La luce emessa è rivelata da un fotomoltiplicatore e trasmessa ad un integratore per essere quantificata.

APPENDICE B

RACCOLTA DATI SPERIMENTALI OTTENUTI CON MEMBRANE CERAMICHE

B.1 STABILIZZAZIONE CON ACQUA

La seguente tabella riporta i dati relativi alla stabilizzazione della membrana. Ad intervalli regolari di tempo (Δt) viene riportato il tempo medio (t_{medio}) necessario per prelevare un volume di 5 ml di permeato. Si calcola quindi il flusso.

| Δt (h) | t_{medio} (s) | J_v $dm^3 h^{-1} m^{-2}$ |
|-------------------|---------------------------|-------------------------------|
| 0 | 5.77 | 141.80 |
| 0.25 | 8.135 | 100.58 |
| 0.5 | 8.405 | 97.34 |
| 0.75 | 8.5 | 96.26 |
| 1 | 8.625 | 94.86 |
| 1.25 | 8.75 | 93.51 |
| 1.5 | 8.92 | 91.72 |
| 1.5 | 9.24 | 88.55 |
| 1.75 | 9.09 | 90.01 |
| 2 | 8.95 | 91.42 |
| 2.25 | 8.995 | 90.96 |
| 2.5 | 8.92 | 91.72 |
| 2.75 | 8.84 | 92.55 |
| 3 | 9.135 | 89.57 |
| 3.25 | 9.145 | 89.47 |
| 4.25 | 9.51 | 86.03 |
| 4.5 | 9.42 | 86.86 |
| 4.75 | 9.445 | 86.63 |
| 5 | 9.24 | 88.55 |
| 5.25 | 9.42 | 86.86 |

| | | |
|--|---|---|
| 5.5 | 9.45 | 86.58 |
| 5.75 | 9.42 | 86.86 |
| Δt (h) | t_{medio} (s) | J_v $dm^3 h^{-1} m^{-2}$ |
| 6 | 9.435 | 86.72 |
| 6.25 | 9.51 | 86.03 |
| 8.25 | 9.715 | 84.22 |
| 25.5 | 11.02 | 74.25 |
| 25.75 | 10.72 | 76.32 |
| 26 | 10.72 | 76.32 |
| 26.25 | 10.735 | 76.22 |
| 26.5 | 10.825 | 75.58 |
| 26.75 | 10.77 | 75.97 |
| 27 | 10.735 | 76.22 |
| 27.25 | 10.75 | 76.11 |
| 27.5 | 10.815 | 75.65 |
| 27.75 | 10.8 | 75.76 |
| 28 | 10.855 | 75.37 |
| 28.25 | 10.83 | 75.55 |
| 28.5 | 10.83 | 75.55 |
| 28.75 | 10.75 | 76.11 |
| 29 | 10.905 | 75.03 |
| 29.25 | 10.875 | 75.24 |
| 29.5 | 10.84 | 75.48 |

Condizioni operative:

Area di membrana = 0.022 cm²

Volume di permeato prelevato = 1 ml

Temperatura = 25°C

Pressione = 5 bar

B.2 FLUSSI CON ACQUA PURA

Nelle seguenti tabelle sono riportati i risultati relativi alla misura dei flussi con acqua pura. In ogni tabella compaiono, il volume di permeato prelevato (ΔV), la differenza di pressione media applicata alla cella (ΔP), il tempo necessario per prelevare il volume noto (t_{med}) e il flusso calcolato con la seguente relazione:

$$J_v = \frac{\Delta V}{t_{med} \cdot A}$$

A = area della membrana (0.022 cm²)

Membrana Pulita

| ΔV <i>ml</i> | ΔP <i>bar</i> | t_{med} <i>s</i> | J_v <i>dm³ h⁻¹ m⁻²</i> |
|-------------------------|--------------------------|-----------------------|--|
| 2 | 0.95 | 32.47 | 10.08 |
| 2 | 0.95 | 32.19 | 10.17 |
| 2 | 0.95 | 32.435 | 10.09 |
| 3 | 2.95 | 13.325 | 36.84 |
| 3 | 2.95 | 13.14 | 37.36 |
| 3 | 2.95 | 13.17 | 37.27 |
| 4 | 5 | 10.545 | 62.07 |
| 4 | 5 | 10.645 | 61.49 |
| 4 | 5 | 10.66 | 61.40 |
| 4 | 7 | 7.575 | 86.41 |
| 4 | 7 | 7.66 | 85.45 |
| 4 | 7 | 7.705 | 84.95 |
| 4 | 9 | 5.875 | 111.41 |
| 4 | 9 | 5.985 | 109.36 |
| 4 | 9 | 6.03 | 108.55 |

Dopo esposizione a Na_2SO_4 5 mol m^{-3} $350 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$ pH = 7.6

| ΔV <i>ml</i> | ΔP <i>bar</i> | t_{med} <i>s</i> | J_v $\text{dm}^3 \text{ h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ |
|-------------------------|--------------------------|-----------------------|--|
| 2 | 0.95 | 44.825 | 7.30 |
| 2 | 0.95 | 46.5 | 7.04 |
| 2 | 0.95 | 44.55 | 7.35 |
| 3 | 2.95 | 16.97 | 28.93 |
| 3 | 2.95 | 16.825 | 29.18 |
| 3 | 2.95 | 16.59 | 29.59 |
| 4 | 5 | 12.765 | 51.28 |
| 4 | 5 | 12.89 | 50.78 |
| 4 | 5 | 13.235 | 49.46 |
| 4 | 7 | 8.935 | 73.26 |
| 4 | 7 | 9.09 | 72.01 |
| 4 | 7 | 9.22 | 70.99 |
| 4 | 9 | 7.425 | 88.15 |
| 4 | 9 | 7.44 | 87.98 |
| 4 | 9 | 7.39 | 88.57 |

Dopo esposizione a NaCl 5 mol m^{-3} $350 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$ pH = 7.6

| ΔV <i>ml</i> | ΔP <i>bar</i> | t_{med} <i>s</i> | J_v $\text{dm}^3 \text{ h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ |
|-------------------------|--------------------------|-----------------------|--|
| 2 | 0.95 | 40.52 | 8.08 |
| 2 | 0.95 | 41.03 | 7.98 |
| 2 | 0.95 | 40.87 | 8.01 |
| 3 | 2.95 | 16.80 | 29.22 |
| 3 | 2.95 | 16.58 | 29.61 |
| 3 | 2.95 | 16.67 | 29.45 |
| 4 | 5 | 12.77 | 51.28 |
| 4 | 5 | 12.81 | 51.10 |
| 4 | 5 | 12.80 | 51.14 |
| 4 | 7 | 9.38 | 69.78 |
| 4 | 7 | 9.46 | 69.19 |
| 4 | 7 | 9.39 | 69.74 |
| 4 | 9 | 7.52 | 87.10 |
| 4 | 9 | 7.39 | 88.57 |
| 4 | 9 | 7.35 | 89.11 |

Dopo esposizione a CaCl_2 5 mol m^{-3} $350 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$ $\text{pH} = 7.6$

| ΔV <i>ml</i> | ΔP <i>bar</i> | t_{med} <i>s</i> | J_v $\text{dm}^3 \text{ h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ |
|-------------------------|--------------------------|-----------------------|--|
| 2 | 0.95 | 44.155 | 7.41 |
| 2 | 0.95 | 43.535 | 7.52 |
| 2 | 0.95 | 43.795 | 7.47 |
| 2 | 2.95 | 12.235 | 26.75 |
| 2 | 2.95 | 12.165 | 26.90 |
| 2 | 2.95 | 12.125 | 26.99 |
| 2 | 5 | 7.03 | 46.55 |
| 2 | 5 | 6.98 | 46.89 |
| 2 | 5 | 6.92 | 47.29 |
| 3 | 7 | 7.705 | 63.71 |
| 3 | 7 | 7.77 | 63.18 |
| 3 | 7 | 7.81 | 62.86 |
| 3 | 9 | 5.985 | 82.02 |
| 3 | 9 | 5.94 | 82.64 |
| 3 | 9 | 6.12 | 80.21 |

Dopo esposizione a Na_2SO_4 10 mol m^{-3} $350 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$ $\text{pH} = 4.6$

| ΔV <i>ml</i> | ΔP <i>bar</i> | t_{med} <i>s</i> | J_v $\text{dm}^3 \text{ h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ |
|-------------------------|--------------------------|-----------------------|--|
| 1 | 0.95 | 37.44 | 4.37 |
| 1 | 0.95 | 36.91 | 4.43 |
| 1 | 0.95 | 35.60 | 4.60 |
| 2 | 5 | 11.34 | 28.86 |
| 2 | 5 | 11.55 | 28.35 |
| 2 | 5 | 11.30 | 28.98 |
| 3 | 9 | 9.30 | 52.81 |
| 3 | 9 | 9.09 | 54.04 |
| 3 | 9 | 8.93 | 55.00 |

Dopo esposizione a NaCl 10 mol m^{-3} $350 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$ $\text{pH} = 4.6$

| ΔV <i>ml</i> | ΔP <i>bar</i> | t_{med} <i>s</i> | J_v $\text{dm}^3 \text{ h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ |
|-------------------------|--------------------------|-----------------------|--|
| 1 | 0.95 | 33.92 | 4.82 |
| 1 | 0.95 | 34.64 | 4.72 |
| 1 | 0.95 | 33.71 | 4.85 |
| 2 | 5 | 10.27 | 31.88 |
| 2 | 5 | 10.47 | 31.27 |
| 2 | 5 | 10.53 | 31.08 |
| 3 | 9 | 8.33 | 58.93 |
| 3 | 9 | 8.41 | 58.41 |
| 3 | 9 | 8.50 | 57.75 |

Dopo esposizione a CaCl_2 10 mol m^{-3} $350 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$ $\text{pH} = 4.6$

| ΔV <i>ml</i> | ΔP <i>bar</i> | t_{med} <i>s</i> | J_v $\text{dm}^3 \text{ h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ |
|-------------------------|--------------------------|-----------------------|--|
| 1 | 0.95 | 39.50 | 4.14 |
| 1 | 0.95 | 35.69 | 4.58 |
| 1 | 0.95 | 36.57 | 4.48 |
| 1 | 2.95 | 8.99 | 18.20 |
| 1 | 2.95 | 9.00 | 18.19 |
| 1 | 2.95 | 9.00 | 18.19 |
| 2 | 5 | 10.62 | 30.82 |
| 2 | 5 | 10.58 | 30.93 |
| 3 | 7 | 11.33 | 43.35 |
| 3 | 7 | 10.89 | 45.08 |
| 3 | 7 | 10.80 | 45.48 |
| 4 | 9 | 11.59 | 56.48 |
| 4 | 9 | 11.65 | 56.18 |
| 4 | 9 | 11.44 | 57.24 |

Dopo esposizione a CaCl_2 5 mol m^{-3} $700 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$ $\text{pH} = 7.6$

| ΔV <i>ml</i> | ΔP <i>bar</i> | t_{med} <i>s</i> | J_v <i>dm³ h⁻¹ m⁻²</i> |
|-------------------------|--------------------------|-----------------------|--|
| 2 | 2.625 | 15.27 | 21.44 |
| 2 | 2.625 | 15.24 | 21.47 |
| 2 | 2.625 | 15.16 | 21.60 |
| 3 | 5 | 10.50 | 46.75 |
| 3 | 5 | 10.44 | 47.04 |
| 3 | 5 | 10.36 | 47.39 |
| 3 | 7 | 7.46 | 65.85 |
| 3 | 7 | 7.28 | 67.43 |
| 3 | 7 | 7.35 | 66.84 |
| 3 | 9 | 5.66 | 86.81 |
| 3 | 9 | 5.75 | 85.38 |
| 3 | 9 | 5.70 | 86.12 |

B.3 STABILIZZAZIONE CON SOLUZIONI SALINE

In ogni tabella sono riportati il tempo trascorso (Δt), il flusso calcolato, il pH e la concentrazione della soluzione di alimentazione (C_A e pH_A) e della soluzione di permeato (C_P e pH_P) e la reizione calcolata secondo le seguente correlazione:

$$R(\%) = \left(1 - \frac{C_{perm}}{C_{alim}} \right) \cdot 100$$

NaCl 5 mol m⁻³ 350 dm³ h⁻¹ pH = 7.6

| Δt H | J_v $dm^3 h^{-1} m^{-2}$ | C_A $mol m^{-3}$ | pH_A | C_P $mol m^{-3}$ | pH_p | R (%) |
|-------------------|-------------------------------|-----------------------|--------|-----------------------|--------|------------|
| 0 | 60.64 | | 7.8 | | | |
| 1 | 58.51 | | 7.64 | | | |
| 2 | 57.12 | | 7.67 | | | |
| 3 | 57.55 | | 7.4 | | | |
| 4 | 55.50 | | 7.55 | | | |
| 5 | 55.79 | | 7.56 | | | |
| 6 | 56.17 | | 7.47 | | | |
| 7 | 55.69 | | 7.45 | | | |
| 8 | 55.60 | | 7.47 | | | |
| 9 | 55.34 | | 7.47 | | | |
| 10 | 54.06 | | 7.55 | | | |
| 11 | 53.62 | | 7.48 | | | |
| 12 | 52.45 | | 7.51 | | | |
| 13 | 52.20 | | 7.54 | | | |
| 14 | 52.73 | | 7.55 | | | |
| 15 | 51.62 | | 7.46 | | | |
| 16 | 54.73 | | 7.57 | | | |
| 17 | 53.19 | | 7.46 | | | |
| 18 | 52.73 | | 7.67 | | | |
| 19 | 52.73 | | 7.64 | | | |
| 20 | 51.78 | | 7.54 | | | |
| 21 | 51.81 | | 7.57 | | | |
| 22 | 51.32 | | 7.57 | | | |
| 23 | 52.09 | | 7.57 | | | |
| 24 | 51.40 | | 7.61 | | | |
| 25 | 52.36 | | 7.5 | | | |
| 26 | 50.02 | | 7.53 | | | |
| 27 | 51.00 | | 7.57 | | | |
| 28 | 51.06 | | 7.61 | | | |
| 29 | 50.45 | | 7.63 | | | |
| 30 | 50.43 | | 7.58 | | | |
| 31 | 50.61 | | 7.75 | | | |
| 32 | 50.20 | | 7.48 | | | |
| 33 | 48.70 | | 7.61 | | | |
| 48 | 47.48 | | 7.67 | | | |
| 49 | 46.98 | | 7.58 | | | |
| 50 | 47.61 | | 7.6 | | | |
| 51 | 47.34 | | 7.62 | | | |
| 52 | 47.43 | | 7.63 | | | |
| 73 | 46.75 | | 7.57 | | | |
| 74 | 46.69 | | 7.69 | | | |
| 75 | 45.79 | | 7.62 | | | |
| 76 | 46.36 | | 7.58 | | | |
| 77 | 46.40 | | 7.59 | | | |
| 78 | 46.33 | | 7.58 | | | |

Na_2SO_4 5 mol m⁻³ 350 dm³ h⁻¹ pH = 7.6

| Δt H | J_v $\text{dm}^3 \text{h}^{-1} \text{m}^{-2}$ | C_A mol m^{-3} | pH_A | C_P mol m^{-3} | pH_p | R (%) |
|-------------------|--|------------------------------|---------------|------------------------------|---------------|------------|
| 0 | 50.02 | | 7.49 | | | |
| 1 | 49.24 | | 7.63 | | | |
| 2 | 48.70 | | 7.54 | | | |
| 3 | 48.41 | | 7.61 | | | |
| 4 | 48.34 | | 7.61 | | | |
| 5 | 48.03 | | 7.61 | | | |
| 6 | 47.75 | | 7.60 | | | |
| 7 | 47.41 | | 7.59 | | | |
| 8 | 47.09 | | 7.65 | | | |
| 9 | 48.48 | | 7.61 | | | |
| 10 | 47.89 | | 7.63 | | | |
| 11 | 47.59 | | 7.64 | | | |
| 12 | 47.32 | | 7.64 | | | |
| 34 | 46.82 | | 7.61 | | | |
| 35 | 46.66 | | 7.70 | | | |
| 36 | 46.69 | | 7.64 | | | |
| 55 | 46.47 | | 7.63 | | | |
| 57 | 46.49 | | 7.63 | | | |
| 58 | 45.79 | | 7.61 | | | |
| 59 | 45.45 | | 7.65 | | | |
| 80 | 45.82 | | 7.62 | | | |
| 81 | 45.75 | | 7.64 | | | |
| 82 | 44.27 | | 7.58 | | | |
| 99 | 44.25 | | 7.63 | | | |

NaCl 10 mol m⁻³ 350 dm³ h⁻¹ pH = 7.6

| <i>A</i> <i>H</i> | <i>J_v</i> <i>dm³ h⁻¹ m⁻²</i> | <i>C_A</i> <i>mol m⁻³</i> | <i>pH_A</i> | <i>C_P</i> <i>mol m⁻³</i> | <i>pH_P</i> | <i>R</i> <i>(%)</i> |
|----------------------|---|---|-----------------------|---|-----------------------|------------------------|
| 0 | 50.02 | | 7.49 | | | |
| 1 | 49.24 | | 7.63 | | | |
| 2 | 48.70 | | 7.54 | | | |
| 3 | 48.41 | | 7.61 | | | |
| 4 | 48.34 | | 7.61 | | | |
| 5 | 48.03 | | 7.61 | | | |
| 6 | 47.75 | | 7.60 | | | |
| 7 | 47.41 | | 7.59 | | | |
| 8 | 47.09 | | 7.65 | | | |
| 9 | 48.48 | | 7.61 | | | |
| 10 | 47.89 | | 7.63 | | | |
| 11 | 47.59 | | 7.64 | | | |
| 12 | 47.32 | | 7.64 | | | |
| 13 | 46.82 | | 7.61 | | | |
| 14 | 46.66 | | 7.70 | | | |
| 15 | 46.69 | | 7.64 | | | |
| 16 | 46.47 | | 7.63 | | | |
| 17 | 46.49 | | 7.63 | | | |
| 37 | 45.79 | | 7.61 | | | |
| 38 | 45.45 | | 7.65 | | | |
| 39 | 45.82 | | 7.62 | | | |
| 40 | 45.75 | | 7.64 | | | |
| 60 | 44.27 | | 7.58 | | | |
| 61 | 44.25 | | 7.63 | | | |
| 63 | 45.54 | | 7.61 | | | |
| 64 | 44.96 | | 7.62 | | | |
| 85 | 43.83 | | 7.59 | | | |
| 86 | 43.58 | | 7.59 | | | |
| 87 | 43.64 | | 7.60 | | | |
| 88 | 43.58 | | 7.58 | | | |
| 89 | 43.58 | | 7.65 | | | |
| 104 | 43.52 | | 7.78 | | | |

Na₂SO₄ 10 mol m⁻³ 350 dm³ h⁻¹ pH = 4.6

| Δt H | J_v $dm^3 h^{-1} m^{-2}$ | pH_A | pH_P | C_A $mol m^{-3}$ | C_P $mol m^{-3}$ | R (%) |
|-------------------|-------------------------------|--------|--------|-----------------------|-----------------------|------------|
| 0.0 | 30.55 | 4.94 | 5.08 | 10.35 | 9.47 | 8.50 |
| 1.0 | 30.27 | 4.81 | 4.88 | 10.30 | 9.48 | 8.00 |
| 2.0 | 28.90 | 4.87 | 4.97 | 10.25 | 9.43 | 7.99 |
| 23.0 | 28.00 | 4.75 | 4.74 | 10.40 | 9.52 | 8.50 |
| 24.0 | 28.05 | 4.74 | 4.76 | 10.50 | 9.60 | 8.56 |
| 25.0 | 28.28 | 4.79 | 4.78 | 10.55 | 9.75 | 7.58 |
| 26.0 | 28.38 | 4.78 | 4.82 | 10.75 | 9.70 | 9.76 |
| 27.0 | 28.30 | 4.73 | 4.74 | 10.50 | 9.52 | 9.37 |
| 28.0 | 28.41 | 4.82 | 4.8 | 10.35 | 9.51 | 8.16 |
| 30.0 | 29.70 | 4.78 | 4.74 | 10.50 | 9.54 | 9.18 |
| 31.0 | 28.74 | 4.73 | 4.87 | 10.35 | 9.43 | 8.93 |
| 32.0 | 29.22 | 4.77 | 4.76 | 10.50 | 9.53 | 9.28 |
| 33.0 | 29.30 | 4.82 | 4.86 | 10.55 | 9.56 | 9.42 |
| 49.0 | 28.77 | 4.88 | 4.98 | 10.55 | 9.65 | 8.52 |
| 50.0 | 26.60 | 4.89 | 4.92 | 10.55 | 9.70 | 8.05 |
| 51.0 | 26.49 | 4.87 | 4.93 | 10.45 | 9.63 | 7.84 |
| 52.0 | 26.77 | 4.87 | 4.89 | 10.35 | 9.54 | 7.87 |
| 53.0 | 27.14 | 4.87 | 4.95 | 10.40 | 9.53 | 8.36 |
| 54.0 | 26.27 | 4.84 | 4.91 | 10.50 | 9.55 | 9.04 |
| 55.0 | 26.58 | 4.88 | 4.97 | 10.70 | 9.60 | 10.32 |

CaCl₂ 1 mol m⁻³ 350 dm³ h⁻¹ pH = 7.6

| Δt H | Jv $dm^3 h^{-1} m^{-2}$ | pH_A | pH_P | C_A $mol m^{-3}$ | C_P $mol m^{-3}$ | R (%) |
|-------------------|------------------------------|--------|--------|-----------------------|-----------------------|------------|
| 0 | 65.32 | 7.19 | 6.61 | 1.05 | 1.03 | 1.80 |
| 1 | 58.93 | 7.61 | 7.43 | 1.05 | 1.04 | 0.45 |
| 2 | 55.82 | 7.62 | 7.5 | 1.06 | 1.05 | 0.89 |
| 21 | 52.64 | 7.29 | 7.3 | 1.08 | 1.05 | 2.19 |
| 22 | 51.51 | 7.72 | 7.5 | 1.09 | 1.08 | 0.87 |
| 23 | 49.39 | 7.55 | 7.51 | 1.09 | 1.09 | 0.43 |
| 24 | 48.73 | 7.42 | 7.44 | 1.11 | 1.09 | 1.70 |
| 25 | 50.66 | 7.31 | 7.33 | 1.10 | 1.10 | 0.00 |
| 26 | 50.43 | 7.22 | 7.33 | 1.11 | 1.10 | 0.85 |
| 27 | 54.18 | 7.04 | 7.07 | 1.11 | 1.12 | -0.85 |
| 28 | 51.92 | 7.1 | 7.13 | 1.11 | 1.11 | 0.42 |
| 29 | 51.76 | 7.2 | 7.2 | 1.11 | 1.10 | 0.43 |
| 30 | 51.24 | 7.23 | 7.22 | 1.12 | 1.11 | 0.84 |
| 31 | 50.74 | 7.25 | 7.24 | 1.11 | 1.11 | 0.00 |
| 32 | 50.92 | 7.28 | 7.26 | 1.11 | 1.11 | 0.42 |
| 33 | 50.69 | 7.33 | 7.26 | 1.11 | 1.11 | 0.42 |
| 34 | 50.17 | 7.28 | 7.27 | 1.11 | 1.10 | 0.85 |
| 35 | 49.24 | 7.26 | 7.26 | 1.12 | 1.12 | 0.00 |
| 51.5 | 47.18 | 7.43 | 7.34 | 1.11 | 1.10 | 0.85 |
| 52.5 | 47.55 | 7.36 | 7.3 | 1.13 | 1.12 | 0.83 |
| 53.5 | 47.82 | 7.34 | 7.34 | 1.12 | 1.11 | 1.26 |
| 54.5 | 47.73 | 7.36 | 7.3 | 1.13 | 1.12 | 0.42 |
| 55.5 | 47.41 | 7.34 | 7.31 | 1.13 | 1.13 | 0.42 |
| 70.5 | 45.41 | 7.34 | 7.33 | 1.13 | 1.13 | -0.42 |
| 71.5 | 45.60 | 7.34 | 7.33 | 1.15 | 1.15 | 0.00 |
| 72.5 | 45.73 | 7.3 | 7.28 | 1.14 | 1.13 | 1.65 |
| 73.5 | 45.67 | 7.3 | 7.3 | 1.15 | 1.13 | 2.05 |
| 74.5 | 45.54 | 7.36 | 7.32 | 1.15 | 1.12 | 2.86 |

CaCl₂ 5 mol m⁻³ 350 dm³ h⁻¹ pH = 7.6

| Δt H | Jv $dm^3 h^{-1} m^{-2}$ | pH_A | pH_P | C_A $mol m^{-3}$ | C_P $mol m^{-3}$ | R (%) |
|-------------------|------------------------------|--------|--------|-----------------------|-----------------------|------------|
| 0.00 | 46.14 | 7.61 | 6.81 | 5.03 | 3.66 | 27.36 |
| 1.00 | 46.78 | 7.70 | 7.12 | 5.02 | 3.72 | 26.05 |
| 2.00 | 49.19 | 7.55 | 7.33 | 5.03 | 3.70 | 26.51 |
| 3.00 | 46.89 | 7.64 | 7.20 | 5.06 | 3.72 | 26.55 |
| 4.00 | 46.98 | 7.50 | 6.95 | 5.05 | 3.72 | 26.42 |
| 21.00 | 46.71 | 7.59 | 7.32 | 5.10 | 4.20 | 17.77 |
| 22.00 | 46.82 | 7.56 | 7.31 | 5.10 | 4.07 | 20.29 |
| 23.00 | 46.89 | 7.57 | 7.36 | 5.21 | 4.12 | 21.00 |
| 24.00 | 46.49 | 7.62 | 7.37 | 5.12 | 4.03 | 21.22 |
| 25.00 | 46.98 | 7.57 | 7.44 | 5.21 | 4.07 | 21.99 |
| 26.00 | 46.98 | 7.63 | 7.42 | 5.19 | 4.09 | 21.11 |
| 44.00 | 46.98 | 7.59 | 7.43 | 5.21 | 4.10 | 21.33 |

CaCl₂ 10 mol m⁻³ 350 dm³ h⁻¹ pH = 7.6

| <i>Δt</i> <i>H</i> | <i>J_v</i> <i>dm³ h⁻¹ m⁻²</i> | <i>pH_A</i> | <i>pH_P</i> | <i>C_A</i> <i>mol m⁻³</i> | <i>C_P</i> <i>Mol m⁻³</i> | <i>R</i> <i>(%)</i> |
|-------------------------------------|---|------------------------------|------------------------------|---|---|--------------------------------------|
| 0 | 45.16 | 7.5 | 6.65 | 4.972 | 4.634 | 6.802096 |
| 1 | 42.89 | 7.62 | 7.13 | 4.986 | 4.725 | 5.225044 |
| 2 | 42.58 | 7.62 | 7.18 | 5.022 | 4.753 | 5.369005 |
| 3 | 42.34 | 7.62 | 7.33 | 5.041 | 4.771 | 5.349533 |
| 4 | 41.96 | 7.56 | 7.36 | 5.041 | 4.771 | 5.349533 |
| 5 | 41.69 | 7.56 | 7.43 | 5.054 | 4.798 | 5.063749 |
| 21 | 40.96 | 7.62 | 7.3 | 5.050 | 4.798 | 4.977826 |
| 22 | 40.54 | 7.59 | 7.49 | 5.050 | 4.812 | 4.706308 |
| 23 | 39.67 | 7.61 | 7.48 | 5.054 | 4.812 | 4.792477 |
| 24 | 38.85 | 7.58 | 7.51 | 5.077 | 4.849 | 4.500855 |
| 25 | 38.81 | 7.63 | 7.55 | 5.114 | 4.876 | 4.647422 |
| 26 | 38.62 | 7.63 | 7.53 | 5.096 | 4.876 | 4.305319 |
| 27 | 38.49 | 7.57 | 7.53 | 5.141 | 4.894 | 4.800427 |
| 28 | 38.26 | 7.6 | 7.57 | 5.096 | 4.876 | 4.305319 |
| 29 | 37.85 | 7.6 | 7.6 | 5.169 | 4.926 | 4.686533 |
| 45 | 37.19 | 7.56 | 7.43 | 5.123 | 4.945 | 3.479347 |
| 46 | 37.04 | 7.61 | 7.53 | 5.123 | 4.922 | 3.925417 |
| 47 | 37.05 | 7.63 | 7.61 | 5.141 | 4.926 | 4.178149 |
| 48 | 37.09 | 7.61 | 7.58 | 5.160 | 4.954 | 3.986181 |

CaCl₂ 10 mol m⁻³ 350 dm³ h⁻¹ pH = 4.6

| <i>Δt</i> <i>H</i> | <i>J_v</i> <i>dm³ h⁻¹ m⁻²</i> | <i>pH_A</i> | <i>pH_P</i> | <i>C_A</i> <i>mol m⁻³</i> | <i>C_P</i> <i>Mol m⁻³</i> | <i>R</i> <i>(%)</i> |
|-------------------------------------|---|------------------------------|------------------------------|---|---|--------------------------------------|
| 0.0 | 41.44 | 4.65 | 4.56 | 8.96 | 3.41 | 61.99 |
| 1.0 | 36.84 | 4.64 | 4.29 | 8.78 | 4.02 | 54.22 |
| 2.0 | 35.90 | 4.66 | 4.27 | 8.59 | 4.15 | 51.76 |
| 3.0 | 35.38 | 4.67 | 4.33 | 8.56 | 4.17 | 51.22 |
| 4.0 | 35.90 | 4.68 | 4.31 | 8.45 | 4.07 | 51.90 |
| 5.0 | 35.19 | 4.72 | 4.35 | 8.43 | 4.03 | 52.18 |
| 6.0 | 35.03 | 4.72 | 4.36 | 8.29 | 3.98 | 52.05 |
| 21.0 | 31.64 | 4.99 | 4.62 | 8.27 | 4.21 | 49.07 |
| 22.0 | 31.61 | 4.96 | 4.64 | 8.14 | 4.20 | 48.36 |
| 24.0 | 31.70 | 4.68 | 4.35 | 8.29 | 4.06 | 51.03 |
| 25.0 | 31.57 | 4.71 | 4.36 | 8.17 | 4.11 | 49.69 |
| 26.0 | 31.61 | 4.65 | 4.31 | 8.19 | 4.20 | 48.74 |

NaCl 10 mol m⁻³ 350 dm³ h⁻¹ pH = 4.6

| <i>t</i> <i>H</i> | <i>J_v</i> <i>dm³ h⁻¹ m⁻²</i> | <i>C_A</i> <i>mol m⁻³</i> | <i>pH_A</i> | <i>C_P</i> <i>mol m⁻³</i> | <i>pH_P</i> | <i>R</i> <i>(%)</i> |
|----------------------|---|---|-----------------------|---|-----------------------|------------------------|
| 0.00 | 55.00 | 4.60 | 4.74 | 8.98 | 6.58 | 26.70 |
| 1.00 | 53.65 | 4.72 | 4.54 | 8.92 | 6.69 | 24.97 |
| 2.00 | 52.45 | 4.53 | 4.38 | 8.97 | 6.27 | 30.12 |
| 3.00 | 51.48 | 4.54 | 4.39 | 9.08 | 6.44 | 29.01 |
| 5.00 | 51.06 | 4.58 | 4.45 | 9.08 | 5.05 | 44.40 |
| 6.00 | 50.27 | 4.60 | 4.46 | 9.13 | 6.34 | 30.52 |
| 7.00 | 48.94 | 4.57 | 4.39 | 9.14 | 6.33 | 30.67 |
| 8.00 | 49.31 | 4.54 | 4.36 | 9.21 | 6.44 | 30.14 |
| 9.00 | 48.63 | 4.60 | 4.42 | 9.17 | 6.39 | 30.38 |
| 24.00 | 44.96 | 4.64 | 4.50 | 9.26 | 6.61 | 28.54 |
| 25.00 | 44.93 | 4.61 | 4.40 | 9.11 | 6.43 | 29.46 |
| 26.00 | 44.31 | 4.59 | 4.43 | 9.17 | 6.37 | 30.56 |
| 27.00 | 43.46 | 4.55 | 4.41 | 9.37 | 6.40 | 31.70 |
| 28.00 | 42.97 | 4.55 | 4.39 | 9.27 | 6.48 | 30.13 |
| 29.00 | 43.16 | 4.64 | 4.45 | 9.42 | 6.52 | 30.75 |
| 48.00 | 38.05 | 4.70 | 4.62 | 9.48 | 6.74 | 28.86 |
| 49.00 | 37.37 | 4.50 | 4.38 | 9.31 | 6.52 | 30.00 |
| 50.00 | 37.22 | 4.56 | 4.45 | 9.25 | 6.61 | 28.48 |
| 51.00 | 37.59 | 4.63 | 4.42 | 9.30 | 6.66 | 28.41 |
| 52.00 | 37.09 | 4.64 | 4.38 | 9.34 | 6.62 | 29.10 |
| 53.00 | 36.73 | 4.60 | 4.37 | 9.41 | 6.78 | 27.90 |
| 53.00 | 37.82 | 4.72 | 4.52 | 9.34 | 6.75 | 27.74 |
| 54.00 | 37.40 | 4.42 | 4.30 | 9.32 | 6.67 | 28.43 |
| 55.00 | 37.01 | 4.43 | 4.32 | 9.31 | 6.63 | 28.82 |
| 56.00 | 36.23 | 4.51 | 4.35 | 9.42 | 6.70 | 28.86 |
| 57.00 | 35.86 | 4.48 | 4.30 | 9.26 | 6.69 | 27.79 |
| 58.00 | 36.15 | 4.51 | 4.35 | 9.37 | 6.82 | 27.28 |
| 59.00 | 36.20 | 4.51 | 4.34 | 9.27 | 6.70 | 27.76 |
| 60.00 | 36.11 | 4.51 | 4.40 | 9.25 | 6.68 | 27.74 |
| 61.00 | 35.82 | 4.52 | 4.43 | 9.23 | 6.70 | 27.43 |
| 62.00 | 35.70 | 4.62 | 4.43 | 9.26 | 6.77 | 26.80 |
| 63.00 | 35.34 | 4.46 | 4.42 | 9.41 | 6.85 | 27.18 |
| 84.00 | 33.15 | 4.65 | 4.47 | 9.40 | 7.21 | 23.33 |
| 85.00 | 34.22 | 4.57 | 4.45 | 9.59 | 6.94 | 27.56 |
| 86.00 | 34.46 | 4.58 | 4.41 | 9.50 | 7.05 | 25.76 |
| 87.00 | 34.27 | 4.60 | 4.50 | 9.51 | 6.99 | 26.53 |
| 88.00 | 33.86 | 4.61 | 4.43 | 9.33 | 7.11 | 23.77 |
| 89.00 | 33.70 | 4.65 | 4.45 | 9.52 | 7.15 | 24.91 |
| 90.00 | 32.34 | 4.65 | 4.46 | 9.65 | 7.23 | 25.02 |
| 108.00 | 28.45 | 5.14 | 4.63 | 9.53 | 7.47 | 21.60 |
| 109.00 | 30.39 | 4.49 | 4.52 | 9.44 | 6.99 | 25.92 |
| 110.00 | 28.63 | 4.55 | 4.47 | 9.52 | 7.05 | 25.98 |
| 112.00 | 29.09 | 4.60 | 4.47 | 9.48 | 7.25 | 23.57 |
| 132.00 | 27.51 | 4.89 | 4.68 | 9.59 | 7.41 | 22.77 |
| 133.00 | 27.51 | 4.54 | 4.46 | 9.38 | 7.18 | 23.46 |

NaCl – CaCl₂ – NaCl 5 mol m⁻³ 350 dm³ h⁻¹ pH = 7.6

| Δt H | J_v $dm^3 h^{-1} m^{-2}$ | C_A $mol m^{-3}$ | pH_A | C_P $mol m^{-3}$ | pH_p | R (%) |
|-------------------------|-------------------------------|-----------------------|--------|-----------------------|--------|------------|
| <i>NaCl</i> | | | | | | |
| 0 | 46.14 | 7.61 | 6.81 | 5.03 | 3.66 | 27.36 |
| 1 | 46.78 | 7.70 | 7.12 | 5.02 | 3.72 | 26.05 |
| 2 | 49.19 | 7.55 | 7.33 | 5.03 | 3.70 | 26.51 |
| 3 | 46.89 | 7.64 | 7.20 | 5.06 | 3.72 | 26.55 |
| 4 | 46.98 | 7.50 | 6.95 | 5.05 | 3.72 | 26.42 |
| 21 | 46.71 | 7.59 | 7.32 | 5.10 | 4.20 | 17.77 |
| 22 | 46.82 | 7.56 | 7.31 | 5.10 | 4.07 | 20.29 |
| 23 | 46.89 | 7.57 | 7.36 | 5.21 | 4.12 | 21.00 |
| 24 | 46.49 | 7.62 | 7.37 | 5.12 | 4.03 | 21.22 |
| 25 | 46.98 | 7.57 | 7.44 | 5.21 | 4.07 | 21.99 |
| 26 | 46.98 | 7.63 | 7.42 | 5.19 | 4.09 | 21.11 |
| 44 | 46.98 | 7.59 | 7.43 | 5.21 | 4.10 | 21.33 |
| <i>CaCl₂</i> | | | | | | |
| 44 | 45.16 | 7.5 | 6.65 | 4.972 | 4.634 | 6.802096 |
| 45 | 42.89 | 7.62 | 7.13 | 4.986 | 4.725 | 5.225044 |
| 46 | 42.58 | 7.62 | 7.18 | 5.022 | 4.753 | 5.369005 |
| 47 | 42.34 | 7.62 | 7.33 | 5.041 | 4.771 | 5.349533 |
| 48 | 41.96 | 7.56 | 7.36 | 5.041 | 4.771 | 5.349533 |
| 49 | 41.69 | 7.56 | 7.43 | 5.054 | 4.798 | 5.063749 |
| 65 | 40.96 | 7.62 | 7.3 | 5.050 | 4.798 | 4.977826 |
| 66 | 40.54 | 7.59 | 7.49 | 5.050 | 4.812 | 4.706308 |
| 67 | 39.67 | 7.61 | 7.48 | 5.054 | 4.812 | 4.792477 |
| 68 | 38.85 | 7.58 | 7.51 | 5.077 | 4.849 | 4.500855 |
| 69 | 38.81 | 7.63 | 7.55 | 5.114 | 4.876 | 4.647422 |
| 70 | 38.62 | 7.63 | 7.53 | 5.096 | 4.876 | 4.305319 |
| 71 | 38.49 | 7.57 | 7.53 | 5.141 | 4.894 | 4.800427 |
| 72 | 38.26 | 7.6 | 7.57 | 5.096 | 4.876 | 4.305319 |
| 73 | 37.85 | 7.6 | 7.6 | 5.169 | 4.926 | 4.686533 |
| 89 | 37.19 | 7.56 | 7.43 | 5.123 | 4.945 | 3.479347 |
| 90 | 37.04 | 7.61 | 7.53 | 5.123 | 4.922 | 3.925417 |
| 91 | 37.05 | 7.63 | 7.61 | 5.141 | 4.926 | 4.178149 |
| 92 | 37.09 | 7.61 | 7.58 | 5.160 | 4.954 | 3.986181 |
| <i>NaCl</i> | | | | | | |
| 92 | 39.23 | 7.63 | 7.97 | 4.794 | 4.426 | 7.673091 |
| 92 | 39.41 | 7.62 | 7.57 | 5.033 | 4.529 | 10.02719 |
| 93 | 39.73 | 7.6 | 7.59 | 5.033 | 4.554 | 9.517335 |
| 94 | 39.88 | 7.62 | 7.53 | 5.033 | 4.554 | 9.517335 |
| 95 | 40.07 | 7.56 | 7.5 | 5.050 | 4.580 | 9.315718 |
| 96 | 40.19 | 7.63 | 7.54 | 5.068 | 4.597 | 9.284267 |
| 111 | 40.39 | 7.59 | 7.42 | 5.068 | 4.640 | 8.440243 |
| 112 | 40.49 | 7.57 | 7.45 | 5.068 | 4.580 | 9.621877 |
| 113 | 40.50 | 7.6 | 7.45 | 5.102 | 4.631 | 9.221999 |

CaCl₂ 5 mol m⁻³ 700 dm³ h⁻¹ pH = 4.6

| Δt H | J_v $dm^3 h^{-1} m^{-2}$ | C_A $mol m^{-3}$ | pH_A | C_P $mol m^{-3}$ | pH_p | R (%) |
|-------------------|-------------------------------|-----------------------|--------|-----------------------|--------|------------|
| 0 | 44.21 | 7.81 | 6.38 | 4.98 | 4.43 | 10.89 |
| 1 | 44.87 | 7.39 | 6.38 | 5.06 | 4.47 | 11.65 |
| 16 | 45.52 | 7 | 7.03 | 4.96 | 4.52 | 8.84 |
| 17 | 44.33 | 7.43 | 7.2 | 5.09 | 4.62 | 9.26 |
| 18 | 43.06 | 7.53 | 7.34 | 5.11 | 4.58 | 10.33 |
| 19 | 43.10 | 7.36 | 7.34 | 5.11 | 4.58 | 10.32 |
| 20 | 42.80 | 7.74 | 7.47 | 5.06 | 4.57 | 9.59 |
| 21 | 42.74 | 7.59 | 7.47 | 5.11 | 4.59 | 10.06 |
| 22 | 42.34 | 7.62 | 7.53 | 5.10 | 4.60 | 9.79 |
| 23 | 41.39 | 7.62 | 7.42 | 5.12 | 4.63 | 9.58 |
| 24 | 41.34 | 7.56 | 7.53 | 5.10 | 4.64 | 9.14 |
| 40 | | 7.5 | 7.29 | 5.20 | 4.68 | 9.97 |
| 41 | 40.54 | 7.34 | 7.29 | 5.15 | 4.67 | 9.42 |
| 42 | | 8 | 7.93 | 5.19 | 4.62 | 11.07 |
| 43 | 40.12 | 7.6 | 7.66 | 5.19 | 4.72 | 9.08 |
| 44 | 39.77 | 7.5 | 7.6 | 5.21 | 4.78 | 8.24 |
| 45 | 40.03 | 7.58 | 7.62 | 5.19 | 4.74 | 8.54 |
| 64 | 39.98 | 7.59 | 7.51 | 5.30 | 4.84 | 8.62 |
| 65 | 40.03 | 7.41 | 7.41 | 5.32 | 4.85 | 8.77 |

B.4 MISURE DI FLUSSI E REIEZIONI AL VARIARE DELLA PRESSIONE

In ogni tabella sono riportati:

- 1) la differenza di pressione media (ΔP), calcolata come media dei valori di pressione in ingresso (P_{in}) e in uscita (P_{out}) al modulo;
- 2) il flusso totale di volume (J_v) calcolato dalla relazione:

$$J_v = \frac{\Delta V}{t_{med} \cdot A}$$

in cui:

ΔV = volume noto di permeato che viene prelevato (1 ml),

t_{med} = tempo medio necessario a prelevare ΔV ,

A = area della membrana (0.003959 mm²);

- 3) la concentrazione del permeato (c_{perm}), ricavata dalla curva di calibrazione del conducimetro in base alla misura della conducibilità media del permeato;
- 4) i valori del pH dell'alimentazione (pH_A) e del permeato (pH_P);
- 5) la reiezione percentuale calcolata dalla relazione:

$$R(\%) = \left(1 - \frac{C_{perm}}{C_{alim}} \right) \cdot 100$$

NaCl 5 mol m⁻³ 350 dm³ h⁻¹ pH = 7.8

| ΔP <i>bar</i> | J_v <i>dm³ h⁻¹ m⁻²</i> | C_A <i>mol m⁻³</i> | C_P <i>mol m⁻³</i> | pH_A | pH_P | R <i>(%)</i> |
|--------------------------|--|------------------------------------|------------------------------------|--------|--------|-------------------|
| 0.95 | 8.88 | 4.991 | 4.666 | 7.74 | 7.77 | 6.99 |
| 2.95 | 30.86 | 5.059 | 3.827 | 7.81 | 7.71 | 23.70 |
| 4.95 | 51.14 | 4.991 | 3.322 | 7.83 | 7.69 | 33.77 |
| 7 | 67.76 | 4.991 | 3.057 | 7.84 | 7.59 | 39.05 |
| 9 | 81.11 | 5.050 | 2.895 | 7.81 | 7.55 | 42.29 |

NaCl 10 mol m⁻³ 350 dm³ h⁻¹ pH = 7.8

| ΔP <i>bar</i> | J_v <i>dm³ h⁻¹ m⁻²</i> | C_A <i>mol m⁻³</i> | C_P <i>mol m⁻³</i> | pH_A | pH_P | R <i>(%)</i> |
|--------------------------|--|------------------------------------|------------------------------------|--------|--------|-------------------|
| 0.95 | 7.87 | 10.102 | 9.580 | 7.77 | 7.72 | 5.85 |
| 2.95 | 29.455 | 10.136 | 8.566 | 7.88 | 7.83 | 15.81 |
| 4.95 | 45.615 | 10.217 | 7.938 | 7.86 | 7.81 | 21.99 |
| 7 | 62.825 | 10.230 | 7.411 | 7.88 | 7.77 | 27.16 |
| 9 | 75.41 | 10.192 | 6.954 | 7.87 | 7.76 | 31.66 |

Na₂SO₄ 5 mol m⁻³ 350 dm³ h⁻¹ pH = 7.8

| <i>ΔP</i> <i>bar</i> | <i>J_v</i> <i>dm³ h⁻¹ m⁻²</i> | <i>C_A</i> <i>mol m⁻³</i> | <i>C_P</i> <i>mol m⁻³</i> | <i>pH_A</i> | <i>pH_p</i> | <i>R</i> <i>(%)</i> |
|--|--|--|--|-----------------------|-----------------------|------------------------|
| 0.95 | 6.05 | 5.257 | 3.528162 | 7.9 | 7.76 | 34.35 |
| 2.95 | 22.84 | 5.346 | 1.853261 | 7.84 | 8.21 | 65.51 |
| 4.95 | 38.01 | 5.386 | 1.36413 | 7.81 | 8.05 | 74.62 |
| 7 | 51.46 | 5.420 | 1.112154 | 7.82 | 8.17 | 79.30 |
| 9 | 65.32 | 5.460 | 1.008399 | 7.81 | 8.03 | 81.24 |

Na₂SO₄ 10 mol m⁻³ 350 dm³ h⁻¹ pH = 7.8

| <i>ΔP</i> <i>bar</i> | <i>J_v</i> <i>dm³ h⁻¹ m⁻²</i> | <i>C_A</i> <i>mol m⁻³</i> | <i>C_P</i> <i>mol m⁻³</i> | <i>pH_A</i> | <i>pH_p</i> | <i>R</i> <i>(%)</i> |
|--|--|--|--|-----------------------|-----------------------|------------------------|
| 0.95 | 5.67 | 10.1586 | 8.380 | 7.8 | 7.54 | 14.28 |
| 2.95 | 21.42 | 10.208 | 5.524 | 7.8 | 7.93 | 43.49 |
| 4.95 | 34.78 | 10.208 | 4.413 | 7.78 | 7.94 | 54.86 |
| 7 | 49.18 | 10.603 | 3.662 | 7.79 | 8.03 | 62.54 |
| 9 | 61.87 | 10.554 | 3.044 | 7.81 | 8.13 | 68.86 |

APPENDICE C

RACCOLTA DATI SPERIMENTALI OTTENUTI CON MEMBRANE POLIMERICHE

C.1 STABILIZZAZIONE CON ACQUA

La seguente tabella riporta i dati relativi alla stabilizzazione della membrana. Ad intervalli regolari di tempo (Δt) viene riportato il tempo medio (t_{medio}) necessario per prelevare un volume di 5 ml di permeato. Si calcola quindi il flusso.

| Δt (min) | t_{medio} (s) per prelevare $\Delta V=1\text{ml}$ | | flusso di volume J_v (L/(h*m ²)) | |
|---------------------|---|--------|---|---------|
| 0 | 16,99 | 17,33 | 107,015 | 107,015 |
| 15 | 14,47 | 14,39 | 125,652 | 125,652 |
| 30 | 14,235 | 14,08 | 127,726 | 127,726 |
| 45 | 14,63 | 14,55 | 124,278 | 124,278 |
| 60 | 15,1 | 14,825 | 120,409 | 120,409 |
| 75 | 14,9 | 14,66 | 122,026 | 122,026 |
| 90 | 14,83 | 14,605 | 122,602 | 122,602 |
| 105 | 14,94 | 14,77 | 121,699 | 121,699 |
| 120 | 15,06 | 14,73 | 120,729 | 120,729 |
| 135 | 14,98 | 14,71 | 121,374 | 121,374 |
| 150 | 14,96 | 14,77 | 121,536 | 121,536 |
| 165 | 14,95 | 14,75 | 121,618 | 121,618 |
| 180 | 15,095 | 14,76 | 120,449 | 120,449 |
| 195 | 15 | 14,79 | 121,212 | 121,212 |
| 210 | 15 | 14,74 | 121,212 | 121,212 |
| 225 | 15,14 | 14,77 | 120,091 | 120,091 |
| 240 | 15,04 | 14,79 | 120,890 | 120,890 |

Condizioni operative:

Area di membrana = 0.003959 mm²

Volume di permeato prelevato = 1 ml

Temperatura = 25°C

Pressione = 20 bar

C.2 FLUSSI CON ACQUA PURA

Nelle seguenti tabelle sono riportati i risultati relativi alla misura dei flussi con acqua pura. In ogni tabella compaiono, il volume di permeato prelevato (ΔV), la differenza di pressione media applicata alla cella (ΔP), il tempo necessario per prelevare il volume noto (t_{med}) e il flusso calcolato con la seguente relazione:

$$J_v = \frac{\Delta V}{t_{med} \cdot A}$$

A = area della membrana (0.003959 mm²)

ΔV = volume di permeato prelevato (1 ml)

| Portata= 700 L/h | | |
|------------------|----------|---------------------------|
| ΔP (bar) | Tmed (s) | Jv(L/(h*m ²)) |
| 2,45 | 50,63 | 17,956 |
| 4,45 | 29,2 | 31,133 |
| 6,5 | 20,01 | 45,432 |
| 8,5 | 15,18 | 59,887 |
| 10,5 | 12,32 | 73,790 |
| 12,55 | 10,4 | 87,413 |
| 14,55 | 9,04 | 100,563 |
| 16,55 | 7,81 | 116,401 |
| 18,55 | 6,96 | 130,617 |
| 20,6 | 6,27 | 144,991 |
| 22,6 | 5,61 | 162,048 |
| 24,6 | 5,16 | 176,180 |

C.3 PROVE CON SOLUZIONI DI NaCl e CaCl₂

In ogni tabella sono riportati:

- 1) la differenza di pressione media (ΔP), calcolata come media dei valori di pressione in ingresso (P_{in}) e in uscita (P_{out}) al modulo;
- 2) il flusso totale di volume (J_V) calcolato dalla relazione:

$$J_V = \frac{\Delta V}{t_{med} \cdot A}$$

in cui:

ΔV = volume noto di permeato che viene prelevato (1 ml),

t_{med} = tempo medio necessario a prelevare ΔV ,

A = area della membrana (0.003959 mm²);

- 3) la concentrazione del permeato (c_{perm}), ricavata dalla curva di calibrazione del conducimetro in base alla misura della conducibilità media del permeato;
- 4) i valori del pH dell'alimentazione (pH_A) e del permeato (pH_P);
- 5) la reiezione percentuale calcolata dalla relazione:

$$R(\%) = \left(1 - \frac{c_{perm}}{c_{alim}} \right) \cdot 100$$

- 6) la reiezione del protone calcolata dalla relazione:

$$R_{H^+}(\%) = \left(1 - \frac{10^{-pH_P}}{10^{-pH_A}} \right) \cdot 100$$

Soluzioni di NaCl

pH=5.3

Concentrazione media dell'alimentazione=1.03 mM

| Pin(bar) | Pout(bar) | ΔP (bar) | Tm(s) | Jv(L/h*m ²) | Cp(mM) | pHa | pHp | R(%) | RH+(%) |
|----------|-----------|------------------|-------|-------------------------|--------|------|------|-------|--------|
| 1,8 | 0,9 | 1,35 | 82,56 | 11,011 | 0,3047 | 5,37 | 5,82 | 70,45 | 64,52 |
| 5 | 3,9 | 4,45 | 25,39 | 35,805 | 0,1067 | 5,36 | 5,34 | 89,59 | -4,71 |
| 9 | 8 | 8,5 | 13,62 | 66,747 | 0,072 | 5,35 | 5,29 | 93 | -14,82 |
| 13 | 12,1 | 12,55 | 9,55 | 95,193 | 0,061 | 5,33 | 5,29 | 94,06 | -9,65 |
| 17 | 16,1 | 16,55 | 7,4 | 122,850 | 0,0527 | 5,35 | 5,29 | 94,87 | -14,82 |
| 21 | 20,1 | 20,55 | 6,1 | 149,031 | 0,0523 | 5,29 | 5,26 | 94,91 | -7,15 |
| 25 | 24 | 24,5 | 5,14 | 176,866 | 0,0519 | 5,33 | 5,3 | 94,95 | -7,15 |
| 30 | 29 | 29,5 | 4,36 | 208,507 | 0,0517 | 5,29 | 5,27 | 94,98 | -4,71 |

Concentrazione media dell'alimentazione=2.53 mM

| Pin(bar) | Pout(bar) | ΔP (bar) | Tm(s) | Jv(L/h*m ²) | Cp(mM) | pHa | pHp | R(%) | RH+(%) |
|----------|-----------|------------------|-------|-------------------------|--------|------|------|-------|--------|
| 1,8 | 0,9 | 1,35 | 89,41 | 10,168 | 1,4882 | 5,3 | 5,42 | 40,95 | 24,14 |
| 5 | 3,9 | 4,45 | 25,79 | 35,250 | 0,8469 | 5,31 | 5,37 | 66,17 | 12,90 |
| 9 | 8 | 8,5 | 13,91 | 65,355 | 0,5559 | 5,33 | 5,32 | 78,09 | -1,62 |
| 13 | 12,1 | 12,55 | 9,7 | 93,721 | 0,4899 | 5,31 | 5,33 | 80,63 | 4,50 |
| 17 | 16,1 | 16,55 | 7,41 | 122,684 | 0,4629 | 5,3 | 5,34 | 81,69 | 8,80 |
| 21 | 20,1 | 20,55 | 6,13 | 148,302 | 0,4519 | 5,29 | 5,32 | 82,13 | 6,67 |
| 25 | 24 | 24,5 | 5,16 | 176,180 | 0,4502 | 5,33 | 5,36 | 82,26 | 6,67 |
| 30 | 29 | 29,5 | 4,38 | 207,555 | 0,4468 | 5,3 | 5,32 | 82,27 | 4,50 |

Concentrazione media dell'alimentazione=5.04 mM

| Pin(bar) | Pout(bar) | ΔP (bar) | Tm(s) | Jv(L/h*m ²) | Cp(mM) | pHa | pHp | R(%) | RH+(%) |
|----------|-----------|------------------|-------|-------------------------|--------|------|------|-------|--------|
| 1,8 | 0,9 | 1,35 | 87,47 | 10,393 | 3,5269 | 5,29 | 5,4 | 30,04 | 22,38 |
| 5 | 3,9 | 4,45 | 25,62 | 35,484 | 2,1903 | 5,3 | 5,32 | 56,62 | 4,50 |
| 9 | 8 | 8,5 | 14,04 | 64,750 | 1,6404 | 5,31 | 5,33 | 67,41 | 4,50 |
| 13 | 12,1 | 12,55 | 9,96 | 91,274 | 1,4019 | 5,34 | 5,32 | 72,19 | -4,71 |
| 17 | 16,1 | 16,55 | 7,56 | 120,250 | 1,3756 | 5,28 | 5,3 | 72,76 | 4,50 |
| 21 | 20,1 | 20,55 | 6,18 | 147,102 | 1,3164 | 5,28 | 5,32 | 73,89 | 8,80 |
| 25 | 24 | 24,5 | 5,31 | 171,204 | 1,2953 | 5,31 | 5,3 | 74,35 | -2,33 |
| 30 | 29 | 29,5 | 4,46 | 203,832 | 1,2936 | 5,33 | 5,33 | 74,38 | 0,00 |

Concentrazione media dell'alimentazione=20.18 mM

| Pin(bar) | Pout(bar) | ΔP (bar) | Tm(s) | Jv(L/h*m ²) | Cp(mM) | pHa | pHp | R(%) | RH+(%) |
|----------|-----------|------------------|-------|-------------------------|--------|------|------|-------|--------|
| 1,8 | 0,9 | 1,35 | 90,96 | 9,994 | 17,195 | 5,29 | 5,46 | 14,66 | 32,39 |
| 5 | 3,9 | 4,45 | 27,56 | 32,986 | 13,529 | 5,27 | 5,33 | 33,15 | 12,90 |
| 9 | 8 | 8,5 | 14,46 | 62,869 | 11,069 | 5,29 | 5,33 | 45,55 | 8,80 |
| 13 | 12,1 | 12,55 | 10,19 | 89,214 | 9,2878 | 5,3 | 5,34 | 54,11 | 8,80 |
| 17 | 16,1 | 16,55 | 7,83 | 116,104 | 8,9072 | 5,28 | 5,33 | 55,79 | 10,87 |
| 21 | 20,1 | 20,55 | 6,39 | 142,268 | 8,3911 | 5,31 | 5,35 | 58,16 | 8,80 |
| 25 | 24 | 24,5 | 5,54 | 164,096 | 8,2642 | 5,3 | 5,36 | 58,98 | 12,90 |
| 30 | 29 | 29,5 | 4,57 | 198,926 | 8,1543 | 5,33 | 5,36 | 59,53 | 6,67 |

pH=5.8

Concentrazione media dell'alimentazione=1.08 mM

| Pin(bar) | Pout(bar) | ΔP (bar) | Tm(s) | Jv(L/h*m ²) | Cp(mM) | pHa | pHp | R(%) | RH+(%) |
|----------|-----------|------------------|-------|-------------------------|--------|------|------|------|---------|
| 1,8 | 0,9 | 1,35 | 91,7 | 9,917 | 0,574 | 5,81 | 5,54 | 46,7 | -86,21 |
| 3 | 1,9 | 2,45 | 47,4 | 19,167 | 0,426 | 5,8 | 5,51 | 60,6 | -94,98 |
| 5 | 3,9 | 4,45 | 27,3 | 33,337 | 0,263 | 5,8 | 5,35 | 75,7 | -181,84 |
| 7 | 6 | 6,5 | 19,4 | 46,957 | 0,211 | 5,79 | 5,4 | 80,5 | -145,47 |
| 9 | 8 | 8,5 | 14,7 | 61,717 | 0,169 | 5,8 | 5,33 | 84,3 | -195,12 |
| 11 | 10 | 10,5 | 12 | 75,884 | 0,154 | 5,8 | 5,35 | 85,7 | -181,84 |
| 13 | 12,1 | 12,55 | 10,1 | 89,742 | 0,146 | 5,78 | 5,35 | 86,5 | -169,15 |
| 15 | 14 | 14,5 | 8,9 | 102,145 | 0,141 | 5,8 | 5,35 | 87,1 | -181,84 |
| 17 | 16,1 | 16,55 | 7,87 | 115,513 | 0,129 | 5,78 | 5,34 | 88,2 | -175,42 |
| 19 | 18,2 | 18,6 | 6,95 | 130,804 | 0,125 | 5,79 | 5,37 | 88,5 | -163,03 |
| 21 | 20,1 | 20,55 | 6,35 | 143,164 | 0,116 | 5,81 | 5,37 | 89,3 | -175,42 |
| 23 | 22,1 | 22,55 | 5,9 | 154,083 | 0,113 | 5,8 | 5,37 | 89,5 | -169,15 |
| 25 | 24 | 24,5 | 5,44 | 167,112 | 0,105 | 5,81 | 5,38 | 90,3 | -169,15 |
| 30 | 29 | 29,5 | 4,44 | 204,750 | 0,087 | 5,77 | 5,35 | 91,9 | -163,03 |

Concentrazione media dell'alimentazione=2.56 mM

| Pin(bar) | Pout(bar) | ΔP (bar) | Tm(s) | Jv(L/h*m ²) | Cp(mM) | pHa | pHp | R(%) | RH+(%) |
|----------|-----------|------------------|-------|-------------------------|--------|------|------|------|---------|
| 1,8 | 0,9 | 1,35 | 91,5 | 9,931 | 1,505 | 5,8 | 5,62 | 41,3 | -51,36 |
| 3 | 1,9 | 2,45 | 48,2 | 18,861 | 1,065 | 5,8 | 5,6 | 58,6 | -58,49 |
| 5 | 3,9 | 4,45 | 27,5 | 33,058 | 0,802 | 5,81 | 5,56 | 68,5 | -77,83 |
| 7 | 6 | 6,5 | 19,3 | 47,201 | 0,603 | 5,81 | 5,55 | 76,4 | -81,97 |
| 9 | 8 | 8,5 | 14,9 | 61,054 | 0,543 | 5,79 | 5,47 | 78,9 | -108,93 |
| 11 | 10 | 10,5 | 12,1 | 74,884 | 0,525 | 5,82 | 5,48 | 79,7 | -118,78 |
| 13 | 12,1 | 12,55 | 9,99 | 91,000 | 0,458 | 5,82 | 5,49 | 82 | -113,80 |
| 15 | 14 | 14,5 | 8,99 | 101,122 | 0,423 | 5,81 | 5,48 | 83,4 | -113,80 |
| 17 | 16,1 | 16,55 | 7,87 | 115,513 | 0,388 | 5,82 | 5,4 | 84,9 | -163,03 |
| 19 | 18,2 | 18,6 | 7 | 129,870 | 0,385 | 5,83 | 5,44 | 85,1 | -145,47 |
| 21 | 20,1 | 20,55 | 6,47 | 140,509 | 0,38 | 5,82 | 5,43 | 85,2 | -145,47 |
| 23 | 22,1 | 22,55 | 5,83 | 155,933 | 0,378 | 5,81 | 5,4 | 85,2 | -157,04 |
| 25 | 24 | 24,5 | 5,39 | 168,663 | 0,377 | 5,82 | 5,41 | 85,2 | -157,04 |
| 30 | 29 | 29,5 | 4,43 | 205,212 | 0,376 | 5,81 | 5,41 | 85,2 | -151,19 |

Concentrazione media dell'alimentazione=5.03 mM

| Pin(bar) | Pout(bar) | ΔP (bar) | Tm(s) | Jv(L/h*m ²) | Cp(mM) | pHa | pHp | R(%) | RH+(%) |
|----------|-----------|------------------|-------|-------------------------|--------|------|------|------|---------|
| 1,8 | 0,9 | 1,35 | 91,6 | 9,925 | 3,298 | 5,8 | 5,65 | 34,1 | -41,25 |
| 3 | 1,9 | 2,45 | 49,3 | 18,459 | 2,622 | 5,8 | 5,64 | 47,6 | -44,54 |
| 5 | 3,9 | 4,45 | 27,6 | 32,926 | 1,953 | 5,83 | 5,55 | 61 | -90,55 |
| 7 | 6 | 6,5 | 19,5 | 46,548 | 1,574 | 5,78 | 5,56 | 68,8 | -65,96 |
| 9 | 8 | 8,5 | 14,9 | 60,931 | 1,371 | 5,86 | 5,46 | 72,6 | -151,19 |
| 11 | 10 | 10,5 | 12,1 | 75,443 | 1,308 | 5,89 | 5,6 | 73,9 | -94,98 |
| 13 | 12,1 | 12,55 | 10,2 | 89,477 | 1,232 | 5,79 | 5,46 | 75,6 | -113,80 |
| 15 | 14 | 14,5 | 9,03 | 100,675 | 1,162 | 5,78 | 5,53 | 77,1 | -77,83 |
| 17 | 16,1 | 16,55 | 7,95 | 114,351 | 1,108 | 5,77 | 5,52 | 78 | -77,83 |
| 19 | 18,2 | 18,6 | 7,1 | 128,041 | 1,081 | 5,78 | 5,51 | 78,4 | -86,21 |
| 21 | 20,1 | 20,55 | 6,46 | 140,726 | 1,074 | 5,78 | 5,45 | 78,7 | -113,80 |
| 23 | 22,1 | 22,55 | 5,92 | 153,563 | 1,054 | 5,82 | 5,51 | 79 | -104,17 |
| 25 | 24 | 24,5 | 5,45 | 166,806 | 1,052 | 5,78 | 5,43 | 79 | -123,87 |
| 30 | 29 | 29,5 | 4,57 | 198,926 | 1,044 | 5,8 | 5,42 | 79,3 | -139,88 |

Concentrazione media dell'alimentazione=10.05 mM

| Pin(bar) | Pout(bar) | ΔP (bar) | Tm(s) | Jv(L/h*m ²) | Cp(mM) | pHa | pHp | R(%) | RH+(%) |
|----------|-----------|------------------|-------|-------------------------|--------|------|------|------|---------|
| 1,8 | 0,9 | 1,35 | 89,9 | 10,117 | 7,892 | 5,78 | 5,73 | 21,5 | -12,20 |
| 3 | 1,9 | 2,45 | 48,2 | 18,876 | 6,572 | 5,83 | 5,64 | 34,7 | -54,88 |
| 5 | 3,9 | 4,45 | 27,7 | 32,784 | 5,244 | 5,85 | 5,54 | 47,7 | -104,17 |
| 7 | 6 | 6,5 | 19,1 | 47,696 | 4,601 | 5,8 | 5,48 | 54,2 | -108,93 |
| 9 | 8 | 8,5 | 14,7 | 61,759 | 3,984 | 5,8 | 5,46 | 60,5 | -118,78 |
| 11 | 10 | 10,5 | 12,2 | 74,638 | 3,578 | 5,82 | 5,47 | 64,3 | -123,87 |
| 13 | 12,1 | 12,55 | 10,1 | 89,654 | 3,349 | 5,84 | 5,46 | 66,7 | -139,88 |
| 15 | 14 | 14,5 | 8,92 | 101,916 | 3,248 | 5,8 | 5,44 | 67,7 | -129,09 |
| 17 | 16,1 | 16,55 | 7,96 | 114,207 | 3,146 | 5,78 | 5,42 | 68,8 | -129,09 |
| 19 | 18,1 | 18,55 | 7,18 | 126,614 | 3,045 | 5,8 | 5,41 | 69,7 | -145,47 |
| 21 | 20,2 | 20,6 | 6,52 | 139,431 | 2,977 | 5,82 | 5,45 | 70,3 | -134,42 |
| 23 | 22,1 | 22,55 | 6,06 | 150,015 | 2,969 | 5,84 | 5,44 | 70,5 | -151,19 |
| 25 | 24 | 24,5 | 5,56 | 163,506 | 2,96 | 5,79 | 5,38 | 70,6 | -157,04 |
| 30 | 29 | 29,5 | 4,68 | 194,250 | 2,935 | 5,78 | 5,42 | 70,8 | -129,09 |

Concentrazione media dell'alimentazione=20.18 mM

| Pin(bar) | Pout(bar) | ΔP (bar) | Tm(s) | Jv(L/h*m ²) | Cp(mM) | pHa | pHp | R(%) | RH+(%) |
|----------|-----------|------------------|-------|-------------------------|--------|------|------|------|---------|
| 1,8 | 0,9 | 1,35 | 90,5 | 10,045 | 17,09 | 5,82 | 5,65 | 15,6 | -47,91 |
| 3 | 1,9 | 2,45 | 50,5 | 17,998 | 15,29 | 5,82 | 5,62 | 24,4 | -58,49 |
| 5 | 3,9 | 4,45 | 28,5 | 31,920 | 12,92 | 5,83 | 5,55 | 35,9 | -90,55 |
| 7 | 6 | 6,5 | 19,9 | 45,660 | 11,23 | 5,86 | 5,57 | 44,5 | -94,98 |
| 9 | 8 | 8,5 | 15,3 | 59,495 | 10,02 | 5,84 | 5,59 | 50,1 | -77,83 |
| 11 | 10 | 10,5 | 12,5 | 73,019 | 9,153 | 5,84 | 5,51 | 54,8 | -113,80 |
| 13 | 12,1 | 12,55 | 10,5 | 86,580 | 8,56 | 5,84 | 5,51 | 57,5 | -113,80 |
| 15 | 14 | 14,5 | 9,35 | 97,229 | 8,247 | 5,82 | 5,51 | 59,1 | -104,17 |
| 17 | 16,1 | 16,55 | 8,23 | 110,461 | 7,943 | 5,86 | 5,57 | 60,4 | -94,98 |
| 19 | 18,2 | 18,6 | 7,36 | 123,518 | 7,867 | 5,8 | 5,46 | 61 | -118,78 |
| 21 | 20,1 | 20,55 | 6,7 | 135,685 | 7,714 | 5,82 | 5,47 | 61,7 | -123,87 |
| 23 | 22,1 | 22,55 | 6,26 | 145,222 | 7,537 | 5,84 | 5,5 | 62,8 | -118,78 |
| 25 | 24 | 24,5 | 5,7 | 159,490 | 7,41 | 5,84 | 5,49 | 63,4 | -123,87 |
| 30 | 29 | 29,5 | 4,74 | 191,791 | 7,3 | 5,86 | 5,48 | 63,9 | -139,88 |

Concentrazione media dell'alimentazione=50.21 mM

| Pin(bar) | Pout(bar) | ΔP (bar) | Tm(s) | Jv(L/h*m ²) | Cp(mM) | pHa | pHp | R(%) | RH+(%) |
|----------|-----------|------------------|-------|-------------------------|--------|------|------|------|--------|
| 3 | 1,9 | 2,45 | 53 | 17,162 | 43,19 | 5,77 | 5,62 | 13,7 | -41,25 |
| 5 | 3,9 | 4,45 | 29,7 | 30,578 | 38,34 | 5,77 | 5,7 | 23,8 | -17,49 |
| 7 | 6 | 6,5 | 20,6 | 44,066 | 34,6 | 5,77 | 5,56 | 31 | -62,18 |
| 9 | 8 | 8,5 | 15,8 | 57,647 | 31,85 | 5,79 | 5,62 | 36,5 | -47,91 |
| 11 | 10 | 10,5 | 13 | 70,038 | 30,2 | 5,79 | 5,56 | 39,9 | -69,82 |
| 13 | 12,1 | 12,55 | 11 | 82,420 | 28,47 | 5,78 | 5,56 | 43,2 | -65,96 |
| 15 | 14 | 14,5 | 9,77 | 93,049 | 26,46 | 5,8 | 5,59 | 47,3 | -62,18 |
| 17 | 16,1 | 16,55 | 8,38 | 108,483 | 26,18 | 5,81 | 5,56 | 47,9 | -77,83 |
| 19 | 18,2 | 18,6 | 7,66 | 118,680 | 25,18 | 5,8 | 5,54 | 50 | -81,97 |
| 21 | 20,1 | 20,55 | 6,79 | 133,887 | 24,72 | 5,8 | 5,55 | 50,9 | -77,83 |
| 23 | 22 | 22,5 | 6,28 | 144,760 | 24,35 | 5,8 | 5,55 | 51,5 | -77,83 |
| 25 | 24 | 24,5 | 5,87 | 154,871 | 23,9 | 5,79 | 5,52 | 52,4 | -86,21 |
| 30 | 29 | 29,5 | 4,75 | 191,388 | 23,53 | 5,8 | 5,52 | 53,2 | -90,55 |

pH=6.2

Concentrazione media dell'alimentazione=1.06 mM

| Pin(bar) | Pout(bar) | ΔP (bar) | Tm(s) | Jv(L/h*m ²) | Cp(mM) | pHa | pHp | R(%) | RH+(%) |
|----------|-----------|------------------|-------|-------------------------|--------|------|------|------|---------|
| 1,8 | 0,9 | 1,35 | 82,5 | 11,023 | 0,3842 | 6,2 | 5,64 | 63,7 | -263,08 |
| 5 | 3,9 | 4,45 | 26,3 | 34,619 | 0,1516 | 6,19 | 5,5 | 85,7 | -389,78 |
| 9 | 8 | 8,5 | 14,4 | 63,307 | 0,047 | 6,15 | 5,37 | 95,5 | -502,56 |
| 13 | 12,1 | 12,55 | 9,87 | 92,106 | 0,0372 | 6,2 | 5,31 | 96,5 | -676,25 |
| 17 | 16,1 | 16,55 | 7,66 | 118,680 | 0,0327 | 6,19 | 5,3 | 96,9 | -676,25 |
| 21 | 20,1 | 20,55 | 6,29 | 144,530 | 0,0301 | 6,17 | 5,32 | 97,2 | -607,95 |
| 25 | 24 | 24,5 | 5,28 | 172,176 | 0,0297 | 6,19 | 5,35 | 97,2 | -591,83 |
| 30 | 29 | 29,5 | 4,45 | 204,290 | 0,0293 | 6,17 | 5,32 | 97,2 | -607,95 |

Concentrazione media dell'alimentazione=2.53 mM

| Pin(bar) | Pout(bar) | ΔP (bar) | Tm(s) | Jv(L/h*m ²) | Cp(mM) | pHa | pHp | R(%) | RH+(%) |
|----------|-----------|------------------|-------|-------------------------|--------|------|------|------|---------|
| 1,8 | 0,9 | 1,35 | 92,6 | 9,815 | 1,3147 | 6,16 | 5,76 | 47,8 | -151,19 |
| 5 | 3,9 | 4,45 | 26,9 | 33,820 | 0,6058 | 6,1 | 5,64 | 75,8 | -188,40 |
| 9 | 8 | 8,5 | 14,6 | 62,395 | 0,3943 | 6,27 | 5,68 | 84,6 | -289,05 |
| 13 | 12,1 | 12,55 | 10,1 | 89,920 | 0,3504 | 6,29 | 5,64 | 86,1 | -346,68 |
| 17 | 16,1 | 16,55 | 7,66 | 118,680 | 0,3419 | 6,22 | 5,52 | 86,5 | -401,19 |
| 21 | 20,1 | 20,55 | 6,3 | 144,300 | 0,3233 | 6,23 | 5,5 | 87,1 | -437,03 |
| 25 | 24 | 24,5 | 5,29 | 171,851 | 0,3199 | 6,26 | 5,53 | 87,3 | -437,03 |
| 30 | 29 | 29,5 | 4,5 | 202,020 | 0,3191 | 6,2 | 5,53 | 87,4 | -367,74 |

Concentrazione media dell'alimentazione=5.03 mM

| Pin(bar) | Pout(bar) | ΔP (bar) | Tm(s) | Jv(L/h*m ²) | Cp(mM) | pHa | pHp | R(%) | RH+(%) |
|----------|-----------|------------------|-------|-------------------------|--------|------|------|------|---------|
| 1,8 | 0,9 | 1,35 | 94,2 | 9,647 | 3,2816 | 6,18 | 5,87 | 34,7 | -104,17 |
| 5 | 3,9 | 4,45 | 27,3 | 33,361 | 1,7927 | 6,21 | 5,71 | 64,3 | -216,23 |
| 9 | 8 | 8,5 | 14,7 | 61,759 | 1,2741 | 6,21 | 5,63 | 74,7 | -280,19 |
| 13 | 12,1 | 12,55 | 10,1 | 90,009 | 1,1075 | 6,26 | 5,56 | 77,9 | -401,19 |
| 17 | 16,1 | 16,55 | 7,76 | 117,151 | 1,0313 | 6,19 | 5,57 | 79,4 | -316,87 |
| 21 | 20,1 | 20,55 | 6,38 | 142,491 | 0,9721 | 6,2 | 5,57 | 80,6 | -326,58 |
| 25 | 24 | 24,5 | 5,41 | 168,039 | 0,9214 | 6,2 | 5,6 | 81,7 | -298,11 |
| 30 | 29 | 29,5 | 4,54 | 200,240 | 0,9129 | 6,2 | 5,6 | 81,9 | -298,11 |

Concentrazione media dell'alimentazione=10.05 mM

| Pin(bar) | Pout(bar) | ΔP (bar) | Tm(s) | Jv(L/h*m ²) | Cp(mM) | pHa | pHp | R(%) | RH+(%) |
|----------|-----------|------------------|-------|-------------------------|--------|------|------|------|---------|
| 1,8 | 0,9 | 1,35 | 95,3 | 9,540 | 7,7397 | 6,2 | 6,02 | 23 | -51,36 |
| 5 | 3,9 | 4,45 | 28,1 | 32,398 | 4,9904 | 6,21 | 5,83 | 50,3 | -139,88 |
| 9 | 8 | 8,5 | 14,8 | 61,301 | 3,6876 | 6,21 | 5,73 | 63,3 | -202,00 |
| 13 | 12,1 | 12,55 | 10,3 | 88,605 | 3,1631 | 6,21 | 5,66 | 68,6 | -254,81 |
| 17 | 16,1 | 16,55 | 7,98 | 113,921 | 2,9686 | 6,23 | 5,67 | 70,6 | -263,08 |
| 21 | 20,1 | 20,55 | 6,63 | 137,118 | 2,8671 | 6,24 | 5,67 | 71,5 | -271,54 |
| 25 | 24 | 24,5 | 5,57 | 163,212 | 2,8248 | 6,2 | 5,65 | 71,9 | -254,81 |
| 30 | 29 | 29,5 | 4,64 | 195,925 | 2,7486 | 6,22 | 5,7 | 72,6 | -231,13 |

Concentrazione media dell'alimentazione=20.18 mM

| Pin(bar) | Pout(bar) | ΔP (bar) | Tm(s) | Jv(L/h*m ²) | Cp(mM) | pHa | pHp | R(%) | RH+(%) |
|----------|-----------|------------------|-------|-------------------------|--------|------|------|------|---------|
| 1,8 | 0,9 | 1,35 | 96 | 9,466 | 16,399 | 6,2 | 5,98 | 18,6 | -65,96 |
| 5 | 3,9 | 4,45 | 28,8 | 31,555 | 12,075 | 6,19 | 5,86 | 39,8 | -113,80 |
| 9 | 8 | 8,5 | 15,4 | 59,032 | 9,2963 | 6,2 | 5,77 | 53,6 | -169,15 |
| 13 | 12,1 | 12,55 | 10,7 | 85,041 | 7,9428 | 6,21 | 5,72 | 60,8 | -209,03 |
| 17 | 16,1 | 16,55 | 8,17 | 111,272 | 7,4775 | 6,21 | 5,7 | 63,1 | -223,59 |
| 21 | 20,1 | 20,55 | 6,74 | 134,880 | 7,0122 | 6,21 | 5,7 | 65,4 | -223,59 |
| 25 | 24 | 24,5 | 5,72 | 158,932 | 6,8177 | 6,2 | 5,7 | 66,3 | -216,23 |
| 30 | 29 | 29,5 | 4,78 | 190,186 | 6,6654 | 6,25 | 5,72 | 67,1 | -238,84 |

Concentrazione media dell'alimentazione=50.24 mM

| Pin(bar) | Pout(bar) | ΔP (bar) | Tm(s) | Jv(L/h*m ²) | Cp(mM) | pHa | pHp | R(%) | RH+(%) |
|----------|-----------|------------------|-------|-------------------------|--------|------|------|------|---------|
| 1,8 | 0,9 | 1,35 | 107 | 8,457 | 44,741 | 6,18 | 5,99 | 10,6 | -54,88 |
| 5 | 3,9 | 4,45 | 30,7 | 29,641 | 37,61 | 6,21 | 5,93 | 25 | -90,55 |
| 9 | 8 | 8,5 | 16,5 | 55,230 | 31,301 | 6,2 | 5,85 | 37,7 | -123,87 |
| 13 | 12,1 | 12,55 | 11,1 | 82,196 | 28,01 | 6,17 | 5,81 | 44,2 | -129,09 |
| 17 | 16,1 | 16,55 | 8,5 | 106,952 | 25,633 | 6,21 | 5,81 | 49,1 | -151,19 |
| 21 | 20,1 | 20,55 | 6,95 | 130,804 | 24,079 | 6,19 | 5,75 | 52,1 | -175,42 |
| 25 | 24 | 24,5 | 5,88 | 154,607 | 23,256 | 6,21 | 5,76 | 53,8 | -181,84 |
| 30 | 29 | 29,5 | 4,87 | 186,672 | 22,799 | 6,2 | 5,75 | 54,7 | -181,84 |

Reiezioni asintotiche

Condizioni operative:

Volume di permeato prelevato = 1 ml

Temperatura = 25°C

$\Delta P = 24.5$ bar

1 mM

| pHa | Ca(mM) | pHp | Cp(mM) | R(%) | Tm(s) | Jv(L/(h*m²)) | RH+(%) |
|------------|---------------|------------|---------------|-------------|--------------|--------------------------------|---------------|
| 6,5 | 1,039 | 5,58 | 0,014 | 98,67 | 5,52 | 164,690 | -694,33 |
| 6,2 | 1,055 | 5,35 | 0,03 | 97,18 | 5,28 | 172,176 | -591,83 |
| 6 | 1,0246 | 5,42 | 0,045 | 95,72 | 5,47 | 166,196 | -263,08 |
| 5,8 | 1,0787 | 5,38 | 0,105 | 90,26 | 5,44 | 167,112 | -169,15 |
| 5,6 | 1,0322 | 5,34 | 0,078 | 92,44 | 5,4 | 168,350 | -73,78 |
| 5,3 | 1,028 | 5,3 | 0,052 | 94,95 | 5,14 | 176,866 | -7,1519 |
| 5 | 1,0686 | 5,31 | 0,122 | 88,59 | 5,46 | 166,500 | 51,0221 |
| 4,5 | 1,0686 | 5,33 | 0,127 | 88,12 | 5,52 | 164,690 | 83,4041 |

5mM

| pHa | Ca(mM) | pHp | Cp(mM) | R(%) | Tm(s) | Jv(L/(h*m²)) | RH+(%) |
|------------|---------------|------------|---------------|-------------|--------------|--------------------------------|---------------|
| 6,5 | 5,0158 | 5,68 | 0,748 | 85,09 | 5,42 | 167,729 | -462,34 |
| 6,2 | 5,0412 | 5,6 | 0,921 | 81,72 | 5,36 | 169,607 | -298,11 |
| 6 | 5,0073 | 5,49 | 0,94 | 81,23 | 5,4 | 168,350 | -216,23 |
| 5,8 | 5,0158 | 5,43 | 1,052 | 79,03 | 5,45 | 166,806 | -123,87 |
| 5,6 | 5,0073 | 5,35 | 1,106 | 77,92 | 5,4 | 168,350 | -81,97 |
| 5,3 | 5,0496 | 5,3 | 1,295 | 74,35 | 5,31 | 171,204 | -2,3293 |
| 5 | 5,0327 | 5,29 | 1,292 | 74,33 | 5,27 | 172,503 | 47,5193 |
| 4,5 | 5,0496 | 5,11 | 1,212 | 75,99 | 5,3 | 171,527 | 79,107 |

20mM

| pHa | Ca(mM) | pHp | Cp(mM) | R(%) | Tm(s) | Jv(L/(h*m ²)) | RH+(%) |
|-----|--------|------|--------|-------|-------|---------------------------|---------|
| 6,5 | 20,239 | 5,86 | 6,395 | 68,40 | 5,95 | 152,788 | -316,87 |
| 6,2 | 20,239 | 5,7 | 6,818 | 66,31 | 5,72 | 158,932 | -216,23 |
| 6 | 20,239 | 5,58 | 7,148 | 64,68 | 5,72 | 158,932 | -151,19 |
| 5,8 | 20,239 | 5,49 | 7,41 | 63,39 | 5,7 | 159,490 | -123,87 |
| 5,6 | 20,148 | 5,45 | 7,994 | 60,33 | 5,57 | 163,212 | -44,544 |
| 5,3 | 20,148 | 5,36 | 8,264 | 58,98 | 5,54 | 164,096 | 12,9036 |
| 5 | 20,239 | 5,25 | 8,552 | 57,75 | 5,93 | 153,304 | 41,1156 |
| 4,5 | 20,239 | 4,9 | 8,34 | 58,79 | 5,94 | 153,046 | 57,342 |

Soluzioni di CaCl₂

pH = 5,8

Concentrazione media dell'alimentazione = 1,03mM

| $\Delta P(\text{bar})$ | $J_v(\text{L}/(\text{h} \cdot \text{m}^2))$ | $C_p(\text{mM})$ | pH_f | pH_p | $R(\%)$ | $\text{RH}^+(\%)$ | $\Delta P_{\text{eff}}(\text{bar})$ | $\Delta P'_{\text{eff}}(\text{bar})$ |
|------------------------|---|------------------|---------------|---------------|---------|-------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|
| 2,45 | 17,5806 | 0,5973 | 5,75 | 5,99 | 41,24 | 42,46 | 2,4188 | 2,4278 |
| 4,45 | 33,5458 | 0,5154 | 5,78 | 5,50 | 49,90 | -90,55 | 4,4118 | 4,4228 |
| 6,5 | 48,4590 | 0,4704 | 5,85 | 5,56 | 54,28 | -94,98 | 6,4585 | 6,4704 |
| 8,5 | 62,5234 | 0,4233 | 5,83 | 5,55 | 58,85 | -90,55 | 8,4550 | 8,4679 |
| 10,5 | 77,3694 | 0,3868 | 5,80 | 5,49 | 61,95 | -104,17 | 10,4532 | 10,4666 |
| 12,55 | 89,1266 | 0,3601 | 5,81 | 5,50 | 65,14 | -104,17 | 12,5000 | 12,5143 |
| 14,5 | 103,7775 | 0,3440 | 5,80 | 5,51 | 66,70 | -94,98 | 14,4488 | 14,4635 |
| 16,55 | 116,1036 | 0,3267 | 5,78 | 5,49 | 68,24 | -94,98 | 16,4978 | 16,5128 |
| 18,6 | 133,1026 | 0,3243 | 5,83 | 5,56 | 68,60 | -86,21 | 18,5473 | 18,5624 |
| 20,55 | 145,2222 | 0,3158 | 5,82 | 5,54 | 69,30 | -90,55 | 20,4970 | 20,5122 |
| 22,55 | 157,8283 | 0,3077 | 5,81 | 5,51 | 70,09 | -99,53 | 22,4964 | 22,5118 |
| 24,5 | 171,2036 | 0,3037 | 5,80 | 5,52 | 70,60 | -90,55 | 24,4458 | 24,4614 |
| 29,5 | 207,0822 | 0,2969 | 5,80 | 5,55 | 71,26 | -77,83 | 29,4453 | 29,4610 |

Concentrazione media dell'alimentazione = 5,02mM

| $\Delta P(\text{bar})$ | $J_v(\text{L}/(\text{h} \cdot \text{m}^2))$ | $C_p(\text{mM})$ | pH_f | pH_p | $R(\%)$ | $\text{RH}^+(\%)$ | $\Delta P_{\text{eff}}(\text{bar})$ | $\Delta P'_{\text{eff}}(\text{bar})$ |
|------------------------|---|------------------|---------------|---------------|---------|-------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|
| 2,45 | 16,3153 | 2,2092 | 5,85 | 5,67 | 56,05 | -51,36 | 2,2405 | 2,2762 |
| 4,45 | 31,7864 | 1,8045 | 5,85 | 5,60 | 64,00 | -77,83 | 4,2114 | 4,2521 |
| 6,5 | 47,1520 | 1,5122 | 5,83 | 5,57 | 69,83 | -81,97 | 6,2396 | 6,2841 |
| 8,5 | 60,2047 | 1,3255 | 5,84 | 5,55 | 73,61 | -94,98 | 8,2251 | 8,2720 |
| 10,5 | 74,1510 | 1,2429 | 5,85 | 5,55 | 75,21 | -99,53 | 10,2196 | 10,2675 |
| 12,55 | 88,6054 | 1,1151 | 5,85 | 5,57 | 77,78 | -90,55 | 12,2598 | 12,3093 |
| 14,5 | 102,9548 | 1,0370 | 5,81 | 5,49 | 79,33 | -108,93 | 14,2040 | 14,2545 |
| 16,55 | 115,5135 | 0,9836 | 5,82 | 5,50 | 80,41 | -108,93 | 16,2497 | 16,3009 |
| 18,6 | 130,0559 | 0,9140 | 5,76 | 5,48 | 81,80 | -90,55 | 18,2945 | 18,3466 |
| 20,55 | 141,3827 | 0,8894 | 5,79 | 5,50 | 82,29 | -94,98 | 20,2426 | 20,2951 |
| 22,55 | 155,9333 | 0,8772 | 5,79 | 5,51 | 82,55 | -90,55 | 22,2414 | 22,2941 |
| 24,5 | 170,5611 | 0,8690 | 5,79 | 5,51 | 82,78 | -90,55 | 24,1894 | 24,2424 |
| 29,5 | 202,0202 | 0,8608 | 5,79 | 5,49 | 82,94 | -99,53 | 29,1888 | 29,2419 |

Concentrazione media dell'alimentazione = 20,16mM

| $\Delta P(\text{bar})$ | $J_v(\text{L}/(\text{h} \cdot \text{m}^2))$ | $C_p(\text{mM})$ | pH_f | pH_p | $R(\%)$ | $\text{RH}^+(\%)$ | $\Delta P_{\text{eff}}(\text{bar})$ | $\Delta P'_{\text{eff}}(\text{bar})$ |
|------------------------|---|------------------|---------------|---------------|---------|-------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|
| 2,45 | 11,9038 | 7,2898 | 5,86 | 5,64 | 63,62 | -65,96 | 1,5020 | 1,6205 |
| 4,45 | 25,6154 | 5,4288 | 5,85 | 5,56 | 73,11 | -94,98 | 3,3525 | 3,4898 |
| 6,5 | 37,9104 | 4,3851 | 5,88 | 5,63 | 78,17 | -77,83 | 5,3322 | 5,4783 |
| 8,5 | 52,0671 | 3,7862 | 5,87 | 5,52 | 81,20 | -123,87 | 7,2840 | 7,4361 |
| 10,5 | 64,6580 | 3,3328 | 5,79 | 5,38 | 83,41 | -157,04 | 9,2540 | 9,4098 |
| 12,55 | 79,4660 | 3,1453 | 5,80 | 5,45 | 84,38 | -123,87 | 11,2864 | 11,4444 |
| 14,5 | 91,8274 | 2,9760 | 5,80 | 5,46 | 85,18 | -118,78 | 13,2274 | 13,3866 |
| 16,55 | 102,1450 | 2,9068 | 5,81 | 5,45 | 85,60 | -129,09 | 15,2649 | 15,4257 |
| 18,6 | 113,7786 | 2,7817 | 5,79 | 5,44 | 86,22 | -123,87 | 17,3056 | 17,4675 |
| 20,55 | 126,7909 | 2,7257 | 5,81 | 5,48 | 86,50 | -113,80 | 19,2515 | 19,4139 |
| 22,55 | 140,0756 | 2,6613 | 5,80 | 5,48 | 86,82 | -108,93 | 21,2467 | 21,4097 |
| 24,5 | 149,0313 | 2,6013 | 5,82 | 5,49 | 87,21 | -113,80 | 23,1812 | 23,3461 |
| 29,5 | 179,6622 | 2,5371 | 5,84 | 5,52 | 87,49 | -108,93 | 28,1801 | 28,3452 |

Concentrazione media dell'alimentazione = 50,11mM

| $\Delta P(\text{bar})$ | $J_v(\text{L}/(\text{h} \cdot \text{m}^2))$ | $C_p(\text{mM})$ | pH_f | pH_p | $R(\%)$ | $\text{RH}^+(\%)$ | $\Delta P_{\text{eff}}(\text{bar})$ | $\Delta P'_{\text{eff}}(\text{bar})$ |
|------------------------|---|------------------|---------------|---------------|---------|-------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|
| 2,45 | 6,5440 | 22,2740 | 5,79 | 5,55 | 55,48 | -73,78 | 0,3853 | 0,6531 |
| 4,45 | 15,8710 | 18,4080 | 5,77 | 5,54 | 63,29 | -69,82 | 2,0895 | 2,3957 |
| 6,5 | 27,6909 | 13,8180 | 5,79 | 5,53 | 72,41 | -81,97 | 3,8023 | 4,1522 |
| 8,5 | 39,3035 | 11,3570 | 5,79 | 5,46 | 77,40 | -113,80 | 5,6070 | 5,9822 |
| 10,5 | 51,4774 | 10,0090 | 5,81 | 5,46 | 80,06 | -123,87 | 7,5108 | 7,8985 |
| 12,55 | 64,2013 | 9,0380 | 5,79 | 5,45 | 81,96 | -118,78 | 9,4968 | 9,8928 |
| 14,5 | 73,5510 | 8,3062 | 5,80 | 5,50 | 83,40 | -99,53 | 11,3965 | 11,7990 |
| 16,55 | 86,9112 | 8,1134 | 5,84 | 5,52 | 83,84 | -108,93 | 13,4198 | 13,8258 |
| 18,6 | 98,5999 | 7,7813 | 5,83 | 5,51 | 84,47 | -108,93 | 15,4534 | 15,8615 |
| 20,55 | 110,8647 | 7,4329 | 5,81 | 5,49 | 85,16 | -108,93 | 17,3775 | 17,7890 |
| 22,55 | 118,5255 | 7,2012 | 5,82 | 5,51 | 85,59 | -104,17 | 19,3684 | 19,7811 |
| 24,5 | 129,6849 | 6,9030 | 5,82 | 5,56 | 86,23 | -81,97 | 21,2839 | 21,7010 |
| 29,5 | 156,2012 | 6,4969 | 5,84 | 5,53 | 87,03 | -104,17 | 26,2579 | 26,6784 |

Concentrazione media dell'alimentazione = 100,07mM

| $\Delta P(\text{bar})$ | $J_v(\text{L}/(\text{h} \cdot \text{m}^2))$ | $C_p(\text{mM})$ | pH_f | pH_p | $R(\%)$ | $\text{RH}^+(\%)$ | $\Delta P_{\text{eff}}(\text{bar})$ | $\Delta P'_{\text{eff}}(\text{bar})$ |
|------------------------|---|------------------|---------------|---------------|---------|-------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|
| 2,45 | 2,5441 | 67,1607 | 5,84 | 6,05 | 32,60 | 38,34 | 0,0338 | 0,3086 |
| 4,45 | 5,8200 | 48,1612 | 5,82 | 5,80 | 51,90 | -4,71 | 0,5850 | 1,0246 |
| 6,5 | 11,9429 | 33,2658 | 5,82 | 5,59 | 66,75 | -69,82 | 1,5323 | 2,0974 |
| 8,5 | 19,3919 | 25,3340 | 5,84 | 5,48 | 74,70 | -129,09 | 2,9363 | 3,5692 |
| 10,5 | 29,6217 | 19,9380 | 5,82 | 5,40 | 80,03 | -163,03 | 4,5588 | 5,2346 |
| 12,55 | 39,6637 | 16,5436 | 5,81 | 5,29 | 83,42 | -231,13 | 6,3591 | 7,0633 |
| 14,5 | 49,0870 | 15,2748 | 5,84 | 5,29 | 84,84 | -254,81 | 8,1430 | 8,8661 |
| 16,55 | 59,8874 | 14,2541 | 5,84 | 5,30 | 85,74 | -246,74 | 10,1735 | 10,8988 |
| 18,6 | 70,9673 | 13,2370 | 5,82 | 5,27 | 86,75 | -254,81 | 12,1530 | 12,8863 |
| 20,55 | 82,1963 | 12,6574 | 5,83 | 5,24 | 87,34 | -289,05 | 14,0547 | 14,7936 |
| 22,5 | 89,8311 | 12,2716 | 5,83 | 5,28 | 87,74 | -254,81 | 15,9658 | 16,7091 |
| 24,5 | 98,4931 | 11,8864 | 5,82 | 5,25 | 88,14 | -271,54 | 17,9320 | 18,6791 |
| 29,5 | 126,7909 | 11,4055 | 5,81 | 5,21 | 88,63 | -298,11 | 22,8911 | 23,6429 |

Concentrazione media dell'alimentazione = 200,62mM

| $\Delta P(\text{bar})$ | $J_v(\text{L}/(\text{h} \cdot \text{m}^2))$ | $C_p(\text{mM})$ | pH_f | pH_p | $R(\%)$ | $\text{RH}^+(\%)$ | $\Delta P_{\text{eff}}(\text{bar})$ | $\Delta P'_{\text{eff}}(\text{bar})$ |
|------------------------|---|------------------|---------------|---------------|---------|-------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|
| 2,45 | 1,2562 | 170,7804 | 5,80 | 6,35 | 16,12 | 71,82 | 0,0083 | 0,3424 |
| 4,45 | 2,7899 | 140,5446 | 5,82 | 6,15 | 29,73 | 53,23 | 0,0272 | 0,6323 |
| 6,5 | 4,7336 | 117,3821 | 5,79 | 6,04 | 41,10 | 43,77 | 0,4078 | 1,2414 |
| 8,5 | 7,3527 | 97,9373 | 5,81 | 5,95 | 51,03 | 27,56 | 0,9084 | 1,9471 |
| 10,5 | 10,9397 | 78,6545 | 5,80 | 5,84 | 60,82 | 8,80 | 1,4210 | 2,6632 |
| 12,55 | 15,5427 | 64,1534 | 5,81 | 5,72 | 68,04 | -23,03 | 2,3925 | 3,7823 |
| 14,5 | 20,8125 | 53,6592 | 5,83 | 5,61 | 73,27 | -65,96 | 3,5621 | 5,0586 |
| 16,55 | 27,4650 | 45,3744 | 5,81 | 5,57 | 77,31 | -73,78 | 5,0493 | 6,6228 |
| 18,6 | 34,5531 | 39,4103 | 5,81 | 5,48 | 80,37 | -113,80 | 6,6023 | 8,2439 |
| 20,55 | 42,7606 | 35,6648 | 5,83 | 5,46 | 82,10 | -134,42 | 8,3804 | 10,0455 |
| 22,5 | 49,1932 | 33,0582 | 5,79 | 5,30 | 83,53 | -209,03 | 10,0299 | 11,7361 |
| 24,5 | 59,7955 | 30,2196 | 5,81 | 5,31 | 84,95 | -216,23 | 11,8188 | 13,5539 |
| 29,5 | 78,8001 | 27,5625 | 5,81 | 5,29 | 86,32 | -231,13 | 16,5678 | 18,3372 |

pH = 5,0

Concentrazione media dell'alimentazione = 1,10mM

| $\Delta P(\text{bar})$ | $J_v(\text{L}/(\text{h} \cdot \text{m}^2))$ | $C_p(\text{mM})$ | pH_f | pH_p | $R(\%)$ | $\text{RH}^+(\%)$ | $\Delta P_{\text{eff}}(\text{bar})$ |
|------------------------|---|------------------|---------------|---------------|---------|-------------------|-------------------------------------|
| 2,45 | 20,3923 | 0,5973 | 5,08 | 5,12 | 45,43 | 8,80 | 2,4130 |
| 4,45 | 36,0941 | 0,4749 | 5,06 | 5,06 | 57,26 | 0,00 | 4,4027 |
| 6,5 | 51,6431 | 0,3589 | 4,98 | 4,94 | 67,57 | -9,65 | 6,4444 |
| 8,5 | 66,2603 | 0,2828 | 4,98 | 4,94 | 74,07 | -9,65 | 8,4399 |
| 10,5 | 80,9280 | 0,2647 | 4,97 | 4,98 | 75,82 | 2,28 | 10,4383 |
| 12,55 | 95,5597 | 0,2450 | 5,00 | 5,02 | 77,70 | 4,50 | 12,4865 |
| 14,5 | 110,5049 | 0,2369 | 5,00 | 5,07 | 77,77 | 14,89 | 14,4384 |
| 16,55 | 123,7987 | 0,2321 | 5,02 | 5,10 | 78,80 | 16,82 | 16,4859 |
| 18,6 | 138,9346 | 0,2281 | 5,01 | 5,09 | 79,62 | 16,82 | 18,5337 |
| 20,55 | 152,5602 | 0,2159 | 5,01 | 5,13 | 80,35 | 24,14 | 20,4843 |
| 22,55 | 165,1891 | 0,2078 | 5,01 | 5,15 | 81,23 | 27,56 | 22,4831 |
| 24,5 | 177,5568 | 0,1899 | 5,00 | 5,14 | 82,72 | 27,56 | 24,4324 |
| 29,5 | 207,4492 | 0,1843 | 4,99 | 5,18 | 83,47 | 35,43 | 29,4308 |

Concentrazione media dell'alimentazione = 5,06mM

| $\Delta P(\text{bar})$ | $J_v(\text{L}/(\text{h} \cdot \text{m}^2))$ | $C_p(\text{mM})$ | pH_f | pH_p | $R(\%)$ | $\text{RH}^+(\%)$ | $\Delta P_{\text{eff}}(\text{bar})$ |
|------------------------|---|------------------|---------------|---------------|---------|-------------------|-------------------------------------|
| 22,55 | 156,8299 | 0,6066 | 5,00 | 4,61 | 87,99 | -145,47 | 22,2196 |
| 24,5 | 166,7373 | 0,6030 | 5,00 | 4,62 | 88,10 | -139,88 | 24,1679 |
| 29,5 | 197,3425 | 0,5993 | 5,01 | 4,67 | 88,13 | -118,78 | 29,1690 |

Concentrazione media dell'alimentazione = 9,94mM

| $\Delta P(\text{bar})$ | $J_v(\text{L}/(\text{h} \cdot \text{m}^2))$ | $C_p(\text{mM})$ | pH_f | pH_p | $R(\%)$ | $\text{RH}^+(\%)$ | $\Delta P_{\text{eff}}(\text{bar})$ |
|------------------------|---|------------------|---------------|---------------|---------|-------------------|-------------------------------------|
| 22,55 | 153,9380 | 1,0534 | 4,98 | 4,51 | 89,36 | -195,12 | 21,8920 |
| 24,5 | 163,9646 | 1,0534 | 4,98 | 4,54 | 89,42 | -175,42 | 23,8380 |
| 29,5 | 194,6661 | 1,0493 | 5,02 | 4,58 | 89,46 | -175,42 | 28,8377 |

Concentrazione media dell'alimentazione = 20,01mM

| $\Delta P(\text{bar})$ | $J_v(\text{L}/(\text{h} \cdot \text{m}^2))$ | $C_p(\text{mM})$ | pH_f | pH_p | $R(\%)$ | $\text{RH}^+(\%)$ | $\Delta P_{\text{eff}}(\text{bar})$ |
|------------------------|---|------------------|---------------|---------------|---------|-------------------|-------------------------------------|
| 2,45 | 12,7915 | 6,3483 | 5,03 | 4,72 | 68,32 | -104,17 | 1,4320 |
| 4,45 | 26,8089 | 4,1559 | 5,05 | 4,53 | 79,16 | -231,13 | 3,2763 |
| 6,5 | 40,6510 | 3,2193 | 5,01 | 4,40 | 83,89 | -307,38 | 5,2529 |
| 8,5 | 54,4800 | 2,8334 | 5,05 | 4,40 | 85,89 | -346,68 | 7,2169 |
| 10,5 | 67,8933 | 2,4473 | 4,98 | 4,29 | 87,79 | -389,78 | 9,1918 |
| 12,55 | 81,6060 | 2,3238 | 4,98 | 4,32 | 88,43 | -357,09 | 11,2290 |
| 14,5 | 92,5443 | 2,2262 | 5,00 | 4,36 | 88,83 | -336,52 | 13,1827 |
| 16,55 | 105,3005 | 2,1499 | 4,99 | 4,37 | 89,22 | -316,87 | 15,2271 |
| 18,6 | 117,7076 | 2,1161 | 5,01 | 4,39 | 89,41 | -316,87 | 17,2709 |
| 20,55 | 128,2017 | 2,0780 | 5,01 | 4,41 | 89,63 | -298,11 | 19,2144 |
| 22,55 | 139,2176 | 2,0400 | 5,01 | 4,36 | 89,84 | -346,68 | 21,2079 |
| 24,5 | 147,2872 | 2,0316 | 5,00 | 4,39 | 89,84 | -307,38 | 23,1646 |
| 29,5 | 172,8671 | 2,0232 | 5,01 | 4,41 | 89,90 | -298,11 | 28,1603 |

Concentrazione media dell'alimentazione = 50,03mM

| $\Delta P(\text{bar})$ | $J_v(\text{L}/(\text{h}*\text{m}^2))$ | $C_p(\text{mM})$ | pH_f | pH_p | $R(\%)$ | $\text{RH}^+(\%)$ | $\Delta P_{\text{eff}}(\text{bar})$ |
|------------------------|---------------------------------------|------------------|---------------|---------------|---------|-------------------|-------------------------------------|
| 2,45 | 5,7031 | 23,5740 | 4,97 | 4,98 | 52,94 | 2,28 | 0,4779 |
| 4,45 | 14,0422 | 14,2541 | 4,98 | 4,62 | 71,48 | -129,09 | 1,7930 |
| 6,5 | 25,5267 | 9,8472 | 4,99 | 4,44 | 80,28 | -254,81 | 3,5193 |
| 8,5 | 38,1223 | 7,8615 | 5,00 | 4,35 | 84,29 | -346,68 | 5,3634 |
| 10,5 | 50,5612 | 6,7622 | 5,00 | 4,33 | 86,52 | -367,74 | 7,2734 |
| 12,55 | 58,4876 | 6,1243 | 5,00 | 4,32 | 87,75 | -378,63 | 9,2884 |
| 14,5 | 72,7273 | 5,8500 | 5,01 | 4,32 | 88,31 | -389,78 | 11,2138 |
| 16,55 | 83,6584 | 5,5967 | 5,02 | 4,33 | 88,79 | -389,78 | 13,2532 |
| 18,6 | 95,3592 | 5,4102 | 5,04 | 4,33 | 89,18 | -412,86 | 15,2853 |
| 20,55 | 104,3333 | 5,1280 | 4,98 | 4,29 | 89,76 | -389,78 | 17,2060 |
| 22,55 | 113,9688 | 5,0451 | 4,97 | 4,28 | 89,92 | -389,78 | 19,2040 |
| 24,5 | 122,3173 | 5,0313 | 5,00 | 4,32 | 89,97 | -378,63 | 21,1447 |
| 29,5 | 144,6576 | 4,9441 | 5,01 | 4,36 | 90,11 | -346,68 | 26,1506 |

Concentrazione media dell'alimentazione = 100,06mM

| $\Delta P(\text{bar})$ | $J_v(\text{L}/(\text{h}*\text{m}^2))$ | $C_p(\text{mM})$ | pH_f | pH_p | $R(\%)$ | $\text{RH}^+(\%)$ | $\Delta P_{\text{eff}}(\text{bar})$ |
|------------------------|---------------------------------------|------------------|---------------|---------------|---------|-------------------|-------------------------------------|
| 22,55 | 85,9614 | 11,4535 | 5,04 | 4,32 | 88,55 | -424,81 | 15,9152 |
| 24,5 | 94,3801 | 11,0693 | 5,04 | 4,26 | 88,95 | -502,56 | 17,8764 |
| 29,5 | 115,5135 | 10,6377 | 5,00 | 4,22 | 89,37 | -502,56 | 22,8494 |

Concentrazione media dell'alimentazione = 199,78mM

| $\Delta P(\text{bar})$ | $J_v(\text{L}/(\text{h}*\text{m}^2))$ | $C_p(\text{mM})$ | pH_f | pH_p | $R(\%)$ | $\text{RH}^+(\%)$ | $\Delta P_{\text{eff}}(\text{bar})$ |
|------------------------|---------------------------------------|------------------|---------------|---------------|---------|-------------------|-------------------------------------|
| 22,55 | 45,6830 | 31,3515 | 5,00 | 4,37 | 84,27 | -326,58 | 10,0096 |
| 24,5 | 52,9431 | 29,3481 | 4,98 | 4,39 | 85,33 | -289,05 | 11,8074 |
| 29,5 | 71,2515 | 26,0411 | 4,97 | 4,39 | 86,98 | -280,19 | 16,5614 |

pH = 6,5

Concentrazione media dell'alimentazione = 1,03mM

| $\Delta P(\text{bar})$ | $J_v(\text{L}/(\text{h} \cdot \text{m}^2))$ | $C_p(\text{mM})$ | pH_f | pH_p | $R(\%)$ | $\text{RH}^+(\%)$ | $\Delta P_{\text{eff}}(\text{bar})$ |
|------------------------|---|------------------|---------------|---------------|---------|-------------------|-------------------------------------|
| 2,45 | 20,5336 | 0,7584 | 6,45 | 6,18 | 25,39 | -86,21 | 2,4308 |
| 4,45 | 35,9704 | 0,6285 | 6,49 | 6,16 | 37,91 | -113,80 | 4,4215 |
| 6,5 | 52,0173 | 0,5567 | 6,50 | 6,12 | 45,23 | -139,88 | 6,4658 |
| 8,5 | 66,3086 | 0,5137 | 6,50 | 5,97 | 49,66 | -238,84 | 8,4623 |
| 10,5 | 81,1449 | 0,4818 | 6,45 | 6,00 | 52,79 | -181,84 | 10,4599 |
| 12,55 | 97,4719 | 0,4611 | 6,55 | 6,17 | 55,00 | -139,88 | 12,5081 |
| 14,5 | 110,1928 | 0,4466 | 6,51 | 6,11 | 56,59 | -151,19 | 14,4567 |
| 16,55 | 125,7387 | 0,4312 | 6,51 | 6,13 | 58,25 | -139,88 | 16,5053 |
| 18,6 | 138,3005 | 0,4207 | 6,52 | 6,17 | 58,94 | -123,87 | 18,5551 |
| 20,55 | 153,1892 | 0,4122 | 6,51 | 6,04 | 60,25 | -195,12 | 20,5035 |
| 22,55 | 167,1809 | 0,4074 | 6,52 | 6,11 | 60,56 | -157,04 | 22,5035 |
| 24,5 | 181,2141 | 0,4045 | 6,53 | 6,12 | 60,99 | -157,04 | 24,4530 |
| 29,5 | 216,7943 | 0,3953 | 6,50 | 6,09 | 62,03 | -157,04 | 29,4520 |

Concentrazione media dell'alimentazione = 5,01mM

| $\Delta P(\text{bar})$ | $J_v(\text{L}/(\text{h} \cdot \text{m}^2))$ | $C_p(\text{mM})$ | pH_f | pH_p | $R(\%)$ | $\text{RH}^+(\%)$ | $\Delta P_{\text{eff}}(\text{bar})$ |
|------------------------|---|------------------|---------------|---------------|---------|-------------------|-------------------------------------|
| 22,55 | 163,5379 | 1,3628 | 6,51 | 6,06 | 72,81 | -181,84 | 22,2785 |
| 24,5 | 178,2916 | 1,3462 | 6,52 | 6,07 | 73,07 | -181,84 | 24,2283 |
| 29,5 | 210,9260 | 1,2925 | 6,50 | 6,03 | 74,17 | -195,12 | 29,2240 |

Concentrazione media dell'alimentazione = 10,21mM

| $\Delta P(\text{bar})$ | $J_v(\text{L}/(\text{h} \cdot \text{m}^2))$ | $C_p(\text{mM})$ | pH_f | pH_p | $R(\%)$ | $\text{RH}^+(\%)$ | $\Delta P_{\text{eff}}(\text{bar})$ |
|------------------------|---|------------------|---------------|---------------|---------|-------------------|-------------------------------------|
| 22,55 | 156,3803 | 2,1457 | 6,50 | 5,86 | 79,02 | -336,52 | 21,9491 |
| 24,5 | 171,7783 | 2,1288 | 6,52 | 5,92 | 79,18 | -298,11 | 23,8979 |
| 29,5 | 203,1745 | 2,0865 | 6,53 | 5,96 | 79,49 | -271,54 | 28,8988 |

Concentrazione media dell'alimentazione = 20,23mM

| $\Delta P(\text{bar})$ | $J_v(\text{L}/(\text{h} \cdot \text{m}^2))$ | $C_p(\text{mM})$ | pH_f | pH_p | $R(\%)$ | $\text{RH}^+(\%)$ | $\Delta P_{\text{eff}}(\text{bar})$ |
|------------------------|---|------------------|---------------|---------------|---------|-------------------|-------------------------------------|
| 2,45 | 14,0988 | 9,6868 | 6,52 | 6,28 | 51,89 | -73,78 | 1,6729 |
| 4,45 | 27,3384 | 7,0689 | 6,53 | 6,10 | 64,98 | -169,15 | 3,4745 |
| 6,5 | 41,4921 | 5,7841 | 6,48 | 6,07 | 71,35 | -157,04 | 5,4289 |
| 8,5 | 54,9300 | 5,1234 | 6,50 | 5,96 | 74,74 | -246,74 | 7,3724 |
| 10,5 | 69,2024 | 4,6067 | 6,48 | 5,96 | 77,23 | -231,13 | 9,3377 |
| 12,55 | 83,6330 | 4,3175 | 6,48 | 5,93 | 78,72 | -254,81 | 11,3625 |
| 14,5 | 95,4256 | 4,0576 | 6,52 | 5,93 | 79,90 | -289,05 | 13,3005 |
| 16,55 | 109,9263 | 3,9639 | 6,52 | 5,95 | 80,51 | -271,54 | 15,3325 |
| 18,6 | 123,4054 | 3,7951 | 6,52 | 5,92 | 81,20 | -298,11 | 17,3810 |
| 20,55 | 135,3935 | 3,6889 | 6,51 | 5,97 | 81,68 | -246,74 | 19,3268 |
| 22,55 | 146,2603 | 3,6492 | 6,51 | 5,97 | 82,01 | -246,74 | 21,3128 |
| 24,5 | 158,6242 | 3,6448 | 6,54 | 5,97 | 82,03 | -271,54 | 23,2625 |
| 29,5 | 188,9125 | 3,5258 | 6,54 | 5,97 | 82,58 | -271,54 | 28,2573 |

Concentrazione media dell'alimentazione = 50,23mM

| $\Delta P(\text{bar})$ | $J_v(\text{L}/(\text{h} \cdot \text{m}^2))$ | $C_p(\text{mM})$ | pH_f | pH_p | $R(\%)$ | $\text{RH}^+(\%)$ | $\Delta P_{\text{eff}}(\text{bar})$ |
|------------------------|---|------------------|---------------|---------------|---------|-------------------|-------------------------------------|
| 2,45 | 7,5258 | 27,7151 | 6,50 | 6,39 | 44,73 | -28,82 | 0,7817 |
| 4,45 | 16,2958 | 19,9380 | 6,51 | 6,26 | 60,24 | -77,83 | 2,2033 |
| 6,5 | 28,1220 | 15,3235 | 6,51 | 6,23 | 69,54 | -90,55 | 3,8978 |
| 8,5 | 40,7847 | 12,8988 | 6,50 | 6,10 | 74,31 | -151,19 | 5,7257 |
| 10,5 | 52,6500 | 11,3574 | 6,52 | 6,06 | 77,33 | -188,40 | 7,6193 |
| 12,55 | 65,2928 | 10,2252 | 6,48 | 6,00 | 79,61 | -202,00 | 9,5810 |
| 14,5 | 76,1172 | 9,6335 | 6,48 | 5,95 | 80,85 | -238,84 | 11,4746 |
| 16,55 | 89,0393 | 9,0327 | 6,53 | 5,96 | 82,01 | -271,54 | 13,4882 |
| 18,6 | 99,2815 | 8,5875 | 6,53 | 5,95 | 82,89 | -280,19 | 15,5051 |
| 20,55 | 111,9570 | 8,3674 | 6,52 | 5,92 | 83,37 | -298,11 | 17,4305 |
| 22,55 | 122,3360 | 8,1184 | 6,53 | 5,97 | 83,88 | -263,08 | 19,4078 |
| 24,5 | 134,3484 | 7,9720 | 6,44 | 5,99 | 84,17 | -181,84 | 21,3469 |
| 29,5 | 159,7072 | 7,7913 | 6,52 | 6,00 | 84,46 | -231,13 | 26,3500 |

Concentrazione media dell'alimentazione = 100,87mM

| $\Delta P(\text{bar})$ | $J_v(\text{L}/(\text{h}*\text{m}^2))$ | $C_p(\text{mM})$ | pH_f | pH_p | $R(\%)$ | $\text{RH}^+(\%)$ | $\Delta P_{\text{eff}}(\text{bar})$ |
|------------------------|---------------------------------------|------------------|---------------|---------------|---------|-------------------|-------------------------------------|
| 22,55 | 96,1096 | 16,0061 | 6,49 | 6,07 | 84,14 | -163,03 | 16,1871 |
| 24,5 | 102,6707 | 15,5671 | 6,47 | 5,99 | 84,54 | -202,00 | 18,1698 |
| 29,5 | 128,0410 | 14,7397 | 6,49 | 5,98 | 85,41 | -223,59 | 23,0826 |

Concentrazione media dell'alimentazione = 199,30mM

| $\Delta P(\text{bar})$ | $J_v(\text{L}/(\text{h}*\text{m}^2))$ | $C_p(\text{mM})$ | pH_f | pH_p | $R(\%)$ | $\text{RH}^+(\%)$ | $\Delta P_{\text{eff}}(\text{bar})$ |
|------------------------|---------------------------------------|------------------|---------------|---------------|---------|-------------------|-------------------------------------|
| 22,55 | 54,0554 | 39,3041 | 6,51 | 6,05 | 80,28 | -188,40 | 10,6011 |
| 24,5 | 60,1029 | 37,2937 | 6,47 | 6,13 | 81,29 | -118,78 | 12,4516 |
| 29,5 | 81,3545 | 32,5917 | 6,49 | 6,06 | 83,65 | -169,15 | 17,1019 |

Reiezioni asintotiche

Condizioni operative:

Volume di permeato prelevato = 3ml

Temperatura = 25°C

$\Delta P = 29.5\text{bar}$

pH = 5,8

| $C_{\text{feed}}(\text{mM})$ | $C_p(\text{mM})$ | pH_f | pH_p | $R(\%)$ | $\text{RH}^+(\%)$ | $J_v(\text{L}/(\text{h}*\text{m}^2))$ | $\Delta P_{\text{eff}}(\text{bar})$ |
|------------------------------|------------------|---------------|---------------|---------|-------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|
| 1,0329 | 0,2969 | 5,80 | 5,55 | 71,26 | -77,83 | 207,0822 | 29,4453 |
| 5,0451 | 0,8608 | 5,79 | 5,49 | 82,94 | -99,53 | 202,0202 | 29,1888 |
| 10,2800 | 1,4500 | 5,77 | 5,45 | 85,89 | -108,93 | 168,6625 | 28,8433 |
| 20,1360 | 2,1750 | 5,77 | 5,24 | 89,20 | -238,84 | 182,2921 | 28,1642 |
| 50,2000 | 5,0300 | 5,77 | 5,16 | 89,98 | -307,38 | 157,0105 | 26,1407 |
| 100,2688 | 11,4055 | 5,81 | 5,21 | 88,63 | -298,11 | 126,7909 | 22,8911 |
| 201,4501 | 27,5625 | 5,81 | 5,29 | 86,32 | -231,13 | 78,8001 | 16,5678 |

pH = 5,0

| C_{feed}(mM) | C_p(mM) | pH_f | pH_p | R(%) | RH⁺(%) | J_v(L/(h*m²)) | ΔP_{eff}(bar) |
|-----------------------------|--------------------------|-----------------------|-----------------------|-------------|--------------------------|---|------------------------------|
| 1,1151 | 0,1843 | 4,99 | 5,18 | 83,47 | 35,43 | 207,4492 | 29,4308 |
| 5,0497 | 0,5993 | 5,01 | 4,67 | 88,13 | -118,78 | 197,3425 | 29,1690 |
| 9,9547 | 1,0493 | 5,02 | 4,58 | 89,46 | -175,42 | 194,6661 | 28,8377 |
| 20,0370 | 2,0232 | 5,01 | 4,41 | 89,90 | -298,11 | 172,8671 | 28,1603 |
| 49,9806 | 4,9441 | 5,01 | 4,36 | 90,11 | -346,68 | 144,6576 | 26,1506 |
| 100,0620 | 10,6377 | 5,00 | 4,22 | 89,37 | -502,56 | 115,5135 | 22,8494 |
| 200,0143 | 26,0411 | 4,97 | 4,39 | 86,98 | -280,19 | 71,2515 | 16,5614 |

pH = 6,5

| C_{feed}(mM) | C_p(mM) | pH_f | pH_p | R(%) | RH⁺(%) | J_v(L/(h*m²)) | ΔP_{eff}(bar) |
|-----------------------------|--------------------------|-----------------------|-----------------------|-------------|--------------------------|---|------------------------------|
| 1,0411 | 0,3953 | 6,50 | 6,09 | 62,03 | -157,04 | 216,7943 | 29,4520 |
| 5,0038 | 1,2925 | 6,50 | 6,03 | 74,17 | -195,12 | 210,9260 | 29,2240 |
| 10,1709 | 2,0865 | 6,53 | 5,96 | 79,49 | -271,54 | 203,1745 | 28,8988 |
| 20,2351 | 3,5258 | 6,54 | 5,97 | 82,58 | -271,54 | 188,9125 | 28,2573 |
| 50,1467 | 7,7913 | 6,52 | 6,00 | 84,46 | -231,13 | 159,7072 | 26,3500 |
| 101,0288 | 14,7397 | 6,49 | 5,98 | 85,41 | -223,59 | 128,0410 | 23,0826 |
| 199,2980 | 32,5917 | 6,49 | 6,06 | 83,65 | -169,15 | 81,3545 | 17,1019 |