

**DOTTORATO DI RICERCA**

in Ingegneria Chimica, dell'Ambiente e della Sicurezza

**Ciclo XXI**

**Settore scientifico disciplinare di afferenza: ING-IND/24**

**FENOMENI DI TRASPORTO ED ELETTROSTATICI  
IN MEMBRANE DA NANOFILTRAZIONE**

**Presentata da:      Ing. Luigi Bruni**

**Coordinatore Dottorato**

**Prof. Ing. Giulio Cesare Sarti**

**Relatore**

**Prof. Ing. Serena Bandini**

**Esame finale anno 2009**

*a Emi*  
*la più grande forza motrice*

# SOMMARIO

## CAPITOLO I

Introduzione .....	1
I.1 Il processo di Nanofiltrazione .....	2
I.1.1 Generalità sul processo .....	2
I.1.2 Variabili e parametri caratteristici del processo .....	5
I.1.3 Opportunità di approfondimento per la ricerca .....	8
I.2 Piano di svolgimento dell'elaborato .....	10
Notazione .....	15

## CAPITOLO II

Modelli Di Trasporto per membrane da NanoFiltraZIONE: Il modello DSP&DE .....	16
II.1 CONSIDERAZIONI INTRODUTTIVE .....	17
II.2 Teoria: il modello Donnan steric pore & dielectric exclusion.....	22
II.2.1 Problema generale .....	22
II.2.2 Trasporto di materia attraverso la membrana .....	24
II.2.3 Impostazione del problema .....	28
II.2.4 Ripartizione interfacciale dei soluti.....	34
II.2.5 Procedure per il calcolo dei parametri.....	62
II.3 Conclusioni .....	66
Appendice II.A.....	68
Notazione .....	71
BIBLIOGRAFIA .....	73

## CAPITOLO III

Applicazioni del modello di trasporto e partizione.....	77
III.1 Introduzione .....	78
III.2 Risoluzione del modello di Trasporto e Partizione.....	74
III.2.1 Soluzione contenente elettrolita singolo: integrazione analitica dell'Eq. <sup>ne</sup> di Nernst-Planck <sup>1</sup> .....	74
III.2.2 Soluzione numerica del modello DSP&DE .....	77
III.2.3 Versioni semplificate del modello .....	92
III.3 Applicazione del modello DSP&DE .....	100
III.3.1 Calcolo della carica di Membrana .....	101
III.4 Applicazione del modello di trasporto alle membrane CSM NE70 .....	103
III.4.1 Risultati sperimentali con soluzioni di elettroliti .....	103
III.4.2 Studio dei fenomeni di trasporto all'interno dei pori.....	113
III.5 conclusioni .....	116
APPENDICE III.A.....	118
Notazione .....	121
BIBLIOGRAFIA .....	123

CAPITOLO IV

Fenomeni elettrostatici: la carica di membrana .....	125
IV.1 Stato dell'arte: la carica di membrana .....	126
IV.1.1 Aspetti generali .....	126
IV.1.2 Caratterizzazione delle membrane .....	127
IV.1.3 Osservazioni sperimentali .....	130
IV.1.4 Aspetti di modellazione .....	132
IV.2 Teoria: il modello adsorption-amphoteric .....	136
IV.2.1 Impostazione del problema: fenomeni di base .....	136
IV.3 Applicazioni del modello ADS-AMF .....	153
IV.4 Risultati .....	160
IV.5 Discussione dei risultati e Conclusioni .....	170
Notazione .....	174
BIBLIOGRAFIA .....	176

CAPITOLO V

Studio dei fenomeni relativi al meccanismo di formazione della carica .....	178
V.1 Introduzione .....	179
V.2 Previsioni del modello ADS-AMF .....	181
V.3 Conclusioni .....	189
Notazione .....	191
Bibliografia .....	192

CAPITOLO VI

Verifica sperimentale degli andamenti di carica .....	193
VI.1 Introduzione .....	194
VI.2 Applicazione del modello a soluzioni acquose di sali singoli .....	195
VI.3 carica di membrana da misure di $\zeta$ -potential .....	204
VI.4 Osservazioni generali sulla carica di membrana nel caso di soluzioni multicomponente .....	206
VI.5 Conclusioni .....	209
Notazione .....	212
Bibliografia .....	213

CAPITOLO VII .....	214
Conclusioni .....	214

Appendice 1

Caratterizzazione delle membrane: impianto e procedura operativa .....	I
MODULO .....	III
PROCEDURA OPERATIVA .....	IV
Prove con soluzioni di NaCl, CaCl <sub>2</sub> e Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	VI

---

# CAPITOLO I

---

## INTRODUZIONE

*“Nel mezzo del cammin di nostra vita...”*

## I.1 IL PROCESSO DI NANOFILTRAZIONE

### I.1.1 Generalità sul processo

La nanofiltrazione (NF) fa parte dei cosiddetti processi a membrana che comprendono tra gli altri l'osmosi inversa (RO), l'ultrafiltrazione (UF), la microfiltrazione (MF), la dialisi e l'elettrodialisi (ED). Il processo di nanofiltrazione si pone in posizione intermedia rispetto a quelli di ultrafiltrazione e di osmosi inversa (Figura 1).

La caratteristica più rilevante del processo di nanofiltrazione riguarda la possibilità di separare le soluzioni elettrolitiche in base alla valenza degli ioni, trattenendo in maniera pressoché completa gli zuccheri. Infatti, le membrane da nanofiltrazione trattengono la maggior parte dei sali multivalenti (es.  $MgSO_4$ ) permettendo 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 garantisce una netta riduzione delle spese energetiche, in particolare le spese di pompaggio.

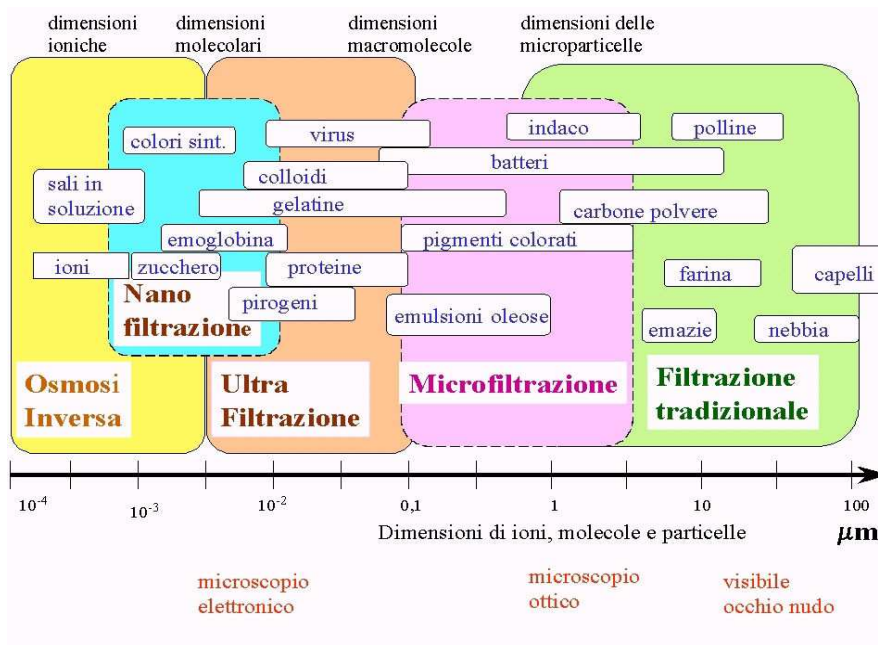


Figura 1: “spettro” d’azione e caratteristiche di separazione di alcuni processi a membrana

Le membrane da nanofiltrazione possono essere costituite da materiale organico,

così come da materiale inorganico. Lo strato attivo di queste membrane è generalmente limitato ad un film sottile di polimero che presenta gruppi idrofilici, spesso carichi negativamente, supportati su un materiale idrofobico e altamente poroso. Generalmente sono caratterizzate da un raggio dei pori medio dell'ordine del nanometro e il relativo peso molecolare di cut-off nominale varia da 100 a 1000 Da.

Le principali applicazioni del processo di nanofiltrazione riguardano la dissalazione parziale dell'acqua e la separazione con concentrazione di soluti organici con peso molecolare tra 300 e 1000 g mol<sup>-1</sup>. La separazione che le membrane attuano nei confronti di soluti neutri, è descrivibile attraverso il meccanismo a "setaccio", correlato al rapporto tra le dimensioni dei soluti e quelle dei pori della membrana. Nel caso di soluzioni elettrolitiche, oltre agli effetti sterici, per i quali la separazione è imputabile ai valori del raggio ionico e ad effetti d'idratazione, intervengono anche meccanismi di separazione di natura elettrostatica, quali l'effetto Donnan e l'esclusione dielettrica.

Una delle più comuni applicazioni della nanofiltrazione è nell'addolcimento dell'acqua, che consiste nella rimozione della durezza e dei composti organici disciolti. 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. 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.

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.

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 contro-ioni;
- la reiezione di solito diminuisce all'aumentare della concentrazione e l'effetto è più evidente per elettroliti con contro-ioni 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.



### I.1.2 Variabili e parametri caratteristici del processo

La forza motrice del processo di nanofiltrazione è rappresentata dal gradiente di pressione applicato attraverso la membrana,  $\Delta P$ , il quale spinge il solvente e le specie più piccole attraverso i pori, mentre le specie più grandi vengono trattenute. Il risultato che ne consegue è la scissione dell'alimentazione 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 2.

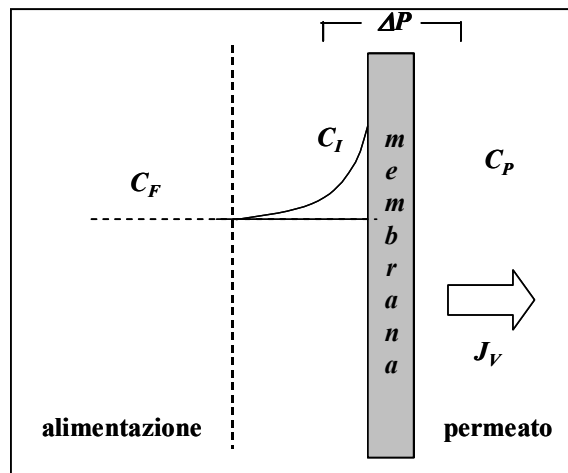


Figura 2 : schematizzazione di un processo a membrana.

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:

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

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:

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

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.

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 2. 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 il flusso transmembrana totale. Nel caso di soluzioni elettrolitiche, la permeabilità della membrana,  $L_p$ , viene definita come segue:

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

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

$$(I.4) \quad \Delta\pi = \pi(c_I) - \pi(c_P)$$

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, rappresentata dalla Eq.<sup>ne</sup> (I.5):

$$(I.5) \quad \frac{J_V}{k_L} = \ln \frac{c_I - c_P}{c_F - c_P}$$

in cui  $k_L$  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 da non trascurare, 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.

### ***1.1.3 Opportunità di approfondimento per la ricerca***

Nei paragrafi precedenti si è cercato di mettere in evidenza l'adattabilità delle membrane da nanofiltrazione a problemi diversi, in condizioni operative differenti e sono state definite delle grandezze che permettono di valutare le possibilità offerte da questo tipo di processo, principalmente in termini di prestazioni fornite dalle membrane. La capacità di predire le prestazioni delle membrane da nanofiltrazione è molto importante per il progetto e la gestione di processi di separazione a membrana.

Tali prestazioni sono strettamente legate ai fenomeni di trasporto che regolano il moto dei soluti all'interno della matrice della membrana. Risulta, quindi, di rilevante importanza la conoscenza e lo studio di questi fenomeni; l'obiettivo finale è quello di mettere a punto modelli di trasporto appropriati che meglio descrivano il flusso dei soluti all'interno della membrana.

I modelli di trasporto dei soluti non possono, però, prescindere dalle caratteristiche fisiche della membrana come, ad esempio, tipo di materiale della fase attiva, porosità, raggio medio dei pori, spessore del film attivo, eventuale densità di carica fissa ed altri. A tal proposito, le informazioni fornite dalle case costruttrici di

membrane sono carenti e riguardano, tutt'al più, dati di reiezione ad alti flussi di volume in particolari condizioni di funzionamento. Da qui la necessità di identificare i modelli di trasporto attraverso una serie di parametri, cosiddetti aggiustabili, che dipendono strettamente dalla membrana considerata e la cui stima costituisce un'informazione fondamentale nella previsione delle prestazioni.

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 dei parametri aggiustabili propri della membrana sulla quale si opera. La procedura di caratterizzazione di membrane deve chiarire le modalità di svolgimento delle prove sperimentali e le finalità che esse dovrebbero conseguire.

Ogni modello matematico si avvale di approssimazioni e semplificazioni che non devono, comunque, snaturare la comprensione fisica del problema.

Le membrane da nanofiltrazione sono caratterizzate dalla presenza di pori nella matrice di dimensioni caratteristiche dell'ordine del nanometro, quindi del tutto paragonabili alle dimensioni medie delle molecole organiche a basso peso molecolare (ad esempio zuccheri quali glucosio e lattosio) e degli ioni. Inoltre la matrice, generalmente polimerica, delle membrane da nanofiltrazione è caratterizzata, inoltre, da carica positiva o negativa a seconda del materiale costituente. Quindi, un modello matematico che voglia descrivere e predire le prestazioni di tali membrane deve necessariamente contemplare effetti sterici ed elettrostatici tra i meccanismi di separazione dei soluti e soprattutto non può prescindere dalla comprensione dei fenomeni alla base del meccanismo di formazione della carica, essendo questo il parametro che maggiormente influenza le caratteristiche di separazione del processo.

Negli ultimi anni, nel tentativo di sviluppare modelli di trasporto di soluti in membrane da nanofiltrazione, sono stati proposti sostanzialmente due approcci diversi: 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 si assume la stessa come un mezzo omogeneo.

La possibilità di estendere in maniera più semplice il problema della modellazione del trasporto di ioni al caso di soluzioni multicomponenti ha focalizzato l'attenzione dei ricercatori principalmente verso la tipologia di modelli che traggono origine dal primo approccio, tra i quali ricopre un ruolo rilevante il modello DSPM, acronimo di Donnan Steric Pore Model, sviluppato da Bowen e da suoi collaboratori, e basato su meccanismi di separazione di tipo sterico ed elettrostatico, ipotizzando la superficie della membrana 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; inoltre un ruolo rilevante viene giocato anche dai fenomeni dielettrici. Per quanto riguarda il trasporto delle specie all'interno della membrana, si fa riferimento all'eq. di Nernst-Planck, che tiene conto di moti convettivi, diffusivi e sotto l'azione di un campo elettrico, nel caso di specie ioniche.

Tuttavia, nonostante i miglioramenti concernenti la modellazione del trasporto di ioni in membrana ottenuti dalla ricerca negli ultimi anni, si è ancora lontani dall'aver a disposizione un modello univoco in grado di descrivere i fenomeni coinvolti in maniera chiara. Oltretutto, la palese incapacità del modello di non riuscire a prevedere gli andamenti sperimentali di reiezione nella gran parte dei casi relativi a miscele multicomponenti e le difficoltà legate alla convergenza numerica degli algoritmi risolutivi hanno fortemente limitato gli sviluppi del processo anche e soprattutto in termini applicativi.

Non da ultimo, la necessità di poter prevedere ed interpretare l'andamento della carica di membrana al variare delle condizioni operative e la capacità di sviluppare un modello matematico in grado di descrivere correttamente il fenomeno e che, allo stesso tempo, possa essere inserito facilmente all'interno di modelli di trasporto, al fine di utilizzare questi ultimi in maniera del tutto previsionale, rappresentano punti chiave non ancora definiti, che meritano un certo approfondimento.

## **I.2 PIANO DI SVOLGIMENTO DELL'ELABORATO**

Il lavoro presentato contenuto in questa tesi è sostanzialmente diviso in due contributi, il primo concernente il modello di trasporto DSP&DE, acronimo di Donnan

steric pore and dielectric exclusion, e il secondo relativo alla modellazione del meccanismo di formazione della carica e alla presentazione del modello “adsorption-amphoteric” e delle sue potenzialità applicative.

La prima parte, relativa ai capitoli II, III di questa tesi, comincia con la presentazione del problema generale del trasporto di soluti all’interno di membrane da nanofiltrazione. Nel capitolo II, verranno introdotte le equazioni alla base del modello DSP&DE, che rappresenta una razionalizzazione dei modelli esistenti sviluppati a partire dal modello DSPM, nel quale sono stati integrati i fenomeni di esclusione dielettrica, per quanto riguarda la separazione di elettroliti nella filtrazione di soluzioni acquose in processi di Nanofiltrazione. Il modello DSP&DE, una volta definita la tipologia di elettroliti presenti nella soluzione alimentata e la loro concentrazione, viene completamente definito da tre parametri aggiustabili, strettamente riconducibili alle proprietà della singola membrana: il raggio medio dei pori all’interno della matrice, lo spessore effettivo e la densità di carica di membrana; in più può essere considerato un ulteriore parametro aggiustabile del modello il valore che la costante dielettrica del solvente assume quando confinato in pori di ridotte dimensioni.

L’impostazione generale del modello DSP&DE, prevede la presentazione dei fenomeni di trasporto all’interno della membrana, descritti attraverso l’equazione di Nerst-Planck, e lo studio della ripartizione a ridosso dell’interfaccia membrana/soluzione esterna, che tiene in conto di diversi contributi: l’impedimento sterico, la non idealità della soluzione, l’effetto Donnan e l’esclusione dielettrica. Il capitolo si chiude con la presentazione di una procedura consigliata per la determinazione dei parametri aggiustabili del modello di trasporto.

Il Capitolo III contiene una serie di applicazioni del modello DSP&DE; dopo una digressione relativa alla soluzione numerica del sistema di equazioni differenziali che compongono il modello si passa allo studio dei vincoli imposti dal II principio della termodinamica al sistema che permette di ottenere una guida alla scelta delle variabili di tearing tali da garantire la convergenza dell’algoritmo. Inoltre verrà dimostrato come dall’applicazione del II principio risulti definita la reiezione asintotica. Il capitolo prosegue con una serie di applicazioni del modello; in particolare verrà messa in evidenza la capacità del modello di descrivere gli andamenti sperimentali di reiezioni ottenuti dalla caratterizzazione delle membrane organiche CSM NE70 anche al caso di

soluzioni contenenti miscele di NaCl + CaCl<sub>2</sub>. Infatti la revisione di alcuni aspetti teorici del modello di trasporto ha permesso di migliorare le capacità previsionale dello stesso che è stato facilmente applicato al caso di soluzioni contenenti tre ioni. Inoltre il modello viene applicato quale strumento atto ad ottenere informazioni utili per lo studio dei fenomeni coinvolti nel meccanismo di formazione della carica; dall'elaborazione dei dati sperimentali di reiezione in funzione del flusso è possibile ottenere dei valori di carica di membrana, assunta quale parametro aggiustabile del modello, che sicuramente risentiranno delle ipotesi e delle semplificazioni alla base del DSP&DE nonché del valore fissato per gli altri parametri presenti nel modello, ma che, d'altra parte, permettono di confrontare con affidabilità gli andamenti qualitativi ottenuti per la carica volumetrica di membrana al variare della concentrazione di sale nella corrente in alimentazione, del tipo di elettrolita studiato e del pH della soluzione.

Il lavoro continua con la seconda parte della tesi relativa allo studio ed alla modellazione del meccanismo di formazione della carica, contenuta nei Capitoli IV, V e VI.

Il punto di partenza di questo studio è rappresentato dai valori di carica ottenuti dall'elaborazione dei dati sperimentali di reiezione con il modello di trasporto, e tali valori verranno considerati quali valori "sperimentali" di riferimento con i quali confrontare i risultati ottenuti.

Nel Capitolo IV, dopo una breve sezione sullo stato dell'arte della carica di membrana contenete riferimenti a tecniche sperimentali di caratterizzazione delle membrane da nanofiltrazione in termini di carica e ad aspetti di modellazione, si procederà alla presentazione del modello teorico "adsorption-amphoteric" sviluppato al fine di descrivere ed interpretare i diversi comportamenti sperimentali ottenuti per la carica di membrana al variare delle condizioni operative.

Nel modello la membrana è schematizzata come un insieme di siti attivi di due specie: il gruppo di siti idrofobici e quello de siti idrofilici, in grado di supportare le cariche derivanti da differenti meccanismi chimici e fisici. I principali fenomeni presi in considerazione nel determinare la carica volumetrica di membrana sono:



- i)* la dissociazione acido/base dei siti idrofilici;
- ii)* il site-binding dei contro-ioni sui siti idrofilici dissociati;
- iii)* l'adsorbimento competitivo degli ioni in soluzione sui gruppi funzionali idrofobici.

La struttura del modello è del tutto generale ed è in grado di mettere in evidenza quali sono i fenomeni rilevanti che intervengono nel determinare la carica di membrana; per questo motivo il modello permette di indagare il contributo di ciascun meccanismo considerato, in funzione delle condizioni operative.

Successivamente alla descrizione teorica del modello e dei principali fenomeni presi in considerazione, l'equazione generale ottenuta viene applicata ai valori di carica disponibili per membrane Desal 5-DK nel caso di soluzioni contenenti singoli elettroliti, in particolare NaCl e CaCl<sub>2</sub>.

L'applicazione a questi dati permetterà di mettere in evidenza due aspetti fondamentali del modello: in primis la sua capacità di descrivere andamenti molto diversi tra loro per la carica di membrana facendo riferimento agli stessi tre semplici meccanismi, dall'altra parte permette di studiare l'effetto di ciascun meccanismo sull'andamento della carica totale di membrana e il suo peso relativo. Quest'ultimo aspetto consente di analizzare la dipendenza dei parametri che compaiono nel modello dalle condizioni operative e permette, previa uno studio di tale dipendenza, di effettuare delle previsioni sugli andamenti di carica e sui fenomeni relativi coinvolti nel meccanismo di formazione della carica. I risultati di tale studio sono riportati nel Capitolo V della tesi, in cui è contenuto sia l'analisi specifica dei casi di studio analizzati nel Capitolo IV sia le previsioni ottenute attraverso l'applicazione del modello ADS-AMF per gli andamenti di carica nel caso di condizioni di acidità per i quali non sono disponibili dati "sperimentali" ed anche per il caso di soluzioni contenenti elettroliti singoli simmetrici (2:2) e non simmetrici (1:2) per membrane organiche del tipo delle Desal.

Infine nel Capitolo VI vengono verificate le previsioni ottenute dal modello attraverso il confronto con dati sperimentali di carica ottenuti dall'elaborazione dei dati sperimentali di reiezione disponibili per il caso di membrane CSM NE70. Tale confronto ha messo in evidenza le buone capacità previsionali del modello soprattutto nel caso di elettroliti non simmetrici quali CaCl<sub>2</sub> e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. In particolare nel caso un cui lo ione

divalente rappresenta il contro-ione rispetto alla carica propria di membrana, la carica di membrana è caratterizzata da un andamento unimodale (contraddistinto da un estremo) con la concentrazione di sale in alimentazione. Ciò evidenzia la rilevanza dei fenomeni di site-binding a valori bassi della concentrazione e il prevalere dell'adsorbimento degli ioni sui siti idrofobici all'aumentare della concentrazione: il loro opposto andamento provoca la presenza del punto di massimo/minimo nella funzione di  $(-X)$  vs la forza ionica in alimentazione. I diversi andamenti ottenuti dal confronto tra le previsioni del modello ed i risultati sperimentali nel caso di  $\text{CaCl}_2$  a pH 3.5 e di  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a pH 5.8 rispettivamente, richiedono un ulteriore studio dei fenomeni coinvolti e analisi sperimentali aggiuntive per comprendere i fenomeni implicati nella formazione della carica per queste fissate condizioni operative.

Il capitolo e la tesi si chiudono con l'estensione del modello ADS-AMF al caso di soluzioni multicomponenti: viene presentata una regola di mescolamento che permette di ottenere la carica per le soluzioni elettrolitiche multicomponenti a partire dai valori disponibili per i singoli ioni componenti la miscela.

NOTAZIONE

$c$	concentrazione molare	$\text{mol m}^{-3}$
$J_V$	flusso di volume totale	$\text{m s}^{-1}$
$k_L$	coefficiente di trasporto di materia	$\text{m s}^{-1}$
$L_p$	permeabilità idraulica della membrana	$\text{m s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$
$P$	pressione	Pa
$r_p$	raggio medio dei pori	m
$R$	reiezione	(-)
$T$	temperatura	$^{\circ}\text{C}$
$X$	densità di carica volumetrica	$\text{mol m}^{-3}$
$x$	coordinata assiale all'interno della membrana	m
$z$	valenza ionica	(-)

*Lettere greche*

$\delta$	spessore effettivo della membrana, che tiene in conto della tortuosità e della porosità	m
$\Delta$	differenza	
$\Delta P$	differenza di pressione attraverso la membrana	Pa
$\Delta P_{eff}$	differenza di pressione effettiva	Pa
$\pi$	pressione osmotica	Pa

*Apici e pedici*

$i$	ione o soluto neutro
1	catione
2	anione
P	permeato
I	interfaccia membrana/alimentazione
F	alimentazione

---

# CAPITOLO II

---

## MODELLI DI TRASPORTO PER MEMBRANE DA NANOFILTRAZIONE: IL MODELLO DSP&DE

*"Per altra via, per altri porti  
verrai a spiaggia, non qui, per passare:  
più lieve legno convien che ti porti"*

## II.1 CONSIDERAZIONI INTRODUTTIVE

Il recente ed ampio sviluppo della Nanofiltration (NF) ha messo in evidenza le reali potenzialità applicative di questo innovativo processo a membrana per la separazione, nonché per la depurazione delle miscele di liquidi. Lo sviluppo di modelli matematici che descrivono i meccanismi di trasporto attraverso la membrana è fondamentale per prevedere ed ottimizzare le prestazioni della membrana, in caso di sistemi semplici, così come nel caso di sistemi multicomponenti (contenente sia le miscele di elettroliti e soluti neutri).

Le membrane da NF, siano esse polimeriche o ceramiche, mostrano caratteristiche di separazione che sono intermedie tra l'Ultrafiltrazione e l'Osmosi Inversa. La peculiarità più interessante del processo è la possibilità di separare le soluzioni di elettroliti, sulla base della valenza degli ioni e di ottenere una pressoché completa ritenzione di composti neutri come gli zuccheri complessi.

Nel caso di soluti neutri, la ripartizione tra la corrente in alimentazione e la membrana è principalmente legata all'impedimento sterico e quindi alla dimensione delle molecole e il peso molecolare di cut-off è generalmente sufficiente per descrivere l'efficienza di separazione della membrana. Nel caso di soluzioni di elettroliti, le caratteristiche di separazione della membrana sono influenzate notevolmente dal tipo e dalla valenza della specie ionica, nonché dal tipo di materiale da cui la membrana è costituita; molto importanti risultano inoltre le condizioni operative come i valori di pH e forza ionica della soluzione in alimentazione<sup>1-30</sup>.

Con sali simmetrici monovalenti, come NaCl o KCl, la reiezione generalmente diminuisce all'aumentare della concentrazione a valori costanti di pH, mentre è caratterizzata dalla presenza di un minimo al variare del pH nella corrente in alimentazione<sup>1-30</sup>.

Nel caso di elettroliti non-simmetrici, al contrario, le interazioni chimiche del sale con la membrana possono essere considerevoli; gli andamenti della reiezione con la concentrazione di sale sono spesso invertiti rispetto al comportamento osservato con elettroliti simmetrici monovalenti<sup>6,10-13,15-17,19,25,26,29</sup>. A titolo di esempio, nel caso di soluzioni acquose trattate con membrane poliammidiche, a bassa concentrazione di sale, la reiezione di MgCl<sub>2</sub>, aumenta all'aumentare della concentrazione e si ottiene un massimo per la reiezione sia con l'aumento della concentrazione di sale sia con la

diminuzione dell'acidità della soluzione alimentata. Gli stessi andamenti si osservano anche nel caso di  $\text{CaCl}_2$ . Tale comportamento sperimentale per la reiezione è riscontrato anche nel caso di membrane inorganiche<sup>16,17,25</sup>.

D'altro canto, caratterizzazioni dirette per via elettrochimica (misure elettrocinetiche del potenziale di streaming<sup>6,7,18,31-38</sup>, misure di potenziale di membrana<sup>27,28,39,40</sup>, prove sperimentali di titolazione<sup>41,42</sup>) del materiale che costituisce la membrana è costituita mettono in evidenza che la superficie di quest'ultima è dotata di cariche che sono strettamente dipendenti dal pH dell'alimentazione, nonché dal tipo e dalla concentrazione degli elettroliti. Inoltre, le interazioni fisico-chimiche degli ioni polivalenti con la membrana sono più forti rispetto a quelle normalmente esistenti con elettroliti monovalenti, in particolare, a fissati valori di pH, le interazioni tra i siti ionizzati della membrana e gli ioni calcio possono essere così rilevanti da provocare un cambiamento nel segno dello  $\zeta$ -potential e il punto di carica nulla risulta essere notevolmente influenzato dalla concentrazione di sale<sup>36</sup>. In linea generale, il comportamento anfotero di membrane da NF è legato alla presenza di una carica superficiale di membrana il cui valore e segno è legato al contributo di una carica propria (strettamente connessa al materiale della membrana e causata dalla dissociazione acido/base dei siti idrofilici), che risulta essere schermata dagli ioni disciolti (che danno origine al fenomeno di site-binding sui siti idrofilici dissociati) e al contributo di una carica di adsorbimento sui siti idrofobici della membrana<sup>32,39,40,43-47</sup>.

La questione relativa alla modellazione matematica del trasporto di elettroliti e soluti neutri attraverso membrane cariche è ben noto da circa quaranta anni<sup>48-51</sup>. I punti chiave del problema possono essere individuati principalmente nella caratterizzazione della membrana, che può essere vista come un mezzo omogeneo o altresì come un mezzo poroso, nonché nella comprensione dei fenomeni elettrostatici che danno luogo alla ripartizione degli ioni e che interessano il trasporto delle specie ioniche attraverso la membrana. Tutti questi aspetti sono correlati essenzialmente alla presenza di una carica sulla superficie della membrana.

L'esistenza dei pori sulla superficie delle membrane da NF è confermata da misure sperimentali realizzate attraverso l'utilizzo del microscopio atomico<sup>52-55</sup>: le dimensioni medie dei pori sono comprese tra 0,3 e 1 nm, maggiore solo di un ordine di grandezza rispetto alle dimensioni atomiche. La combinazione tra le dimensioni dei pori

dell'ordine della nano-scala con materiali carichi elettricamente rende il problema della ripartizione e del trasporto estremamente complesso, in quanto sono coinvolti numerosi fenomeni.

Originariamente la descrizione del trasporto di ioni nella NF era basata su approcci fenomenologici derivanti dai processi di termodinamica irreversibile<sup>48-50</sup>, in cui la membrana è sostanzialmente assunta come una scatola nera; in questi modelli, è difficile caratterizzare la struttura e le proprietà elettriche della membrana e l'estensione a sistemi multicomponenti è molto complessa. Tuttavia, alcuni autori hanno applicato con successo questo tipo di modelli al problema<sup>56,57-61</sup>.

Il trasporto di soluti non carichi è stato in primo luogo descritto tramite l'utilizzo di modelli idrodinamici relativi al mezzo continuo<sup>62</sup>; più tardi, le membrane porose sono state modellate come fasci di pori a forma cilindrica e il trasporto di soluti è stato corretto per tenere conto di una diffusione e di una convezione ostacolate a causa di interazioni fra la membrana e il soluto, dovute al moto di una specie in uno spazio ridotto<sup>63</sup>.

Oggi, è noto come il meccanismo di separazione del processo sia principalmente correlato ad effetti sterici e ed elettrostatici tra la membrana e la soluzione esterna. La maggior parte dei modelli recentemente sviluppati si basa su di una visione porosa della membrana e propongono di descrivere il trasporto di materia attraverso l'equazione di Nernst-Planck estesa (ENP). Alcuni di essi rappresentano l'applicazione del modello space charge (SCM) originariamente proposto dalla Gross & Osterle<sup>64</sup> e da Jacazio et al.<sup>65</sup>, in cui il flusso volumetrico è descritto attraverso l'equazione di Navier-Stokes, gli ioni sono trattati come cariche puntiformi che si muovono attraverso la membrana secondo la NP, e la distribuzione radiale di potenziale elettrico e la concentrazione di ioni sono rappresentate mediante l'utilizzo dell'equazione di Poisson-Boltzmann<sup>63,64,66-69</sup>.

A causa della sua complessità numerica, vengono generalmente utilizzate versioni semplificate dello SCM come quelle proposte da Teorell<sup>70,71</sup> e Meyer & Sievers<sup>72</sup>.

Allo stato attuale, i modelli più utilizzati derivano dallo SCM con l'approssimazione che la concentrazione di ioni e il potenziale elettrico siano radialmente omogenei nei pori e che la carica sia distribuita uniformemente su tutto il

volume della membrana<sup>7-9,21,43,52,66,74-77</sup>. Tale approssimazione è valida per membrane debolmente cariche e pori sufficientemente piccoli, come indicato da diversi autori<sup>43,73,74</sup>.

Inoltre, la NP è opportunamente modificata da alcuni autori, al fine di tener conto del trasporto ostacolato attraverso pori stretti, confrontabili con le dimensioni molecolari delle specie che permeano la membrana.

Tutti questi modelli, tuttavia, assumono l'equilibrio di Donnan come unico fenomeno elettrostatico coinvolto nel meccanismo di partizione degli ioni alle interfacce tra la membrana e le fasi liquide. Solo dopo il 2000, alcuni autori hanno cominciato a studiare in maniera esaustiva ed a introdurre il fenomeno dell'esclusione dielettrica (DE) come un ulteriore effetto di partizione elettrostatica in grado di spiegare gli alti valori di reiezione misurati per contro-ioni multivalenti, per i quali il solo equilibrio di Donnan avrebbe erroneamente previsto una più favorevole ripartizione all'interno della membrana. Il meccanismo di DE degli ioni nelle membrane è stato in primo luogo considerato da Gluekauf<sup>78</sup> e, recentemente, anche da altri autori<sup>5-6,10,15,79-82</sup>.

Ad ogni modo, tutti i modelli si avvalgono di diversi parametri per caratterizzare la membrana: ci sono parametri strutturali come ad esempio il raggio medio dei pori, lo spessore della membrana, tortuosità e porosità, parametri elettrici come la carica di membrana superficiale o di volume e parametri elettrochimici, quali le costanti dielettriche della membrana e delle soluzioni dentro e fuori i pori. Inoltre, a seconda degli autori, tutti i parametri sono considerati come parametri aggiustabili o, in alternativa, alcuni di essi possono essere determinati da misure indipendenti come il "tangential streaming potential", il potenziale di filtrazione, il potenziale di membrana, la microscopia a forza atomica, misure di titolazione e così via.

Da un punto di vista generale, la descrizione dei fenomeni di trasporto che si verificano nelle membrane da NF è un problema caratterizzato da molteplici aspetti, che sarà esaminata nel dettaglio nei prossimi paragrafi. Anche se ogni anno sono stati pubblicati molti articoli relativi a questo argomento, il problema da risolvere è lo sviluppo di un modello che possa rappresentare un ragionevole compromesso tra i modelli molto complessi (in grado di descrivere la variazione delle proprietà della membrana, nonché il trasporto di massa attraverso di essa in funzione della posizione all'interno della membrana stessa) e modelli estremamente semplificati (i modelli



fenomenologici) che richiedono pochi parametri che devono essere calcolati in funzione delle variabili operativi e del tipo di soluto.

In seguito, sarà definito lo stato del problema fisico generale e verranno presi in considerazione i più avanzati modelli per descrivere:

- i)* il trasporto di soluti attraverso la membrana;
- ii)* il flusso di acqua o il flusso totale attraverso la membrana;
- iii)* la ripartizione del soluto alle interfacce tra la membrana e le fasi esterne;

Si farà riferimento alla versione generale del modello più usato allo stato attuale, il Donnan Steric Pore e Dielectric Exclusion model, che rappresenta una nuova versione, ampliata e modificata da alcuni autori, rispetto alla versione originale del Donnan Steric Pore model introdotta da Bowen e al. nel 1996<sup>9</sup>.

In questo capitolo, saranno presentati solo i fenomeni coinvolti nella caratterizzazione della membrana, assumendo come valori noti le concentrazioni del soluto esistenti all'interfaccia alimentazione/membrana. Per la valutazione della resistenza al trasporto di materia nelle fasi esterne della membrana, possono essere utilizzate tecniche convenzionali quali il modello della teoria del film o di qualsiasi altra applicazione specifica di esso a moduli da NF con soluzioni multicomponenti<sup>83,86</sup>. Il modello DSP&DE è pertanto introdotto come modello locale, con riferimento ad una sezione generica della membrana, le cui equazioni possono essere implementate in qualsiasi programma di simulazione per descrivere le prestazioni del modulo che si vuole analizzare.

## II.2 TEORIA: IL MODELLO DONNAN STERIC PORE & DIELETTRIC EXCLUSION

### II.2.1 Problema generale

Una membrana da nanofiltrazione (NF) separa due fasi liquide acquose (l'alimentazione e il permeato) tenuti a diversi valori di pressione ( $\Delta P$ ); le principali variabili operative sono legate alle condizioni nella corrente di alimentazione (tipi di soluto, concentrazione, pH, temperatura, pressione, flusso di volume) e alle condizioni di permeato (la pressione a valle della membrana). A seconda del materiale da cui la membrana è costituita e delle condizioni del feed, generalmente la membrana è caratterizzata da una carica superficiale localizzata sull'interfaccia esistente tra la fase liquida e il materiale polimerico <sup>6,7,18,27,28,31-46</sup>.

Al fine di determinare le prestazioni della membrana (reiezione del soluto e flusso totale transmembrana), deve essere eseguito il calcolo del flusso di soluto, nonché del flusso di acqua attraverso la membrana. Con riferimento ad una sezione generica della membrana (Figura 1), il problema del trasporto dei soluti attraverso i pori della membrana può essere considerato in una geometria piana; nel caso in cui vengano trattate soluzioni elettrolitiche, in genere è necessaria la descrizione dei meccanismi di base che determinano:

- a) il flusso totale transmembrana;
- b) il trasporto del soluto attraverso la membrana;
- c) la ripartizione del soluto alle interfacce tra la membrana e le fasi esterne.

Le informazioni che si ottengono dalla soluzione del problema sono i profili di concentrazione delle specie e del potenziale elettrico all'interno dei pori, così come il flusso totale e dei soluti attraverso la membrana. Da un punto di vista generale, operando in condizioni di regime stazionario, la concentrazione di ogni specie varia con la coordinata radiale, come pure con la coordinata assiale lungo i pori della membrana, la carica superficiale della membrana dipende dalla coordinata assiale, mentre i flussi di ciascuna specie sono costanti lungo i pori.

La soluzione del problema richiede la conoscenza di alcuni parametri:

- i parametri strutturali della membrana (geometria dei pori, la distribuzione del raggio dei pori, la porosità, lo spessore e la tortuosità);

- i parametri elettrici della membrana (distribuzione di carica superficiale / volumetrica della membrana);
- i parametri elettrochimici (costanti dielettriche del materiale di membrana e delle soluzioni fuori e dentro i pori della membrana).

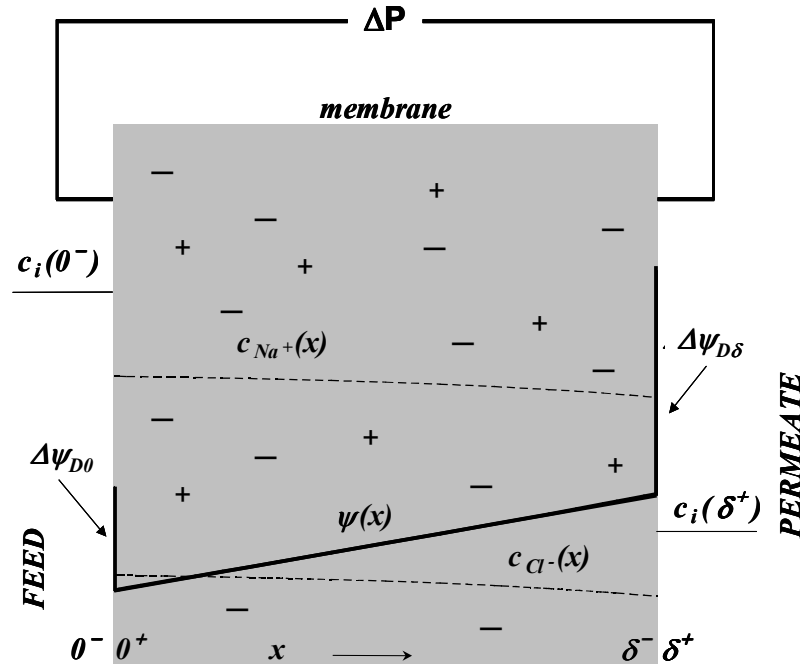


Figura 1. Schema di una generica sezione della membrana. Sistema di coordinate per il modello DSP&DE: sono riportati i profili di potenziale elettrico e della concentrazione con riferimento a soluzioni di NaCl - acqua. La carica di membrana è distribuita uniformemente.

Pertanto, il problema appare molto complesso, anche nel caso di soluzioni acquose contenenti un singolo elettrolita forte. Il più generale modello sviluppato allo stato attuale è il modello Space Charge <sup>64-69</sup>, in cui il flusso volumetrico è descritto attraverso l'equazione di Navier-Stokes, gli ioni sono trattati come cariche puntiformi che si muovono attraverso la membrana secondo l'equazione di Nernst-Planck, e la distribuzione radiale del potenziale elettrico e della concentrazione di ioni è rappresentata facendo uso dell'equazione di Poisson-Boltzmann. A causa della sua complessità numerica, lo SCM, è utilizzato in forma semplificata, che sono le versioni del modello fixed-charge proposto da Teorell, Meyer e Sievers, con l'approssimazioni che la concentrazione degli ioni e il potenziale elettrico sono radialmente omogenea in

tutto il poro e che la carica fissa è distribuita in modo uniforme su tutto il volume della membrana. Sulla base di questa idea sono stati sviluppati da diversi autori i migliori modelli monodimensionali <sup>9,10,15,52,53,75,76,81,82,88-94</sup>. Ogni autore ha chiamato il modello con una sigla diversa e ha introdotto miglioramenti nella descrizione dei fenomeni di partizione, ma i modelli sono sostanzialmente una estensione del modello originale Donnan Steric Pore Model (DSPM) sviluppato da Bowen nel 1996 <sup>9</sup>.

Nei paragrafi successivi, sarà presentata una sintesi dei lavori di questi autori e verranno discusse le caratteristiche generali. Il modello generale verrà chiamato per ragioni storiche Donnan Steric Pore e Dielettrici Exclusion model (DSP & DE model). Fondamentalmente, essa può essere applicata a membrane polimeriche così come a quelle ceramiche, anche se la maggior parte dei risultati riguardano materiali polimerici.

Di seguito si farà riferimento alla coordinata del sistema riportata in Figura 1, in base alla quale la membrana è considerata come un insieme di pori identici la cui lunghezza è molto più grande del loro diametro e il trasporto di ciascuna specie attraverso la membrana è assunto come unidirezionale.

## ***II.2.2 Trasporto di materia attraverso la membrana***

### *II.2.2.1 Flusso totale*

I dati sperimentali ottenuti dalla NF di acqua pura, così come di soluzioni acquose contenenti elettroliti e/o soluti neutri <sup>9,10,22,24,29,52,89</sup> mettono chiaramente in evidenza che vi è una proporzionalità lineare tra il flusso totale transmembrana e la forza motrice attraverso la membrana. Di conseguenza, possono essere considerate le relazioni classiche, utilizzate in genere per le membrane da RO, in cui il flusso di volume dipende linearmente dall'effettiva differenza di pressione esistente attraverso la membrana  $\Delta P_{eff}$ , attraverso permeabilità all'acqua  $L_p$  <sup>101</sup>, secondo la seguente relazione:

$$(II.1) \quad J_V = L_p \Delta P_{eff} = L_p (\Delta P - \Delta \pi)$$

in cui  $\Delta \pi$  è la differenza di pressione osmotica attraverso la membrana, che deve essere calcolata sulla base di valori di composizione esistenti alle interfacce membrana/fase esterna nel caso in cui si verifichi la polarizzazione di concentrazione. In linea di principio, poiché la NF può essere vista come un'operazione di RO con membrane più permeabili, l'effettiva forza motrice potrebbe inoltre contenere il coefficiente di

riflessione di Staverman, anche se, nella maggior parte dei casi esaminati, il suo contributo è stato chiaramente trascurabile. Inoltre, in considerazione della natura porosa della membrana, il flusso può essere considerato soggetto alla legge di Hagen-Poiseuille sotto l'ipotesi di gradiente di pressione costante lungo i pori della membrana, in base alle corrispondenti relazioni per le diverse geometrie dei pori:

$$(II.2) \quad J_V = \frac{r_p^2 \Delta P_{eff}}{8\eta\delta} \quad \text{pori cilindrici};$$

$$(II.3) \quad J_V = \frac{r_p^2 \Delta P_{eff}}{3\eta\delta} \quad \text{pori a forma di fessura};$$

in cui  $\eta$  rappresenta la viscosità della soluzione all'interno dei pori.  $L_p$  può essere ottenuta attraverso esperimenti di NF con acqua pura, dalla elaborazione dei dati in base alla Eq.<sup>ne</sup> (II.1). Assumendo come valida Eq.<sup>ne</sup> (II.1),  $L_p$  rappresenta la permeabilità all'acqua; di conseguenza, si può presumere che la viscosità della soluzione all'interno dei pori corrisponda alla viscosità dell'acqua all'interno del poro. Purtroppo, vi è un certo livello di incertezza nella determinazione di tale grandezza, dal momento che l'assunzione di proprietà del solvente coincidente con il valore nel seno della fase potrebbe non essere valida in pori di piccole dimensioni: l'uso della viscosità dell'acqua nel seno della fase  $\eta_0$  può portare a una sovrastima della  $L_p$ , in quanto  $\eta$ , la viscosità effettiva della soluzione, può essere aumentata rispetto al valore  $\eta_0$  dalle interazioni dipolo dell'acqua con le cariche presenti sulle pareti dei pori. Il problema è stato studiato in dettaglio da Bowen, et al.<sup>10</sup>, ed è stato stimato che  $\eta/\eta_0$  può essere prossimo a 10.

### II.2.2.2 Flusso del soluto

L'equazione di base per la descrizione del trasporto di materia di una generica specie attraverso la membrana è l'equazione estesa di Nernst-Planck (ENP). Sotto l'ipotesi di assenza di interazioni dirette tra i flussi delle specie, in quanto si ha a che fare generalmente con soluzioni acquose diluite, il flusso di ogni specie,  $j_i$ , può essere espresso come una funzione del potenziale elettrochimico:

$$(II.4) \quad j_i = K_{ic} c_i J_V - \frac{c_i D_{ip}}{RT} \frac{d\tilde{\mu}_i}{dx}$$

in cui  $D_{ip}$  è la diffusività ostacolata della specie all'interno del poro ( $D_{ip} \eta = K_{id}$

$D_{i\infty} \eta_0$ ) e  $D_{i\infty}$  è la diffusività della specie in acqua a diluizione infinita,  $K_{ic}$  e  $K_{id}$  sono rispettivamente i fattori di ostacolo per la convezione e la diffusione. Si deve sottolineare che la coordinata assiale  $x$  tiene in conto anche della tortuosità e della porosità della membrana, lo spessore della membrana risultante dall'integrazione dell'equalizzazione. (II.4) rappresenta quindi un spessore effettivo della membrana.

L'Eq.<sup>ne</sup> (II.4) può essere riscritta in una forma esplicita, tenendo in conto della dipendenza del potenziale elettrochimico dall'attività, dalla pressione nonché dal potenziale elettrostatico, in accordo con l'Eq.<sup>ne</sup> (II.5).

$$(II.5) \quad j_i = K_{ic} c_i J_V - \frac{c_i D_{ip}}{RT} \frac{d\gamma_i}{dx} - D_{ip} \frac{dc_i}{dx} - \frac{c_i D_{ip} \bar{V}_i}{RT} \frac{dP}{dx} - z_i c_i D_{ip} \frac{F}{RT} \frac{d\Psi}{dx}$$

che può essere facilmente semplificata nell'Eq.<sup>ne</sup> (II.6), trascurando i contributi del gradiente del  $\ln \gamma_i$ , nonché del gradiente di pressione sul flusso del soluto.

$$(II.6) \quad j_i = K_{ic} c_i J_V - D_{ip} \frac{dc_i}{dx} - z_i c_i D_{ip} \frac{F}{RT} \frac{d\Psi}{dx}$$

L'equazione (II.6) è una forma semplificata della ENP che tiene conto della diffusione, della migrazione sotto campo elettrico (nel caso di soluti carichi) e della convezione attraverso i pori della membrana; l'equazione è opportunamente modificata per tener conto del trasporto ostacolato attraverso i pori di dimensioni confrontabili con le dimensioni molecolari delle specie che permeano.

Il significato e l'importanza dei fattori di ostacolo  $K_{ic}$  e  $K_{id}$  sono stati ampiamente documentati da Deen<sup>63</sup>, così come da molti altri autori<sup>103-110</sup>.  $K_{ic}$  è un fattore di trascinamento che permette di tenere in conto gli effetti delle pareti dei pori sulla specie in movimento;  $K_{id}$  rappresenta l'effetto dei pori che portano a ridurre il coefficiente di diffusione soluto-solvente al di sotto del suo valore nella soluzione nel seno della fase  $D_{i\infty}$ . I fattori d'ostacolo sono connessi ai coefficienti idrodinamica calcolati a partire dalla soluzione del problema del moto di una specie sferica all'interno di pori di forma cilindrica o a forma di fessura di lunghezza infinita, ma dipendono dal rapporto tra la dimensione del soluto e la dimensione dei pori,  $\lambda_i$ . Una raccolta di varie espressioni proposte per calcolare i fattori di ostacolo è riportata nella Tabella 1, sia per la geometria cilindrica, che per quella a forma di fessura; vengono prese in considerazione differenti possibili soluzioni in cui il soluto si trova a diversa coordinata radiale

all'interno dei pori (approssimazione sull'asse del poro, media sulla sezione trasversale, profilo parabolico velocità solvente, ecc.).

<b>Pori cilindrici</b>	Ref.
$\phi_i = (1 - \lambda_i)^2$	
$K_{ic} = (2 - \phi_i)^{\#} \left(1 - \frac{2}{3} \lambda_i^2 - 0.163 \lambda_i^3\right)$ $K_{id} = \left(1 - 2.1044 \lambda_i + 2.089 \lambda_i^3 - 0.948 \lambda_i^5\right)$ <p style="text-align: center;"><i>Centerline approximation</i> <math>0 \leq \lambda_i &lt; 0.4</math></p>	[102]
$K_{ic} = (2 - \phi_i)^{\#} K_{i,s} / (2 K_{i,t}) ; K_{id} = \frac{6\pi}{K_{i,t}}$ $K_{i,t} = \frac{9}{4} \pi^2 \sqrt{2} (1 - \lambda_i)^{-5/2} \left[1 + \sum_{n=1}^2 a_n (1 - \lambda_i)^n\right] + \sum_{n=0}^4 a_{n+3} \lambda_i^n$ $K_{i,s} = \frac{9}{4} \pi^2 \sqrt{2} (1 - \lambda_i)^{-5/2} \left[1 + \sum_{n=1}^2 b_n (1 - \lambda_i)^n\right] + \sum_{n=0}^4 b_{n+3} \lambda_i^n$ <p style="text-align: center;"><i>Centerline approximation</i> <math>0 \leq \lambda &lt; 1</math></p>	[107]
$K_{ic} = (2 - \phi_i)^{\#} (1.0 + 0.054 \lambda_i - 0.988 \lambda_i^2 + 0.441 \lambda_i^3)$ $K_{id} = 1.0 - 2.30 \lambda_i + 1.154 \lambda_i^2 + 0.224 \lambda_i^3$ <p style="text-align: center;"><i>Centerline approximation</i> <math>0 \leq \lambda_i &lt; 0.8</math></p>	[103]
$K_c = \frac{\phi_i (1 + 2 \lambda_i - \lambda_i^2) (1 - 2/3 \lambda_i^2 - 0.20217 \lambda_i^5)}{(1 - 0.75857 \lambda_i^5)}$ $K_d = \frac{\phi_i (1 - 2.105 \lambda_i + 2.0865 \lambda_i^3 - 1.7068 \lambda_i^5 + 0.72603 \lambda_i^6)}{(1 - 0.75857 \lambda_i^5)}$ <p style="text-align: center;"><i>Centerline approximation</i> <math>0 \leq \lambda_i &lt; 0.9</math></p>	[106]
$K_{ic} = \left( \frac{1 + 3.867 \lambda_i - 1.907 \lambda_i^2 - 0.834 \lambda_i^3}{1 + 1.867 \lambda_i - 0.741 \lambda_i^2} \right)$ $K_{id} = (1 + a_1 \lambda_i \ln \lambda_i - a_2 \lambda_i + a_3 \lambda_i^2 + a_4 \lambda_i^3 - a_5 \lambda_i^4 + a_6 \lambda_i^5 + a_7 \lambda_i^6 - a_8 \lambda_i^7) / \phi_i$ <p style="text-align: center;"><i>Cross - Sectional average</i> <math>0 \leq \lambda_i &lt; 1</math></p>	[109]
$a_1 = 9/8; a_2 = 1.56034; a_3 = 0.528155; a_4 = 1.91521; a_5 = 2.81903; a_6 = 0.270788; a_7 = 1.10115; a_8 = 0.435933$	
<b>Pori a forma di fessura</b>	
$\phi_i = (1 - \lambda_i)$	
$K_{ic} = \frac{1}{2} (3 - \phi_i^2) \left(1 - \frac{\lambda_i^2}{3} + O(\lambda_i^3)\right)$ $K_{id} = 1 - 1.004 \lambda_i + 0.418 \lambda_i^3 + 0.21 \lambda_i^4 - 0.169 \lambda_i^5 + O(\lambda_i^6)$ <p style="text-align: center;"><i>Centerline approximation</i> <math>0 \leq \lambda_i &lt; 1</math></p>	[62,108]
$K_{ic} = (1 - b_1 \lambda_i^2 + b_2 \lambda_i^3 - b_3 \lambda_i^4 + b_4 \lambda_i^5 - b_5 \lambda_i^6 + b_6 \lambda_i^7) / \phi_i$ $K_{id} = (1 + a_1 \lambda_i \ln \lambda_i - a_2 \lambda_i + a_3 \lambda_i^3 - a_4 \lambda_i^4 + a_5 \lambda_i^5) / \phi_i$ <p style="text-align: center;"><i>Cross - Sectional average</i> <math>0 \leq \lambda_i &lt; 0.95</math></p>	[109]
$a_1 = 9/16; a_2 = 1.19358; a_3 = 0.4285; a_4 = 0.3192; a_5 = 0.08428.$ $b_1 = 3.02; b_2 = 5.776; b_3 = 12.3675; b_4 = 18.9775; b_5 = 15.2185; b_6 = 4.8525.$	

Tabella 1 Fattori d'ostacolo

### II.2.3 Impostazione del problema

Le equazioni di base del modello DSP & DE sono riassunte nella Tabella 2.

L'equazione ENP (II.6) può essere riscritta per ottenere una relazione per il gradiente di concentrazione di ogni specie ionica; in aggiunta può essere riorganizzate anche nell'Eq.<sup>ne</sup> (II.8) in cui è semplicemente definito il parametro  $Pe_i$ .

In considerazione della natura porosa della membrana, può essere utilizzata l'equazione di Hagen-Poiseuille ((II.2) o (II.3)), nel caso di pori di forma cilindrica è possibile ottenere la seguente relazione per il calcolo di  $Pe_i$ . Le corrispondenti equazioni per pori a forma di fessura può essere ricavata semplicemente basandosi sull'Eq. (II.3).

$$(II.7) \quad Pe_i = \frac{J_V K_{ic} \delta}{D_{ip}} = \frac{K_{ic} L'_p \Delta P_{eff}}{D_{ip}} = \frac{K_{ic} r_p^2 \Delta P_{eff}}{8\eta D_{ip}} = \frac{K_{ic} r_p^2 \Delta P_{eff}}{8\eta_0 K_{id} D_{i\infty}} = \frac{J_V K_{ic} r_p^2}{8\eta_0 K_{id} D_{i\infty} L_p}$$

Nell'Eq. (II.7)  $L_p'$  rappresenta una sorta di coefficiente di permeabilità all'acqua che tiene in conto di tutte le caratteristiche della membrana con l'eccezione dello spessore effettivo.

Sotto l'ipotesi di densità di carica volumetrica costante in tutta la membrana, la derivata dell'Eq.<sup>ne</sup> (II.10) può essere effettuata per quanto riguarda la coordinata assiale della membrana e si ottiene così l'espressione riportata nell'Eq.<sup>ne</sup> (II.9) per calcolare il gradiente di potenziale.

Si può osservare che  $Pe_i$  (simile a una sorta di numero di Peclet per la specie ionica) è indipendente dallo spessore della membrana ( $\delta$ ), poiché la permeabilità della membrana può essere considerata inversamente proporzionale a  $\delta$ . (Questo aspetto è molto utile quando ci troviamo di fronte al problema del calcolo dei parametri della membrana, in quanto il calcolo di  $r_p$  può essere effettuato separatamente dalla determinazione dello spessore effettivo della membrana). Di conseguenza, sia il gradiente del potenziale che della concentrazione sono inversamente proporzionali allo spessore della membrana. Pertanto, la differenza di concentrazione attraverso la membrana ottenuta dalla integrazione di tali funzioni sarà indipendente da  $\delta$ , così come la reiezione di ogni ione sarà indipendente dallo spessore della membrana. Tuttavia, ciò non significa che qualsiasi spessore della membrana può essere assunto per eseguire i calcoli di reiezione, ma piuttosto che, una volta calcolato il corretto valore di  $Pe_i$ , ogni valore dello spessore della membrana può dare la corretta reiezione. Il problema è così



Gradiente di concentrazione attraverso la membrana:

$$(II.8) \quad \frac{dc_i}{dx} = \frac{J_V}{D_{ip}} [K_{ic}c_i - c_i(\delta^+)] - \frac{z_i c_i F}{RT} \frac{d\Psi}{dx} = \frac{Pe_i}{\delta} \left[ c_i - \frac{c_i(\delta^+)}{K_{ic}} \right] - \frac{z_i c_i F}{RT} \frac{d\Psi}{dx}$$

Gradiente di potenziale attraverso la membrana:

$$(II.9) \quad \frac{d\Psi}{dx} = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{J_V}{D_{ip}} [K_{ic}c_i - c_i(\delta^+)]}{\frac{F}{RT} \sum_{i=1}^n z_i^2 c_i} = \frac{\sum_{i=1}^n z_i \frac{Pe_i}{\delta} \left[ c_i - \frac{c_i(\delta^+)}{K_{ic}} \right]}{\frac{F}{RT} \sum_{i=1}^n z_i^2 c_i}$$

Condizioni di elettroneutralità:

$$(II.10) \quad \sum_{i=1}^n z_i c_i + X = 0$$

$$(II.11) \quad \sum_{i=1}^n z_i c_i(\delta^+) = 0$$

Partizione alle interfacce membrana/soluzione esterna:

$$(II.12) \quad \frac{c_i(0^+)}{c_i(0^-)} = \phi_i \frac{\gamma_i(0^+)}{\gamma_i(0^-)} \exp(-z_i \Delta\psi_{D0}) \exp(-z_i^2 \Delta W_{im,0}) \exp(-z_i^2 \Delta W_{Born,i})$$

$$(II.13) \quad \frac{c_i(\delta^-)}{c_i(\delta^+)} = \phi_i \frac{\gamma_i(\delta^-)}{\gamma_i(\delta^+)} \exp(-z_i \Delta\psi_{D\delta}) \exp(-z_i^2 \Delta W_{im,\delta}) \exp(-z_i^2 \Delta W_{Born,i})$$

Flusso totale  $J_V = L_p(\Delta P - \Delta\pi)$

Flusso del soluto  $j_i = J_V c_i(\delta^+)$

Reiezione  $R_i = 1 - \frac{c_i(\delta^+)}{c_i(0^-)}$  in cui  $Pe_i = \frac{J_V K_{ic} \delta}{D_{ip}}$

Tabella 2 Equazioni base del modello DSP&DE.

trasferito alla determinazione del parametro  $Pe_i$ , che può essere espresso secondo una delle relazioni riportate nell'Eq.<sup>ne</sup> (II.7), in base a quali parametri sono disponibili o noti con una migliore precisione. La conoscenza dello spessore è tuttavia necessaria per il calcolo dei profili della concentrazione e del potenziale.

Il modello generale DSP&DE è un insieme equazioni differenziali di primo ordine che possono essere risolti per valutare il flusso di volume totale, nonché il flusso e il profilo di concentrazione di ciascuna specie all'interno della membrana, una volta che i parametri della membrana e la geometria dei pori sono noti. Anche il profilo di potenziale elettrico attraverso la membrana è calcolato semplicemente, così come il potenziale di Donnan alle interfacce membrana/soluzioni esterne. Il grande interesse per questo modello è legato essenzialmente alla facilità con cui può essere esteso a soluzioni multicomponenti diluite.

Nell'ipotesi di conoscere i valori delle variabili operative relative alla corrente in alimentazione (la concentrazione  $c_i(0^-)$ , il pH, la temperatura e la costante dielettrica  $\epsilon_{rs}$ , così come la differenza di pressione  $\Delta P$ , i parametri del modello sono i parametri della membrana ( $L_p$ ,  $\delta$ , la geometria del poro,  $r_p$ ,  $\epsilon_{rm}$ ,  $X$ ) e la costante dielettrica della soluzione all'interno dei pori  $\epsilon_{rp}$ . Nel caso in cui i parametri del modello siano noti, le equazioni riportate nella Tabella 2 possono essere risolte allo scopo di caratterizzare le prestazioni della membrana e possono essere introdotte in qualsiasi altro modello volto alla simulazione di un modulo di membrana in un processo di NF. In alternativa, lo stesso sistema di equazioni può essere utilizzato per calcolare tutti i parametri del modello, o solo alcuni di loro, come i parametri aggiustabili.

Tutti i parametri del modello possono essere assunti come valori costanti, alcuni di essi sono strettamente connessi con le proprietà del solvente (acqua), con l'eccezione della carica volumetrica di membrana  $X$ . Studi di diversa natura (misure elettrocinetiche di streaming potential<sup>6,18,31-38</sup>, misure di potenziale di membrana<sup>27,28,39,40</sup>, prove sperimentali di titolazione<sup>41,42</sup>, la modellazione<sup>9,10,32,46</sup>) hanno messo in evidenza che la carica di membrana dipende dal pH della corrente in alimentazione, nonché dal tipo e della concentrazione di elettroliti in essa contenuti ed inoltre è anche stato osservato frequentemente il comportamento anfotero per una vasta classe di membrane, siano esse polimeriche o ceramiche.

In linea generale, anche se alcuni parametri potrebbero essere stimati

ragionevolmente, come ad esempio  $(\delta, \varepsilon_{rm}, \varepsilon_{rp})$ , alcuni altri richiedono la determinazione preventiva dei valori su base sperimentale, come ad esempio  $(L_p, \text{la geometria dei pori}, r_p, X)$ .

### II.2.3.1 Reiezione di solute neutri.

Nel caso di soluti non carichi, l'Eq. (II.6) assume una forma semplice, in quanto il termine electromigrazione diventa trascurabile; inoltre, solo l'esclusione sterica e la non idealità della soluzione sono da prendere in considerazione per i coefficienti di ripartizione tra la membrana e le soluzioni esterne ((II.9) nella Tabella 2). Di conseguenza, l'integrazione dell'equalizzazione (II.8) di Tabella 2 su lo spessore della membrana porta a un semplice relazione analitica per la reiezione del soluto riportata in Eq.<sup>ne</sup> (II.14):

$$(II.14) \quad R_i = 1 - \frac{K_{ic} \phi_i \frac{\gamma_i(0^-)}{\gamma_i(0^+)}}{1 - \exp(-Pe_i) \left( 1 - K_{ic} \phi_i \frac{\gamma_i(\delta^+)}{\gamma_i(\delta^-)} \right)} ; \quad R_i^{asym} = 1 - K_{ic} \phi_i \frac{\gamma_i(0^-)}{\gamma_i(0^+)}$$

In questo caso,  $Pe_i$  assume il significato di un numero di Peclèt ostacolato del soluto non carico.

Apparentemente, la reiezione del soluto dipende dalla geometria dei pori e da  $r_p$ , attraverso  $\phi_i$  e  $K_{ic}$  nonché dalla concentrazione del soluto  $\gamma_i$ . Per flussi di volume molto elevati, la reiezione asintotica si ottiene per il caso limite di  $Pe_i \rightarrow \infty$ ; apparentemente, la reiezione asintotica dipende dalla geometria dei pori, dal raggio dei pori, nonché dalla ripartizione all'interfaccia alimentazione/membrana.

### II.2.3.2 Reiezione di sali singoli con membrane neutere.

Nel caso di un singolo elettrolita forte, l'Eq. (II.6) può essere scritta come riportato nelle equazioni (II.15) e (II.16), in cui l'anione ed il catione sono indicati rispettivamente dai pedici 1 e 2:

$$(II.15) \quad j_1 = -D_{1p} \left( \frac{dc_1}{dx} + z_1 c_1 \frac{F}{RT} \frac{d\Psi}{dx} \right) + K_{1c} c_1 J_V$$

$$(II.16) \quad j_2 = -D_{2p} \left( \frac{dc_2}{dx} + z_2 c_2 \frac{F}{RT} \frac{d\Psi}{dx} \right) + K_{2c} c_2 J_V$$

Il gradiente di potenziale all'interno della membrana può essere calcolato <sup>15</sup> imponendo la condizione di corrente elettrica pari a zero ((II.17)), che è equivalente alla condizione di elettroneutralità nel lato permeato (Eq.<sup>ne</sup> (II.11) nella Tabella 2); quando il potenziale elettrostatico è eliminato, le equazioni (II.15) e (II.16) possono essere riscritte nella forma riportata nelle Eq.<sup>ni</sup> (II.18) e (II.19):

$$(II.17) \quad I_{el} = F \sum_{i=1}^n z_i j_i = 0 \Rightarrow z_1 j_1 + z_2 j_2 = 0$$

$$(II.18) \quad j_1 = -D_{eff} \frac{dc_1}{dx} + K_{1eff} c_1 J_V$$

$$(II.19) \quad j_2 = -D_{eff} \frac{dc_2}{dx} + K_{2eff} c_2 J_V$$

in cui

$$(II.20) \quad D_{eff} = \frac{D_{1p} D_{2p} (z_1^2 c_1 + z_2^2 c_2)}{D_{1p} z_1^2 c_1 + D_{2p} z_2^2 c_2};$$

$$(II.21) \quad K_{2eff} = z_1 c_1 \frac{z_1 D_{1p} K_{2c} - z_2 D_{2p} K_{21}}{D_{1p} z_1^2 c_1 + D_{2p} z_2^2 c_2} \quad e \quad K_{1eff} = -z_2 c_2 \frac{K_{2eff}}{z_1 c_1}.$$

Il flusso di ciascun ione è ovviamente il risultato dei contributi al trasporto diffusivi e convettivi all'interno della membrana. I coefficienti  $D_{eff}$ ,  $K_{1eff}$  e  $K_{2eff}$  sono una combinazione di diffusività ostacolate e di fattori di ostacolo alla convezione di ogni specie e sono funzioni della concentrazione degli ioni all'interno della membrana, che a loro volta dipendono dalla carica della membrana. Il termine diffusivo,  $D_{eff}$ , è una sorta di media armonica dei coefficienti di diffusione ostacolata dei singoli ioni all'interno della membrana e può essere visto come una sorta di coefficiente alla diffusione medio per l'elettrolita che può essere considerato come una singola specie in grado di permeare attraverso la membrana. Considerazioni dello stesso tipo vale per i termini convettivi  $K_{1eff}$  e  $K_{2eff}$ .

La validità delle Equazioni dalla (II.15) alla (II.21) è tuttavia generale, indipendentemente dalla natura della membrana, sia che essa sia carica positivamente o negativamente oppure neutra. Nel caso di membrane neutre o, in alternativa, per membrane anfotere che si trovano al loro punto isoelettrico, i coefficienti  $D_{eff}$ ,  $K_{1eff}$  e  $K_{2eff}$  (definiti dalla (II.21)) diventano indipendenti della carica della membrana. In tal

caso, l'Eq.<sup>ne</sup> (II.21) può essere facilmente rielaborata utilizzando la condizione di elettroneutralità all'interno della membrana (Eq.<sup>ne</sup> (II.10)); e nel caso di elettroliti simmetrici l'equazione del flusso per i cationi diventa:

$$(II.22) \quad j_1 = -D_{eff} \frac{dc_1}{dx} + K_{eff} c_1 J_V$$

in cui

$$(II.23) \quad D_{eff} = \frac{2D_{1p}D_{2p}}{D_{1p} + D_{2p}} ; K_{eff} = \frac{D_{1p}K_{2c} + D_{2p}K_{1c}}{D_{1p} + D_{2p}}$$

L'equazione (II.22) non vale solo per i cationi, ma anche per gli anione come pure per il flusso di sale; di conseguenza, l'elettrolita può essere facilmente considerato come una singola specie che permea attraverso la membrana. In questo caso,  $D_{eff}$  è l'effettivo coefficiente di diffusione ostacolato del sale all'interno della membrana; allo stesso modo,  $K_{eff}$  può essere considerato come un fattore di ostacolo effettivo per il sale.

L'integrazione dell'Eq. (II.22) con le appropriate condizioni al contorno (i dettagli sono riportati in [15]) porta alla seguente relazione per la reiezione del sale:

$$(II.24) \quad R = \frac{A-1+(1-B)e^{Pe}}{e^{Pe} + A-1}$$

in cui

$$(II.25) \quad Pe = \frac{K_{eff} J_V \delta}{D_{eff}} \quad A = K_{eff} \frac{c_1(\delta^-)}{c_1(\delta^+)} \quad B = K_{eff} \frac{c_1(0^+)}{c_1(0^-)}$$

L'Eq. (II.24) è formalmente molto simile al ben nota espressione introdotta da Spiegler & Kedem<sup>111</sup>, così come da Mason & Lonsdale<sup>101</sup> per descrivere l'Osmosi Inversa di soluzioni acquose contenenti un unico sale. Nel caso in cui possa essere preso lo stesso valore di A e B, il parametro A, o, in alternativa, il parametro B, assume il significato di  $1-\sigma$ , in cui  $\sigma$  è il tipico coefficiente di riflessione che figura nei modelli fenomenologici per l'RO. Il risultato ottenuto in Eq. (II.24) è particolarmente interessante per alcuni aspetti. Non solo si conferma ancora una volta che il modello fenomenologico è un caso particolare di un più generale modello di trasporti, ma che esso può anche prevedere i valori e il comportamento dei parametri fenomenologici, come ad esempio la dipendenza di  $\sigma$  dalla concentrazione di sale.

### II.2.4 Ripartizione interfacciale dei soluti.

Con riferimento a soluti carichi, il coefficiente di ripartizione degli ioni ad ogni interfaccia tiene conto di quattro contributi: impedimento sterico  $\phi_i$ , non idealità della soluzione attraverso i coefficienti di attività  $\gamma_i$ , equilibrio di Donnan attraverso  $\Delta\psi_D$ , e esclusione dielettrica attraverso  $\Delta W_{DE}$ , che verranno discussi in dettaglio di seguito. Si prega di notare che i meccanismi di ripartizione, in genere, non possono essere valutati separatamente, dal momento che sono strettamente correlati, ad eccezione degli effetti sterici. Ad esempio, il potenziale di Donnan,  $\Delta\psi_D$  è chiaramente dipendente, non solo dalla densità di carica di membrana,  $X$ , ma anche dall'esclusione dielettrica (attraverso il termine  $\Delta W_{DE}$ ) che a sua volta dipende da  $X$ , per mezzo della concentrazione degli ioni all'interno della membrana come verrà evidenziato di seguito.

La ripartizione della specie  $i$ -esima a ridosso delle interfacce tra la membrana e le soluzioni esterne è descritto per mezzo delle seguenti equazioni:

$$(II.26) \quad \Gamma_{0,i} = \frac{c_i(0^+)}{c_i(0^-)} = \phi_i \frac{\gamma_i(0^+)}{\gamma_i(0^-)} \exp(-z_i \Delta\psi_{D0}) \exp(-z_i^2 \Delta W_{im,0}) \exp(-z_i^2 \Delta W_{Born,i})$$

$$(II.27) \quad \Gamma_{\delta,i} = \frac{c_i(\delta^-)}{c_i(\delta^+)} = \phi_i \frac{\gamma_i(\delta^-)}{\gamma_i(\delta^+)} \exp(-z_i \Delta\psi_{D\delta}) \exp(-z_i^2 \Delta W_{im,\delta}) \exp(-z_i^2 \Delta W_{Born,i})$$

L'impedimento sterico ed il termine legato ai coefficienti di attività sono gli unici effetti di ripartizione esistenti nel caso di soluti neutri.

#### II.2.4.1 Effetti sterici

L'impedimento sterico rappresenta l'“effetto setaccio”, correlato alla porosità intrinseca della membrana, che dipende dalla geometria dei pori ed è delimitata tra 0 (per soluti più grande del raggio dei pori) e 1 (per soluti puntiformi) <sup>63</sup>; il relativo coefficiente di distribuzione è dunque :  $\Gamma_i^{(S)} = \phi_i$

Il fattore  $\phi_i$  rappresenta il rapporto tra l'effettiva sezione di passaggio della particella all'interno del poro e la sezione del poro stesso:

$$(II.28) \quad \frac{\text{sezione passaggio}}{\text{sezione del poro}} = \left(1 - \frac{r_i}{r_p}\right)^2 = (1 - \lambda_i)^2 = \phi_i \quad \text{pori cilindrici}$$

$$(II.29) \quad \frac{\text{sezione passaggio}}{\text{sezione del poro}} = \left(1 - \frac{r_i}{r_p}\right) = (1 - \lambda_i) = \phi_i \quad \text{pori a forma di fessura}$$

#### II.2.4.2 L'equilibrio di Donnan

L'equilibrio di Donnan è il risultato delle interazioni elettrostatiche tra gli ioni e la carica di membrana e si esprime attraverso l'uguaglianza dei potenziali elettrochimici all'interfaccia di separazione; i rispettivi coefficienti di distribuzione sono riportati di seguito:

$$(II.30) \quad \Gamma_{0i}^{(D)} = \exp\left(\frac{-z_i F \cdot \Delta\Psi_0}{RT}\right) = \exp(-z_i \cdot \Delta\psi_{D0})$$

$$(II.31) \quad \Gamma_{\delta i}^{(D)} = \exp\left(\frac{-z_i F \cdot \Delta\Psi_\delta}{RT}\right) = \exp(-z_i \cdot \Delta\psi_{D\delta})$$

L'equilibrio di Donnan svolge un ruolo rilevante nel caso di membrane cariche; la sua efficacia è dovuta al "potenziale di Donnan" che si origina sulle interfacce alimentazione/membrana e membrana/permeato, ma offre sempre una ripartizione favorevole per i contro-ioni e sfavorevole i co-ioni.

#### II.2.4.3 Non idealità della soluzione: i coefficienti di attività.

Il coefficiente di attività della specie ionica può essere espressa basandosi sulla teoria di Debye-Hückel o suoi sviluppi<sup>85,86</sup> a seconda della concentrazione che caratterizza la soluzione. È utile evidenziare che l'ipotesi di soluzioni ideali non è valida per soluzioni di elettroliti, anche per le basse concentrazioni caratteristiche delle operazioni di NF. Nel caso di soluti neutri, il coefficienti di attività può essere espresso facendo uso dei tipici modelli impiegati nella Termodinamica.

Con riferimento alla ripartizione, viene tenuto in conto di questo fenomeno attraverso il rapporto dei valori che il coefficiente di attività assume fuori e dentro la membrana sia all'interfaccia di separazione membrana/alimentazione sia a quella membrana/permeato come espresso nelle equazioni (II.32) e (II.33) di seguito riportate:

$$(II.32) \quad \Gamma_{0,i}^{(id)} = \frac{\gamma_i(0^-)}{\gamma_i(0^+)}$$

$$(II.33) \quad \Gamma_{\delta,i}^{(id)} = \frac{\gamma_i(\delta^+)}{\gamma_i(\delta^-)}$$

Il problema principale correlato alle proprietà termodinamiche degli elettroliti è quello di trovare una espressione teorica che tenga in conto non solo della dipendenza dalla concentrazione e dalla temperatura, ma anche dalla costante dielettrica e da altre rilevanti variabili correlate alle interazioni elettrostatiche. Se si confrontano gli andamenti dei coefficienti di attività per soluti neutri ed elettroliti, (Figura 2), si nota immediatamente che a causa delle interazioni a corto raggio, il coefficiente di attività dei soluti neutri presenta un andamento lineare se espresso in funzione della concentrazione, mentre ben più complesso si presenta l'andamento di  $\gamma_i$  per gli elettroliti, caratterizzato dalla presenza di un minimo.

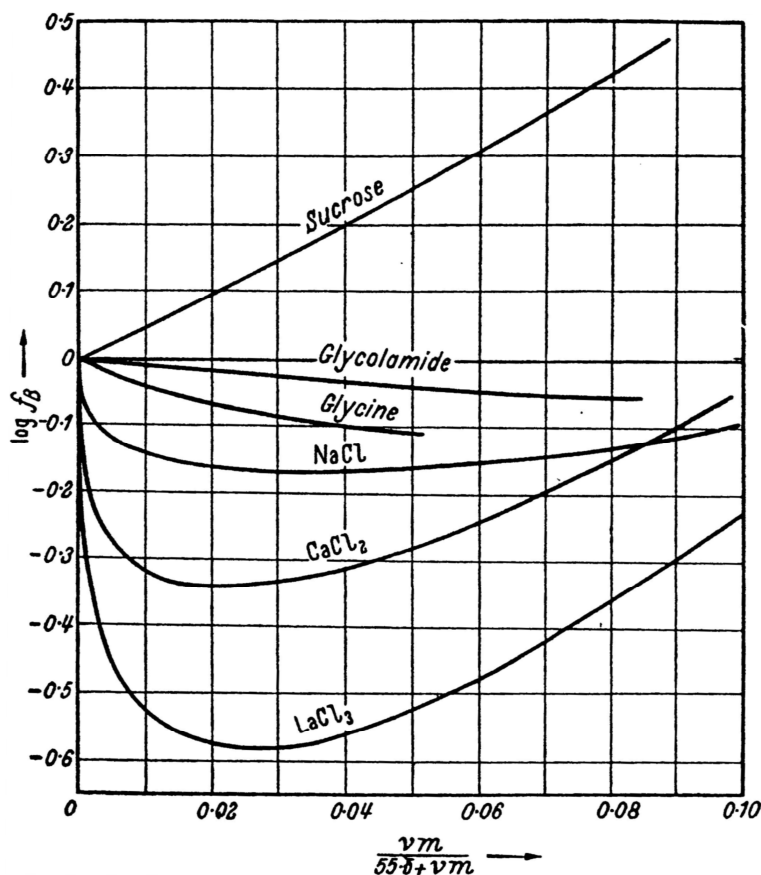


Figura 2: Confronti tra gli andamenti dei coefficienti di attività di soluti neutri ed elettroliti in funzione della concentrazione in soluzione <sup>85</sup>

Nel caso di soluzioni acquose elettrolitiche, infatti, sono presenti anche interazioni a lungo raggio di natura elettrostatica (quali la repulsione e l'attrazione tra gli ioni) oltre alle interazioni a corto raggio tipo le forze di Van der Waals, interazioni ione-dipolo etc. Ciò fa sì che solo alle più alte concentrazioni venga riscontrato un andamento lineare del coefficiente di attività degli elettroliti con la concentrazione in



soluzione, tipico dei soluti caratterizzati da forze a corto raggio. Alle più basse concentrazioni invece prevalgono le interazioni ione-ione a lungo raggio che variano con la concentrazione proporzionalmente alla sua radice e fanno sì che le curve rappresentanti il coefficiente di attività degli elettroliti siano caratterizzate da un gradiente negativo infinito al limite dell'estrema diluizione.

*Il coefficiente di attività delle singole specie ioniche*, come indicato sopra, può essere espresso basandosi sulla teoria di Debye-Hückel o suoi sviluppi. Le deviazioni dall'idealità sono dovute alle interazioni ione-ione di natura elettrostatica; il contributo alla non idealità viene valutato dalla variazione di energia libera di Gibbs dell'elettrolita nel passare da un insieme di atomi scarichi in soluzione a un insieme di ioni in soluzione

85

La relazione più semplice per esprimere il coefficiente di attività del singolo ione in soluzione è la legge di Debye-Hückel limite, valida per soluzioni molto diluite caratterizzate da una forza ionica non superiori allo 0.01 molale:

$$(II.34) \quad \ln \gamma_i = -z_i^2 r_B \kappa$$

L'Eq.<sup>ne</sup> (II.34) rappresenta una semplificazione della legge di Debye-Hückel rappresentata dalla relazione seguente:

$$(II.35) \quad \ln \gamma_i = -z_i^2 \left( \frac{r_B \kappa}{1 + \kappa a} \right)$$

il parametro di interazione ionica  $a$  contenuto nella (II.35) contiene le informazioni relative al tipo di elettrolita. La capacità di stimare questo parametro indipendentemente dalla concentrazione di sale in soluzione, utilizzando come valori ordini di grandezza che abbiamo significato fisico (le sue dimensioni sono comprese tra i valori della somma dei raggi cristallografici e di quella dei raggi degli ioni idratati componenti l'elettrolita), permette di far uso della legge di Debye-Hückel per il coefficiente di attività fino a valori di  $I$  pari a 0.1 molale. Inoltre, questa ultima espressione permette di distinguere i diversi contributi legati alla non idealità delle soluzioni, in particolare correlando al numeratore ( $r_B \kappa$ ) le interazioni coulombiane a lungo raggio mentre il denominatore ( $1 + \kappa a$ ) rappresenta il modo in cui esse siano modificate dalle interazioni a corto raggio tra gli ioni.

La quantità espressa dalle Eq.<sup>ni</sup> (II.34) e (II.35) non sono determinabili

sperimentalmente, risulta quindi più utile esprimere il coefficiente di attività ionico medio relativo ad un elettrolita binario che si dissocia in soluzione in  $\nu_1$  cationi di valenza  $z_1$  e  $\nu_2$  anioni di valenza  $z_2$  ( $z_1\nu_1 = z_2\nu_2$ ) come riportato di seguito:

$$(II.36) \quad \ln \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| \left( \frac{r_B \mathcal{K}}{1 + \kappa a} \right)$$

Questa relazione, che può essere legato al coefficiente di attività dei singoli ioni attraverso la relazione  $\gamma_{\pm}^{\nu} = (\gamma_+^{\nu_+} \cdot \gamma_-^{\nu_-})$ , può essere determinata sperimentalmente e quindi permette di confrontare le previsioni del modello con gli andamenti empirici.

Un ulteriore sviluppo per la ricerca di relazioni analitiche per l'espressione dei coefficienti di attività è stato effettuato nel 1972 da Bromley<sup>86</sup>. Il risultato dei suoi studi fu la relazione seguente valida per lo ione  $i$ -esimo:

$$(II.37) \quad \ln \gamma_i = -z_i^2 \left( \frac{r_B \mathcal{K}}{1 + \sqrt{I}} + F_i \right)$$

con  $F_i$  diverso nel caso in cui si considerino anioni (indice pari) o cationi (indice dispari) come riportato di seguito:

$$(II.38) \quad F_1 = \dot{B}_{12} Z_{12}^2 m_2; \quad F_2 = \dot{B}_{12} Z_{12}^2 m_1 \quad \text{con} \quad Z_{12} = \frac{|z_1| + |z_2|}{2}$$

$$(II.39) \quad \dot{B}_{12} = \frac{(0.06 + 0.6B)|z_1 z_2|}{\left(1 + \frac{1.5}{|z_1 z_2|} I\right)^2} + B \quad \text{in cui} \quad B = B_+ + B_- + \delta_+ + \delta_-$$

in cui il parametro  $B$  è dato dalle caratteristiche dei singoli ioni che costituiscono il sale. Una raccolta dei valori di tali parametri è riportata in appendice II.A. La relazione (II.37) così espressa è valida per elettroliti forti che danno dissociazione completa in soluzione, fino ad una forza ionica 6 molale.

Nella Figura 3 sono riportati il confronto tra i dati sperimentali disponibili per i coefficienti di attività degli elettroliti e gli andamenti previsti con i modelli di Debye-Hückel limite e di Bromley nel caso di NaCl (Figura 3a)), elettrolita simmetrico monovalente, e nel caso di CaCl<sub>2</sub> (Figura 3b)), elettrolita asimmetrico di-monovalente; i simboli rappresentano i dati sperimentali<sup>85</sup>, le curve rosse gli andamenti del coefficiente di attività in funzione della molalità ottenute utilizzando il modello di Bromley e le

curve nere quelle ottenute con il modello di Debye-Hückel limite. La figura dimostra che per le soluzioni di NaCl la teoria di Debye-Hückel limite è una buona approssimazione, mentre nel caso di sali multivalenti non simmetrici devono essere utilizzati modello più avanzati <sup>86</sup>, una soluzione potrebbe essere il modello di Bromley.

Nella Tabella 3 è riportata una raccolta di alcune relazioni proposte da vari autori per calcolare i coefficienti di attività degli ioni. Le relazioni riportate nella Tabella 3 si riferiscono alla descrizione di soluzioni elettrolitiche non influenzate dal confinamento in pori di ridotte dimensioni; il loro uso all'interno del poro fornisce solo una stima delle proprietà, poiché in tal caso può verificarsi la modifica delle proprietà del dipolo dell'acqua e l'ipotesi della teoria non risulta più essere pienamente valida.

	<i>Activity Coefficients</i>	Ref.
Debye- Hückel limite	$\gamma_i = \exp(-z_i^2 (r_B \kappa))$	[15,82]
Debye- Hückel	$\gamma_i = \exp\left(-z_i^2 \left(\frac{r_B \kappa}{1 + \kappa a}\right)\right)$	[82,83]
Equazione di Davies	$\gamma_i = \exp\left[-z_i^2 \left(\frac{r_B \kappa}{1 + \sqrt{I}} - 0.3I\right)\right]$	[84]
Equazione di Bromley	$\gamma_i = \exp\left[-z_i^2 \left(\frac{r_B \kappa}{1 + \sqrt{I}} + F_i\right)\right]$	[86]

$$r_B = \frac{F^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon_r RTN_A}; \quad \kappa^{-1} = \frac{1}{F} \sqrt{\frac{\epsilon_0\epsilon_r RT}{2I}}$$

Tabella 3 Coefficiente di attività degli ioni in soluzioni acquose elettrolitiche.

Tenere in conto della variazione delle proprietà dielettriche della soluzione confinata in pori di ridotte dimensioni porta ad una ulteriore modificazione del valore del coefficiente di attività degli ioni all'interno della membrana come dimostrato nelle Figura 4 e Figura 5. L'effetto legato alla variazione delle proprietà dielettriche del solvente ( $\epsilon_p$ ) è analogo nei due casi analizzati e porta ad una diminuzione del valore del coefficiente di attività dell'elettrolita e del singolo ione all'aumentare del valore della costante dielettrica del solvente. Inoltre, il coefficiente di ripartizione interfacciale legato alla non idealità della soluzione,  $F_i$ , sarà tanto diverso da 1 quanto più saranno diverse le concentrazioni fuori e dentro la membrana e quanto più saranno diverse le proprietà elettriche relative al solvente nel seno della fase all'esterno della membrana e a quello confinato all'interno dei pori. Una diminuzione di  $\epsilon_p$  all'interno dei pori della

membrana può portare solo ad un incremento di  $\Gamma_i^{(id)}$  anche maggiore di 1 che tenderà a

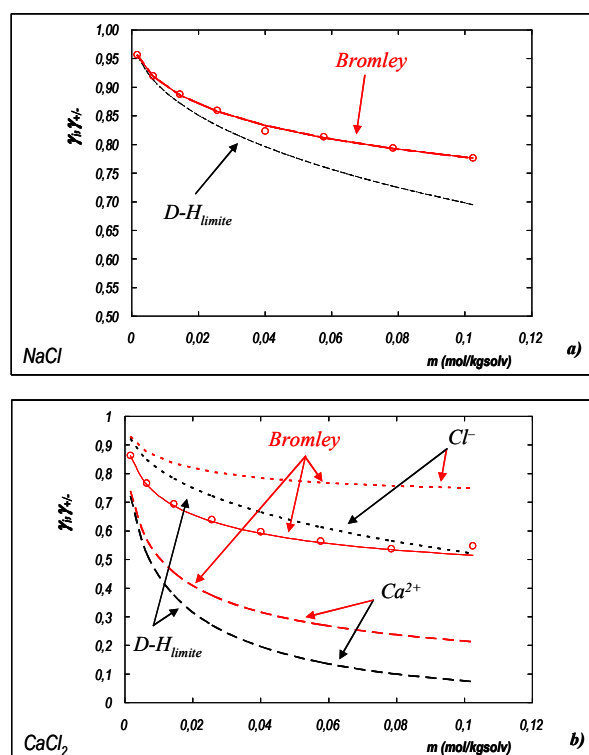


Figura 3 Confronto tra i dati sperimentali del coefficiente di attività ionico medio (simboli <sup>85</sup>) e gli andamenti previsti con il modello di Debye-Hückel limite (curve nere) e di Bromley (curve rosse) in funzione della concentrazione degli ioni in soluzione per il caso di NaCl (a) e CaCl<sub>2</sub> (b)

favorire l'ingresso degli ioni in membrana. Anche l'effetto della concentrazione sui  $\gamma_i$  è tale per cui all'aumentare di essa diminuisce il coefficiente di attività; ora, poiché la concentrazione degli ioni all'interno della membrana è generalmente inferiore rispetto a quella caratterizzante la corrente di alimentazione, almeno per quanto riguarda i co-ioni, in questo caso si avrà un valore di  $\Gamma_{0,i}^{(id)}$  compreso tra 1 ed il valore di  $\gamma_i(0^-)$  che sfavorirà l'ingresso degli ioni in membrana.

Risulta quindi che la variazione della costante dielettrica del solvente confinato all'interno di pori di ridotte dimensioni e della carica di membrana (alla quale è strettamente correlata la concentrazione di ioni in membrana, soprattutto per quanto riguarda il contro-ione) hanno un effetto opposto sul termine di ripartizione legato alla non idealità della membrana; ciò comporta un grado di indeterminazione nella valutazione dei parametri aggiustabili contenuti nel modello di trasporto.

Come messo in evidenza sopra, le proprietà termodinamiche delle soluzioni

elettrolitiche sono fortemente condizionate dalle interazioni elettrostatiche che si instaurano tra gli ioni presenti in soluzione. Tali interazioni possono essere di differente natura e la teoria è in grado di fornirci solo una loro parziale interpretazione.

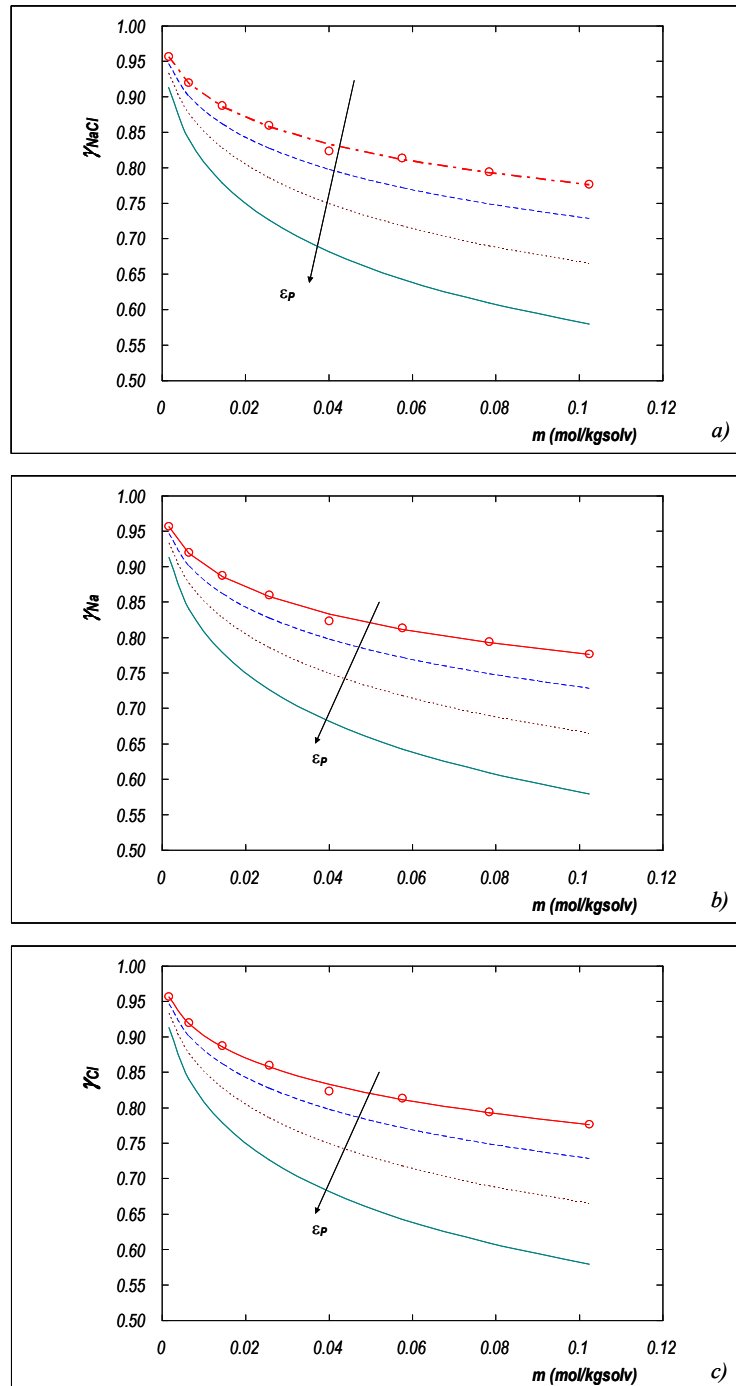


Figura 4: Andamento del coefficiente di attivit  dell'NaCl (a) e degli ioni  $Na^+$  (b) e  $Cl^-$  (c) in funzione della molalit  ottenuto con il modello di Bromley per diversi valori della costante dielettrica del solvente  $\epsilon_p$ : 80, 70, 60, 50. I simboli in figura rappresentano i dati sperimentali relativi al coefficiente di attivit  ionico medio dell'elettrolita<sup>85</sup>.

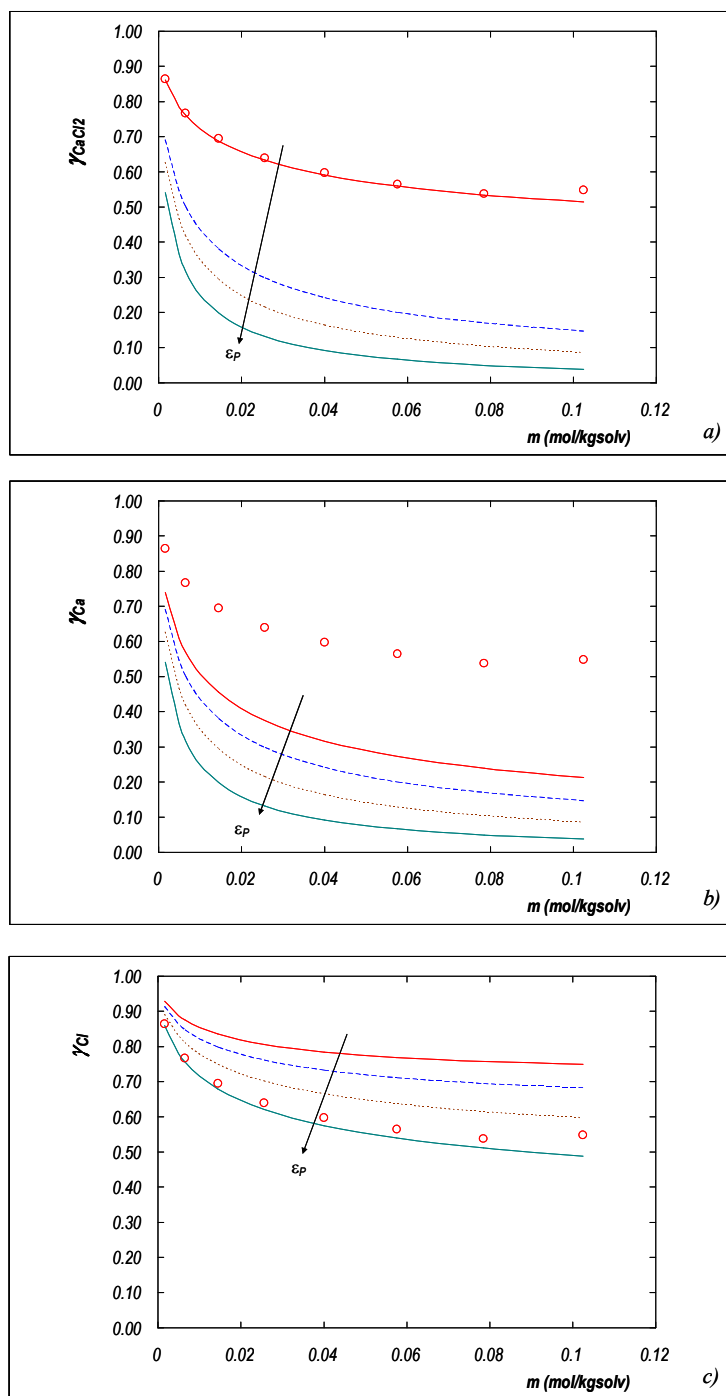


Figura 5: Andamento del coefficiente di attivit  del CaCl<sub>2</sub> (a) e degli ioni Ca<sup>2+</sup> (a) e Cl<sup>-</sup> (c) in funzione della molalit  ottenuto con il modello di Bromley per diversi valori della costante dielettrica del solvente  $\epsilon_p$ : 80, 70, 60, 50. I simboli in figura rappresentano i dati sperimentali relativi al coefficiente di attivit  ionico medio dell'elettrolita<sup>85</sup>.

Risulta pertanto facile comprendere come il caso di soluzioni multicomponente sia ancora pi  complesso da affrontare rispetto al caso di singolo elettrolita in quanto andranno tenute in considerazione le interazioni tra i diversi anioni e cationi costituenti i sali presenti in soluzione.

Per meglio comprendere come varia *il coefficiente di attività degli ioni in soluzioni multicomponenti* si faccia riferimento alla Figura 6<sup>85</sup> in cui viene analizzato il sistema acido cloridrico – cloruro di sodio.

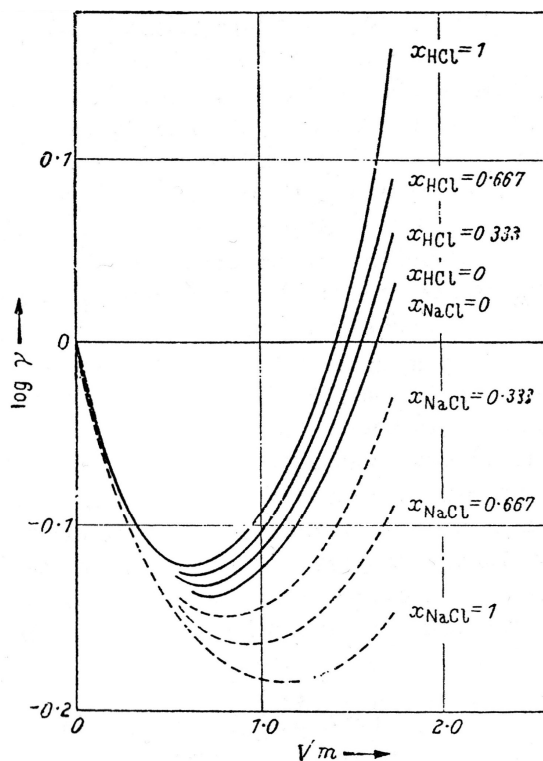


Figura 6 Coefficiente di attività dell'acido cloridrico e del cloruro di sodio in miscela<sup>85</sup>.

La curva  $x_{HCl} = 1$  in figura rappresenta il coefficiente di attività dell'HCl in soluzione acquosa a 25°C. La curva  $x_{NaCl} = 1$  rappresenta invece il coefficiente di attività del NaCl in soluzione acquosa a 25°C. Come si può vedere chiaramente, entrambe le curve presentano un minimo con la concentrazione, caratteristica tipica del coefficiente di attività degli elettroliti. È comunque possibile calcolare il coefficiente di attività dell'acido cloridrico in presenza di cloruro di sodio per diverse composizioni della miscela; le curve continue rappresentano il coefficiente di attività dell'acido cloridrico in miscela al variare della composizione, mentre quelle tratteggiate rappresentano la corrispondente grandezza relativa al cloruro di sodio. I valori delle composizioni della miscela sono riportate accanto ad ogni curva. Si può notare come le curve rappresentanti il coefficiente di attività degli elettroliti nella miscela multicomponente siano comprese tra quelle che caratterizzano i composti puri ed inoltre la loro forma ed il valore del  $\gamma_i$  è

tanto più prossimo al composto puro, sia esso NaCl o HCl, quanto più la soluzione contiene una maggiore quantità di uno rispetto all'altro. Dalla osservazione della figura si evince, inoltre, la possibilità di estrapolare il valore del coefficiente di attività dell'HCl nelle condizioni di estrema diluizione in una soluzione che contiene praticamente solo NaCl e analogamente quello del sale in condizioni di estrema diluizione, in condizioni in cui la soluzione contenga solo l'acido. Ciò che ne risulta è un valore di  $\gamma_i$  molto diverso dal caso di soluzione contenente il solo composto puro (HCl o NaCl che sia); ad ogni modo quello riportato in figura rappresenta un tipico andamento delle soluzioni elettrolitiche multicomponente, se si esclude il fatto che le curve  $x_{HCl}=0$  e  $x_{NaCl}=0$  siano grosso modo coincidenti, peculiarità questa dalle miscela in esame.

Appare evidente quindi, la necessità di modelli teorici che permettano di poter stimare la proprietà termodinamiche dei singoli elettroliti e dei singoli ioni in soluzione anche nel caso di miscele multicomponente. A questo proposito, nel corso degli anni sono stati sviluppati e messi appunto modelli e metodi per il calcolo dei coefficienti di attività del sale in miscela partendo da modelli validi per il caso di elettrolita singolo e generalizzati utilizzando particolari regole di mescolamento<sup>85,86</sup>.

Di seguito si farà riferimento al caso, rappresentativo del processo di nanofiltrazione, di soluzioni acquose contenenti NaCl e CaCl<sub>2</sub>. Tutti i grafici e i risultati riportati sono ottenuti per un fissato valore della temperatura pari a 25°C. L'effetto di questo parametro sui coefficienti di attività degli ioni non verrà preso in considerazione in questa sede. Per l'analisi verrà utilizzato il modello di Bromley valido per soluzioni multicomponenti<sup>86</sup>. Ignorando inoltre ogni possibile interazione del tipo catione-catione o anione-anione e generalizzando le relazioni (II.37), (II.38) e (II.39) si arriva ad ottenere l'espressione generale per il coefficiente di attività del singolo ione e dell'elettrolita in una soluzione multicomponente:

$$(II.40) \quad \ln \gamma_i = -z_i^2 \left( \frac{r_B K}{1 + \sqrt{I}} + F_i \right) \quad \text{per lo ione } i\text{-esimo};$$

Con  $F_i$  diverso nel caso in cui si considerino anioni (indice pari) o cationi (indice dispari) analogamente a quanto fatto per il caso di singolo elettrolita in soluzione, nel quale sono tenuti in considerazione le interazioni dello ione di riferimento con tutti gli ioni di segno opposto presenti in soluzione:



$$(II.41) \quad F_i = \dot{B}_{i2} Z_{i2}^2 m_2 + \dot{B}_{i4} Z_{i4}^2 m_4 + \dot{B}_{i6} Z_{i6}^2 m_6 + \dots; \quad i = 1, 3, \dots, n$$

in cui  $n$  rappresenta il numero di cationi in soluzione ed  $m_i$  la molalità ionica,

$$(II.42) \quad F_j = \dot{B}_{1j} Z_{1j}^2 m_1 + \dot{B}_{3j} Z_{3j}^2 m_3 + \dot{B}_{5j} Z_{5j}^2 m_5 + \dots; \quad i = 2, 4, \dots, l$$

in cui  $l$  rappresenta il numero di anioni in soluzione ed  $m_i$  la molalità ionica, con

$$Z_{ij} = \frac{z_i + z_j}{2}; \quad \dot{B}_{ij} = \frac{(0.06 + 0.6 B_{ij}) |z_i z_j|}{\left(1 + \frac{1.5}{|z_i z_j|} I\right)^2} + B_{ij};$$

in cui  $B_{ij} = B_+ + B_- + \delta_+ + \delta_-$ , essendo  $B_+$  e  $\delta_+$  i parametri aggiustabili del modello relativi al catione in esame,  $B_-$  e  $\delta_-$  quelli caratterizzanti l'anione<sup>86</sup>.

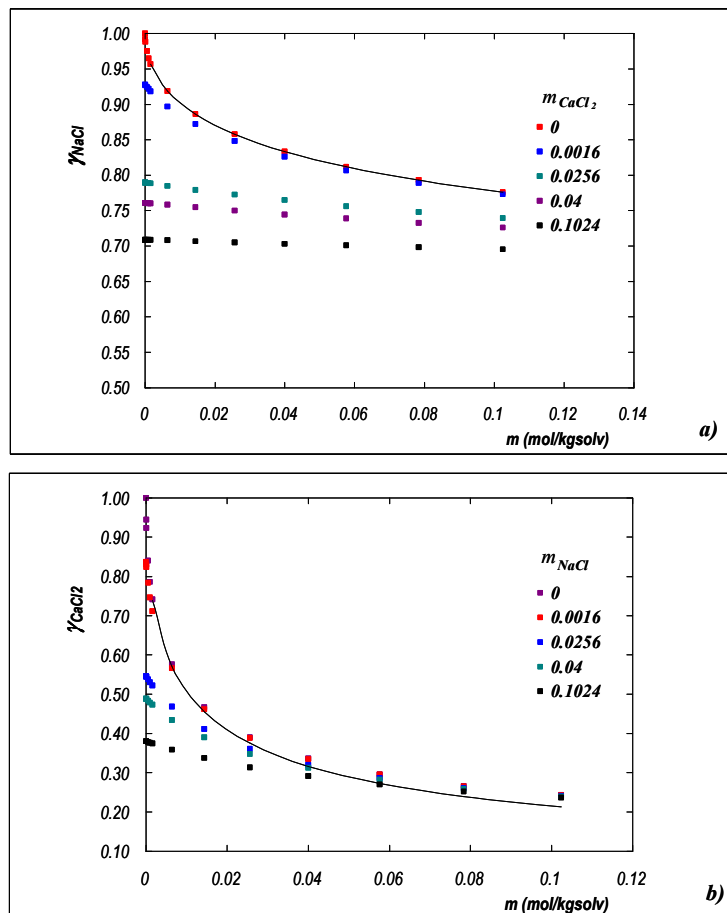


Figura 7: Andamento del coefficiente di attività del sale in soluzioni multicomponenti in funzione della molalità del sale stesso. Le curve sono ottenute con il modello di Bromley.

- Coefficiente di attività del NaCl per diversi valori di concentrazione di  $\text{CaCl}_2$  in soluzione. In ascissa è riportata la molalità del NaCl;
- Coefficiente di attività del  $\text{CaCl}_2$  per diversi valori di concentrazione di NaCl in soluzione. In ascissa è riportata la molalità del  $\text{CaCl}_2$ ;

Nella Figura 7 sono riportati gli andamenti del coefficiente di attività del cloruro di sodio (a) e del cloruro di calcio (b) in funzione della molalità del sale in esame in soluzione (curva continua). I simboli in Figura 7a) rappresentano come il coefficiente di attività del NaCl varia in soluzioni contenenti diverse concentrazioni di  $\text{CaCl}_2$ . La cosa interessante che si evince dall'analisi è che anche nelle condizioni di estrema diluizione, il coefficiente di attività del singolo elettrolita non tende al valore unitario bensì si discosta tanto più dall'idealità quanto più alta sarà la concentrazione del cloruro di calcio in soluzione, analogamente a quanto osservato in precedenza nella Figura 6. Questo fenomeno è facilmente spiegabile: lo scostamento dall'idealità per le soluzioni elettrolitiche è dovuto principalmente alle interazioni elettrostatiche tra gli ioni in soluzione, per cui è facilmente intuibile come la presenza di un ulteriore elettrolita nella soluzione faccia aumentare queste interazioni e di conseguenza aumenti lo scostamento dal comportamento ideale della soluzione anche per valori dell'elettrolita di riferimento che tendono all'estrema diluizione.

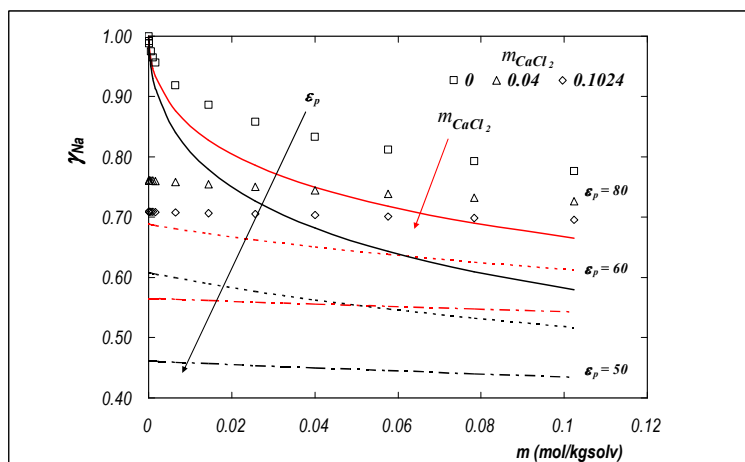


Figura 8: Effetto della variazione del valore della costante dielettrica del solvente  $\epsilon_p$  sul coefficiente di attività dello ione  $\text{Na}^+$ . I simboli rappresentano gli andamenti ottenuti per  $\epsilon_p = 80$  per valori rispettivamente di 0, 0.04 e 0.1024 mol/kg<sub>solv</sub> di  $\text{CaCl}_2$  in miscela. Le curve rosse rappresentano le stessa grandezze ottenute per  $\epsilon_p = 60$  mentre le curve nere sono state ottenute per  $\epsilon_p = 50$ . Le linee continue rappresentano una concentrazione di  $\text{CaCl}_2$  in miscela pari a 0 mol/kg<sub>solv</sub>, quelle punteggiate concentrazione pari a 0.04 mol/kg<sub>solv</sub> e quelle tratteggiate una concentrazione pari a 0.1024 mol/kg<sub>solv</sub>. In ascissa è riportata la molalità di NaCl.

Comportamento analogo si riscontra anche nel caso di soluzioni di  $\text{CaCl}_2$  alle quali venga aggiunto NaCl in diverse concentrazioni. La differenza sostanziale è rappresentata dal fatto che in quest'ultimo caso  $\gamma$  tenda ad un valore pressoché costante

al variare della composizione totale della miscela, per valori della molalità del cloruro di calcio superiori al valore di  $0.06 \text{ mol/kg}_{\text{solv}}$ . Per quanto riguarda il sale simmetrico monovalente invece, si ha un valore circa costante del  $\gamma$  su tutto il campo di concentrazione analizzato per valori di molalità di  $\text{CaCl}_2$  superiori a  $0.025 \text{ mol/kg}_{\text{solv}}$ .

Nella Figura 8 è invece riportato l'effetto della variazione delle proprietà dielettriche del solvente sul coefficiente di attività dello ione  $\text{Na}^+$  in miscele contenenti cloruro di sodio e cloruro di calcio. I simboli nella figura riportano gli andamenti ottenuti per valori di  $\epsilon_p$  pari ad 80. Le curve rosse e nere rappresentano invece la stessa grandezza ottenuta però per valori della costante dielettrica nel solvente pari a 60 e 50 rispettivamente. Come si può osservare l'effetto di una variazione del valore di  $\epsilon_p$  porta ad un abbassamento del valore del coefficiente di attività senza che si verifichino variazioni apprezzabili sull'andamento qualitativo che esso ha al variare della concentrazione.

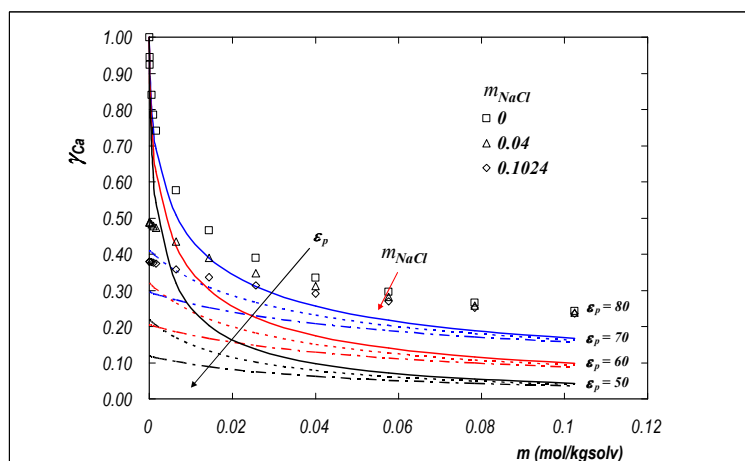


Figura 9 Effetto della variazione del valore della costante dielettrica del solvente  $\epsilon_p$  sul coefficiente di attività dello ione  $\text{Ca}^{2+}$ . I simboli rappresentano gli andamenti ottenuti per  $\epsilon_p = 80$  per valori rispettivamente di 0, 0.04 e  $0.1024 \text{ mol/kg}_{\text{solv}}$  di NaCl in miscela. Le curve blu rappresentano la stessa grandezza ottenuta per  $\epsilon_p = 70$ , le rosse quelle ottenute per  $\epsilon_p = 60$  mentre le curve nere sono state ottenute per  $\epsilon_p = 50$ . Le linee continue rappresentano una concentrazione di NaCl in miscela pari a  $0 \text{ mol/kg}_{\text{solv}}$ , quelle punteggiate concentrazione pari a  $0.04 \text{ mol/kg}_{\text{solv}}$  e quelle tratteggiate una concentrazione pari a  $0.1024 \text{ mol/kg}_{\text{solv}}$ . In ascissa è riportata la molalità di  $\text{CaCl}_2$ .

Analoghe considerazioni possono essere fatte per quanto riguarda l'effetto della variazione di  $\epsilon_p$  sul  $\gamma_{\text{Ca}}$ ; la diminuzione della costante dielettrica relativa al solvente comporta una diminuzione del valore del coefficiente di attività a parità degli altri parametri e non viene riscontrata alcuna variazione per quanto riguarda l'andamento

qualitativo del coefficiente di attività all'interno dell'intervallo di concentrazione analizzato. Ciò indica che, così come si era riscontrato anche nel caso di soluzioni contenenti singolo elettrolita, una diminuzione della costante dielettrica del solvente causata ad esempio dal confinamento della soluzione in pori di ridotte dimensioni favorirebbe l'ingresso degli ioni all'interno della membrana a parità delle altre condizioni operative a cui corrisponderebbe un valore del coefficiente di ripartizione all'interfaccia membrana/soluzione esterna maggiore di 1.

#### II.2.4.4 L'esclusione dielettrica (DE)

L'esclusione dielettrica (DE) nasce quando una carica elettrica interagisce con mezzi a differente costante dielettrica. La carica stessa polarizza le molecole dei due mezzi, in relazione alla propria costante dielettrica formandosi così una distribuzione di carica indotta (cariche di polarizzazione) sulla superficie di separazione tra i due mezzi.

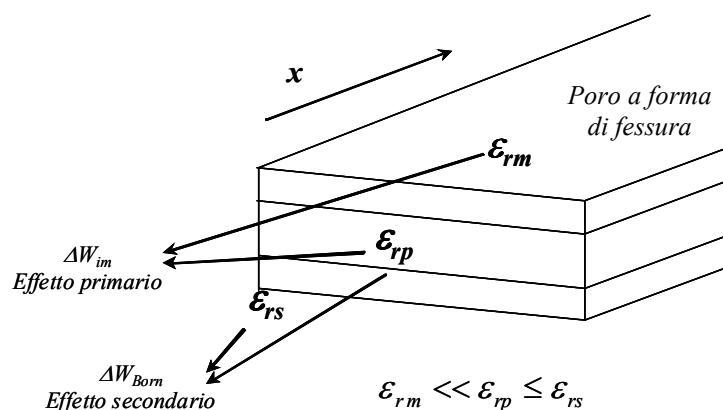


Figura 10 Schematizzazione del poro della membrana a forma di fessura. Esclusione dielettrica dovuta all'effetto primario (forza immagine) e all'effetto secondario (esclusione di born).

Il meccanismo dell'esclusione dielettrica (DE) degli ioni dalle membrane è stato considerato in primis da Gluekauf<sup>78</sup> e, recentemente, anche da altri autori<sup>5,6,10,15,79-82</sup>. Per quanto riguarda la NF, in cui una soluzione elettrolitica acquosa diluita è in contatto con una membrana polimerica e più precisamente che scorre all'interno dei piccoli pori carichi della membrana, il fenomeno è dovuto a una serie di effetti concomitanti. In Tabella 3 sono riportate le equazioni base dell'esclusione dielettrica per quanto riguarda l'effetto primario e secondario, sia nel caso di geometria cilindrica dei pori sia nel caso di geometria a forma di fessura; i due effetti verranno analizzati e approfonditi di seguito.

**Esclusione Dielettrica (DE)**

$$\Delta W_{DE} = \Delta W_{im} + \Delta W_{Born}; \quad \Gamma^{(DE)} = \exp(-z_i^2 \cdot \Delta W_{DE})$$

**Partizione di Born**

$$(II.43) \quad \Delta W_{Born,i} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 k T r_i} \cdot \left( \frac{1}{\epsilon_{rp}} - \frac{1}{\epsilon_{rs}} \right)$$

**Forza Immagine – pori cilindrici**

$$(II.44) \quad \Delta W_{im}(0) = \frac{2r_B(0^+)}{\pi r_p} \int_0^\infty \frac{K_0(k)K_1(\nu(0)) - \tilde{\beta}_0(k)K_0(\nu(0))K_1(k)}{I_1(\nu(0))K_0(k) + \tilde{\beta}_0(k)I_0(\nu(0))K_1(k)} dk$$

$$(II.45) \quad \Delta W_{im}(\delta) = \frac{2r_B(\delta^-)}{\pi r_p} \int_0^\infty \frac{K_0(k)K_1(\nu(\delta)) - \tilde{\beta}_\delta(k)K_0(\nu(\delta))K_1(k)}{I_1(\nu(\delta))K_0(k) + \tilde{\beta}_\delta(k)I_0(\nu(\delta))K_1(k)} dk$$

in cui

$$\tilde{\beta}_0(k) = \frac{k}{\sqrt{k^2 + (r_p \kappa(0^+))^2}} \frac{\epsilon_{rm}}{\epsilon_{rs}}; \quad \tilde{\beta}_\delta(k) = \frac{k}{\sqrt{k^2 + (r_p \kappa(\delta^-))^2}} \frac{\epsilon_{rm}}{\epsilon_{rs}}$$

$$\nu^2(0) = k^2 + (r_p \kappa(0^+))^2; \quad \nu^2(\delta) = k^2 + (r_p \kappa(\delta^-))^2;$$

$I_0, I_1, K_0, K_1$ : Funzioni di Bessel modificate

**Forza immagine – pori a forma di slit**

$$(II.46) \quad \Delta W_{im}(0) \cong -r_B(0^+) \frac{1}{r_p} \ln \left[ 1 - \gamma_{DE} \exp(-2r_p \kappa(0^+)) \right]$$

$$(II.47) \quad \Delta W_{im}(\delta) \cong -r_B(\delta^-) \frac{1}{r_p} \ln \left[ 1 - \gamma_{DE} \exp(-2r_p \kappa(\delta^-)) \right]$$

in cui

$$r_B(0^+) = r_B(\delta^-) = \frac{F^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon_{rp}RTN_A}; \quad \kappa^{-1}(0^+) = \frac{1}{F} \sqrt{\frac{\epsilon_0\epsilon_{rp}RT}{2I(0^+)}}; \quad \kappa^{-1}(\delta^-) = \frac{1}{F} \sqrt{\frac{\epsilon_0\epsilon_{rp}RT}{2I(\delta^-)}};$$

$$\gamma_{DE} = \frac{1 - \epsilon_{rm}/\epsilon_{rp}}{1 + \epsilon_{rm}/\epsilon_{rp}}; \quad I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n z_i^2 c_i;$$

Tabella 4 Esclusione Dielettrica. Schema delle relazioni utilizzabili per l'espressione dell'energia di solvatazione d'eccesso.

*L'effetto primario* è causato dalla differenza esistente tra la costante dielettrica della soluzione acquosa e il corrispondente valore della matrice polimerica. Si verifica l'insorgere di interazioni elettrostatiche tra gli ioni nella soluzione e la carica di polarizzazione, indotta dagli ioni sulla superficie di discontinuità localizzata all'interfaccia tra i due mezzi dielettrici. Dato che la costante dielettrica della soluzione acquosa è notevolmente più elevata del corrispondente valore della matrice ( $\epsilon_{rm}$ ), le cariche di polarizzazione hanno lo stesso segno degli ioni in soluzioni acquosa. Di conseguenza, quando gli ioni entrano all'interno dei pori della membrana si trovano di fronte ad una forza immagine, creata dagli stessi ioni, che si oppone alla loro entrata in membrana; queste interazioni causano sempre un ulteriore meccanismo di reiezione per gli ioni, indipendentemente dal loro segno, che può essere descritto utilizzando un termine relativo all'energia d'eccesso di solvatazione ( $\Delta W_{im}$ ).

Il fenomeno è stato ampiamente studiato e descritto con approssimazioni adatte alle membrane da NF da Yaroshchuk <sup>79</sup> che ha sviluppato espressioni semplici sia per pori di forma cilindrica che per pori con geometrie a forma di fessura. L'utilizzo di tali espressioni <sup>15,82</sup> mettono chiaramente in evidenza che la geometria a forma di fessura (slit-like) rappresenta l'approssimazione più corretta per le membrane da NF, in quanto sono previste reiezioni troppo elevate utilizzando le relazioni valide per pori cilindrici. Per quanto riguarda le espressioni valide per geometrie a fessura (Eq.<sup>ni</sup> (II.48) e (II.49)), si può osservare che il contributo di ripartizione interfacciale relativo alla forza immagine dipende dalle proprietà del solvente all'interno del poro ( $\epsilon_{rp}$ ), dalle proprietà dielettriche del materiale della membrana ( $\epsilon_{rm}$ ), come pure dalla concentrazione ionica all'interno della membrana ( $\kappa(0^+)$ ,  $\kappa(\delta^-)$ ).

$$(II.48) \quad \Delta W_{im}(0) = [W(0) - W_b]_0 \cong -r_B(0^+) \frac{1}{r_p} \ln[1 - \gamma_{DE} \exp(-2r_p \kappa^{-1}(0^+))]$$

$$(II.49) \quad \Delta W_{im}(\delta) = [W(0) - W_b]_\delta \cong -r_B(\delta^-) \frac{1}{r_p} \ln[1 - \gamma_{DE} \exp(-2r_p \kappa^{-1}(\delta^-))]$$

Si fa notare che le relazioni (II.48) e (II.49), sono il risultato di una rielaborazione delle espressioni riportate in [79], ed in particolare l'energia di eccesso tiene in conto della sole interazioni ione – carica di polarizzazione; in questa maniera viene fatta netta distinzione con il contributo legato alle interazioni ione – ione che sono

tenute in conto attraverso il termine relativo al coefficiente di attività  $\gamma$ , il quale non viene più a trovarsi all'interno della  $\Delta W_{im}$  sotto forma della legge di Debye-Hückel limite.

Per entrambe le geometrie, l'effetto della forza immagine si assume localizzato sulla bocca dei pori: tutte gli effetti di partizione legati alla DE sono raccolti nel coefficiente di distribuzione alle interfacce di separazione soluzione esterna/membrana, assumendo come trascurabile l'effetto di separazione correlato alla carica di polarizzazione lungo i pori della membrana.

A questo punto è possibile tradurre il contributo dell'esclusione dielettrica in termini di coefficienti di distribuzione:

$$(II.50) \quad \Gamma_{0i}^{(im)} = \exp\{-z_i^2 \cdot \Delta W_{im}(0)\};$$

$$(II.51) \quad \Gamma_{\delta i}^{(im)} = \exp\{-z_i^2 \cdot \Delta W_{im}(\delta)\}.$$

In Figura 11 si riporta la dipendenza dell'energia adimensionale  $\Delta W_{im}(0)$  in funzione della costante dielettrica della soluzione all'interno dei pori della membrana,  $\epsilon_{rp}$ , per diversi valori della forza ionica in soluzione. In questo caso, il valore di  $\epsilon_{rm}$  relativo alla matrice polimerica e di  $r_p$  (raggio del poro della membrana) sono stati mantenuti costanti e rispettivamente pari a 3 e 0.5 nm, mentre il valore della forza ionica della soluzione all'interno dei pori,  $I(0^+)$ , viene fatto variare nell'intervallo [0.05, 10] mol m<sup>-3</sup>. L'energia di eccesso dovuta all'effetto dell'esclusione dielettrica è tanto maggiore quanto più grande è la differenza tra le costanti dielettriche dei mezzi coinvolti e si osserva un massimo per valori di  $\epsilon_{rp}$  di circa 10. Inoltre, gli effetti sono più marcati quanto minore è la forza ionica, diventando particolarmente rilevanti per soluzioni fortemente diluite. Ciò è dovuto al fatto che nel caso si abbia a che fare con concentrazioni più elevate, la schermatura da parte degli ioni in soluzione delle carica immagine indotte sull'interfaccia di separazione diventa maggiore rispetto al caso di soluzioni diluite e le interazioni tra gli ioni e le cariche immagine si riducono di intensità. Inoltre, come si nota dalla Figura 11, per valori di  $\epsilon_{rp} < \epsilon_{rm}$  l'energia di eccesso diventa negativa, il che sta ad indicare che la carica immagine indotta in tali condizioni non è dello stesso segno, bensì di segno opposto rispetto alla carica inducente e il fenomeno dielettrico in esame fa sì che si verifichi un'attrazione per gli ioni, invece di avere una repulsione, come descritto in precedenza.

Per aver un ordine di grandezza della barriera di energia che ostacola l'ingresso degli ioni, è sufficiente moltiplicare le grandezze  $\Delta W_{im}(0)$  o  $\Delta W_{im}(\delta)$  per il prodotto  $kT$ ,

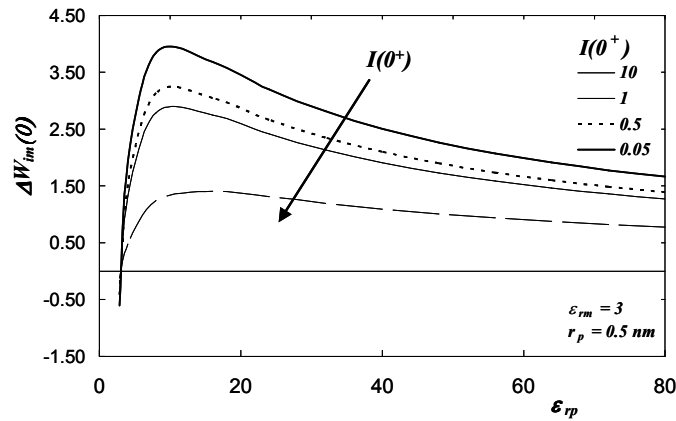


Figura 11 Contributo della forza immagine alla ripartizione interfacciale. Energia di eccesso adimensionale (Eq.<sup>ne</sup> (II.48)) in funzione di  $\epsilon_{rp}$  per diversi valori della forza ionica all'interno della membrana. Le curve sono state ottenute per  $r_p = 0.5 \text{ nm}$ ,  $\epsilon_{rm} = 3$ .

con  $k$  costante di Boltzmann ( $k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ ). Tale prodotto viene comunemente considerato un indicatore della forza delle interazioni tra particelle (siano esse molecole, ioni, dipoli, ecc...), dal momento che il prodotto  $kT$  è l'ordine di grandezza proprio dell'energia termica di interazione tra due particelle, responsabile del "disordine molecolare" di soluzioni bulk. La perciò come i due parametri,  $\epsilon_{rp}$  e  $X$ , abbiamo un effetto contrastante sul coefficiente di mostra il coefficiente di partizione dovuto alla sola esclusione dielettrica,  $\Gamma_{im}(0)$ , definito dall'equazione (II.50), secondo una distribuzione di tipo Boltzmann dell'energia di eccesso  $\Delta W_{im}(0)$ . Come si nota, l'esclusione degli ioni bivalenti è decisamente più severa, soprattutto per valori più bassi della forza ionica in alimentazione; a parità di altri parametri si osserva un valore del  $\Gamma_{im}(0)$  di un ordine di grandezza maggiore nel caso di ioni monovalenti rispetto a quelli divalenti.



Inoltre, in accordo con quanto osservato per l'andamento dell'energia di eccesso adimensionalizzata (Eq.<sup>nc</sup> (II.48)) il valore del coefficiente di ripartizione interfaciale è tanto più basso quanto più è piccolo il valore della costante dielettrica relativa al solvente all'interno dei pori. Ora, poichè la forza ionica all'interno della membrana è strettamente correlata alla carica di membrana in quanto deve essere, in ogni punto, rispettata la condizione di elettroneutralità all'interno della membrana, risulta evidente perciò come i due parametri,  $\epsilon_{rp}$  e  $X$ , abbiano un effetto contrastante sul coefficiente di ripartizione interfaciale correlato alla forza immagine e quindi su quello globale analogamente a quanto osservato anche per il contributo della partizione dovuto alla non idealità della soluzione in esame.

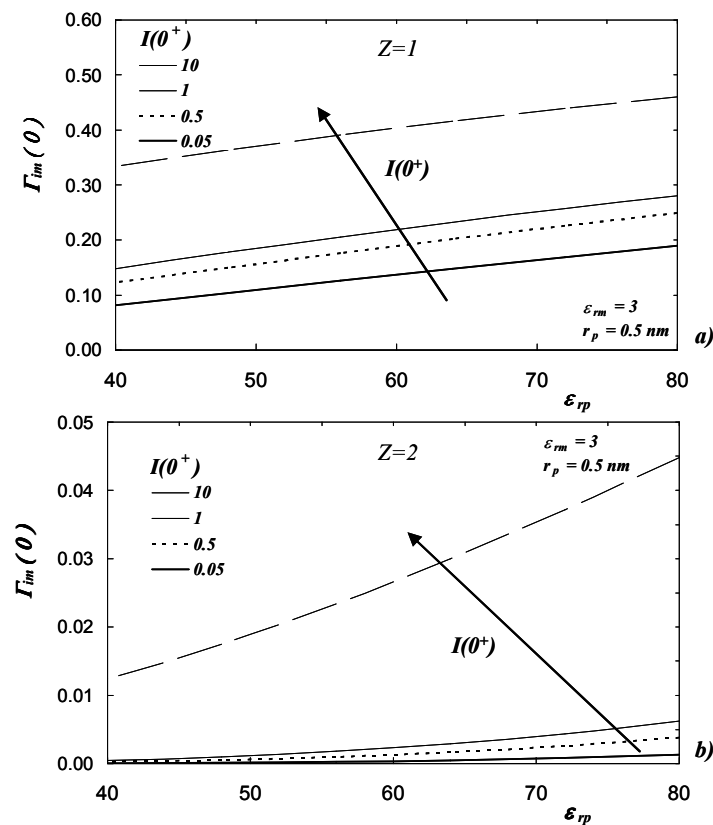


Figura 12 Contributo della forza immagine alla ripartizione interfaciale. Coefficiente di ripartizione (Eq.<sup>nc</sup> (II.50)) in funzione di  $\epsilon_{rp}$  per diversi valori della forza ionica all'interno della membrana. Le curve sono state ottenute per  $r_p = 0.5$  nm,  $\epsilon_{rm} = 3$ .

- a) Coefficiente di ripartizione per ione monovalente
- b) Coefficiente di ripartizione per ione divalente

*L'effetto secondario* è dovuto alle variazioni delle proprietà dielettriche del solvente costretto all'interno dei pori della membrana causate da una modificazione della struttura del solvente quando viene confinato in pori di piccole dimensioni, rispetto al valore che la stessa grandezza ha nel seno della fase al di fuori della membrana <sup>5,10,79,81,82,95-99</sup>. Di conseguenza, dal momento che la costante dielettrica nella fase esterna ( $\epsilon_{rs}$ ) è più elevata del corrispondente valore del solvente all'interno del poro ( $\epsilon_{rp}$ ), un ulteriore meccanismo di ripartizione si verifica, noto come ripartizione di Born, corrispondente ad un'ulteriore barriera di energia per gli ioni ( $\Delta W_{Born,i}$ ) riportata di seguito:

$$(II.52) \quad \Delta W_{Born,i} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 k T r_i} \cdot \left( \frac{1}{\epsilon_{rp}} - \frac{1}{\epsilon_{rs}} \right);$$

$$(II.53) \quad \Gamma_i^{(Born)} = \exp\left\{-z_i^2 \cdot \Delta W_{im}(0)\right\}.$$

L'espressione generale elaborata da Born tiene conto dell'influenza del solvente sul raggio del soluto; come semplificazione, generalmente si assume lo stesso valore del raggio ionico ( $r_i$ ) come riportato nella (II.52). Possono ad ogni modo essere utilizzate varie approssimazioni per stimare il valore di  $r_i$ : il raggio di Pauling (come ha fatto Born), il raggio di Stokes <sup>10</sup>, il raggio della cavità formata dagli ioni nel solvente (cavity radius) <sup>82,100</sup>. Tuttavia, indipendentemente dal valore utilizzato per stimare  $r_i$ , va sottolineato che il contributo alla partizione relativo all'esclusione di Born dipende solo dalle proprietà del solvente ( $\epsilon_{rp}$ ,  $\epsilon_{rs}$ ) e dalle caratteristiche dello ione ma non dipende dalla geometria dei pori, né dalla concentrazione ionica all'interno della membrana. Come si evince dalle relazioni sopra riportate, infatti, la dipendenza funzionale di  $\Delta W_{Born,i}$  dal valore della costante dielettrica è lineare e la pendenza della retta è identificata dal rapporto  $z_i^2/r_i$ . Nell'ipotesi che la costante dielettrica della soluzione all'interno dei pori dipenda solamente dalle proprietà del solvente e rimanga, quindi, costante lungo l'asse del moto degli ioni, l'Eq.<sup>ne</sup> (II.52) può essere applicata indifferentemente alle due suddette interfacce e a tutte le specie ioniche presenti in soluzione. Nella relazione (II.52) tutte le grandezze che identificano la specie  $i$  e le costanti dielettriche sono note, ad eccezione di  $\epsilon_{rp}$ , assumendo la costante dielettrica relativa al vuoto della soluzione esterna,  $\epsilon_{rs}$ , a 25 °C, pari a 80.

In [10], viene proposto una metodologia semplice per valutare la costante

dielettrica media della soluzione all'interno dei pori. Si assume che, a causa dei soli effetti dovuti al confinamento, il solvente abbia la seguente struttura all'interno del poro (supposto cilindrico):

- a contatto con la parete del poro vi sia un anello di spessore  $d$ , di molecole di solvente (acqua), caratterizzato da una orientazione definita dei dipoli, indotta dal confinamento, e da un valore della costante dielettrica relativa,  $\varepsilon^*$ , inferiore al valore proprio dell'acqua,  $\varepsilon_{rs}$ ;
- nella restante sezione circolare del poro, le molecole d'acqua non risentono degli effetti di confinamento e sono, quindi, assimilabili alla fase esterna ( $\varepsilon_{rs} = 80$ );
- il valor medio della costante dielettrica relativa al vuoto nel poro,  $\varepsilon_{rp}$ , si determina dalla media pesata sulle sezioni delle zone a differente costante dielettrica nel poro, come espresso nella (II.54):

$$(II.54) \quad \varepsilon_{rp} = \varepsilon_{rs} - 2\left(\varepsilon_{rs} - \varepsilon^*\right)\left(\frac{d}{r_p}\right) + \left(\varepsilon_{rs} - \varepsilon^*\right)\left(\frac{d}{r_p}\right)^2$$

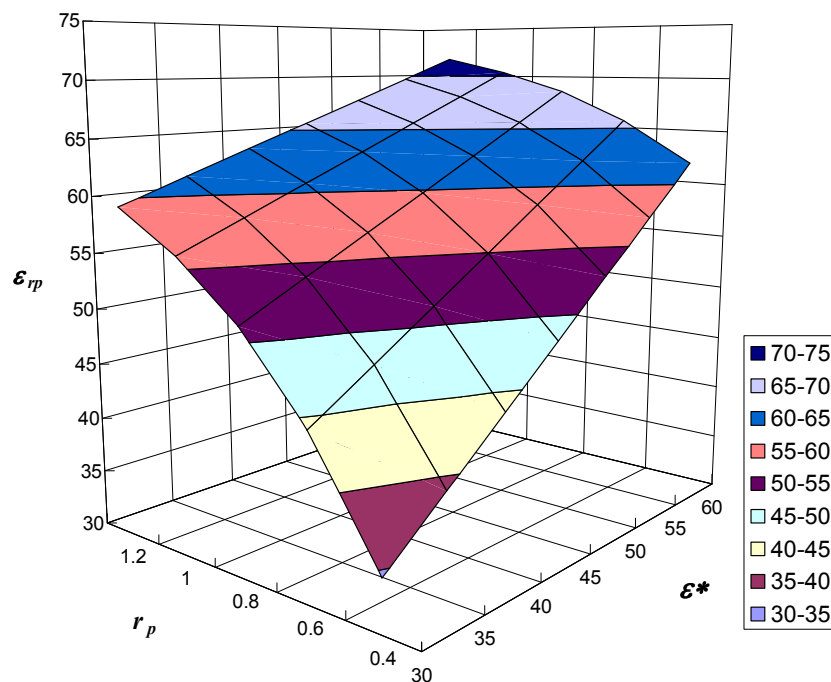


Figura 13 Costante dielettrica relativa della soluzione acquosa nei pori, (Eq.<sup>nc</sup> (II.54)) in funzione della costante dielettrica dello strato orientato di molecole,  $\varepsilon^*$  e del raggio dei pori  $r_p$ .

dove lo spessore  $d$  viene posto pari a 0.28 nm, ovvero, il diametro di una

molecola d'acqua; mentre  $\epsilon^*$  viene determinato dall'analisi statistica dei dati sperimentali di soluzioni acquose contenenti elettroliti singoli in condizioni di membrana neutra (ovvero, in corrispondenza del punto di carica nulla o isoelettrico della membrana). All'atto pratico, quindi, la costante dielettrica relativa dello strato orientato di molecole di solvente,  $\epsilon^*$ , è un parametro aggiustabile di membrana che deve essere valutato, in modo opportuno, al fine di fornire una completa caratterizzazione della membrana stessa; ad ogni modo così facendo viene scaricato principalmente sulla dimensione media dei pori della membrana l'effetto secondario legato all'esclusione dielettrica.

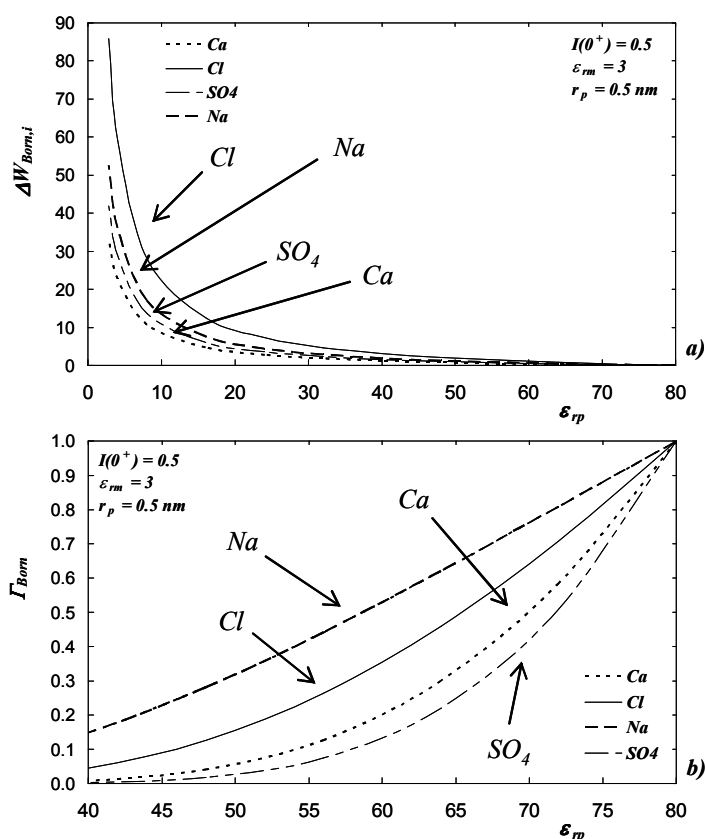


Figura 14 Contributo dell'esclusione di Born alla ripartizione interfacciale.

- a) Energia di eccesso adimensionale (Eq.ne (II.52)) in funzione di  $\epsilon_{rp}$  per diversi ioni;
- b) Coefficiente di ripartizione degli ioni in funzione di  $\epsilon_{rp}$

Le curve sono state ottenute per  $r_p = 0.5 \text{ nm}$ ,  $\epsilon_{rs} = 80$ ,  $\epsilon_{rm} = 3$  e  $I(0^+) = 0.5 \text{ mol m}^{-3}$ .

In Figura 13 si riporta l'andamento della relazione (II.54) in funzione dei due parametri raggio dei pori,  $r_p$  e costante dielettrica relativa dello strato orientato di

molecole di solvente,  $\varepsilon^*$ . Come è lecito attendersi, aumentando il confinamento all'interno dei pori (ovvero, per  $r_p$  decrescente), la relativa costante dielettrica  $\varepsilon_{rp}$  diminuisce. Allo stesso modo, la costante dielettrica all'interno dei pori si riduce se diminuisce la grandezza  $\varepsilon^*$ . Il parametro aggiustabile  $\varepsilon^*$  deve essere valutato in condizioni sperimentali opportunamente definite per una corretta e completa caratterizzazione della membrana.

La dipendenza dell'energia di solvatazione di eccesso (II.52) dalla costante dielettrica relativa nei pori,  $\varepsilon_{rp}$ , per diversi ioni mono e bivalenti, è riportata nella Figura 14; il valore di  $\varepsilon_{rs}$  è fissato pari a 80 e mantenuto costante. L'energia di solvatazione che gli ioni divalenti devono superare per entrare in membrana è molto maggiore rispetto al caso monovalente, analogamente a quanto si era ottenuto per lo studio effettuato sul contributo della forza immagine alla ripartizione interfacciale. Inoltre, è facile capire dall'analisi delle Eq.<sup>ni</sup> (II.52) e (II.54) che  $\Gamma_{Born}$  non dipende dalla concentrazione degli ioni in membrana e dunque non varia al variare della carica di membrana  $X$ , essendo questo il parametro che maggiormente influenza la forza ionica all'interno dei pori.

#### II.2.4.5 Coefficiente di ripartizione globale.

Nei paragrafi precedenti è stato dettagliatamente analizzato il contributo di ciascun fenomeno alla ripartizione interfacciale ed è stato riportato uno studio relativo all'analisi di sensitività di ciascun termine al variare dei parametri contenuti nel modello generale di trasporto e partizione interfacciale DSP&DE, focalizzando l'attenzione principalmente sui fenomeni elettrostatici legati essenzialmente al valore della costante dielettrica del solvente all'interno dei pori,  $\varepsilon_{rp}$ , e della carica di membrana,  $X$ .

Ciò che è emerso dallo studio è che, fissati i parametri strutturali e chimico-fisici della membrana quali il raggio medio dei pori,  $r_p$ , lo spessore effettivo,  $\delta$ , e la costante dielettrica relativa al materiale di cui essa è costituita ( $\varepsilon_{rs}$ ), i coefficienti globali di ripartizione interfacciale,  $\Gamma_0$  e  $\Gamma_\delta$  risultano determinati da una coppia di valori dei parametri ( $\varepsilon_{rp}$ ,  $X$ ). Il problema a questo punto nasce dal fatto che il coefficiente globale di partizione, per come è stato definito, è dato dal prodotto di differenti fattori che dipendono dalle proprietà elettriche del solvente e della membrana in maniera differente. In particolare, come è già stato messo in evidenza nelle sezioni II.2.4.3 e II.2.4.4, la dipendenza dei coefficienti di ripartizione legati alla non idealità della soluzione e al

fenomeno dell'esclusione dielettrica è tale per cui una variazione nel valore della carica di membrana (che è strettamente correlata con la concentrazione della soluzione all'interno della stessa) può portare a degli effetti opposti rispetto a quelli ottenuti variando il valore della costante dielettrica del solvente. Questo fa sì che non sia possibile individuare in maniera univoca una coppia di valori ( $\epsilon_{rp}$ ,  $X$ ) in grado di descrivere il sistema in esame. Per chiarezza è giusto sottolineare che questo grado di indeterminazione del problema nasce dal fatto che lo stesso valore del coefficiente globale di ripartizione può essere ottenuto per diversi valori dei suddetti parametri in quanto i diversi termini che compaiono nelle relazioni (II.26) e (II.27) mostrano andamenti opposti al variare delle proprietà elettrostatiche del sistema in esame.

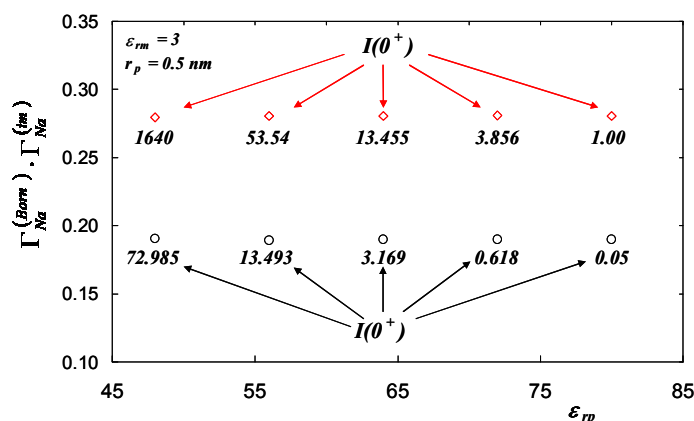


Figura 15 Coefficiente di ripartizione dovuto all'esclusione dielettrica; due differenti valori del coefficiente ,  $\Gamma = 0.281$  ( $\diamond$ ) e  $\Gamma = 0.19$  (o) sono riportati in figura, ottenuti per differenti combinazioni della forza ionica all'interno della membrana ( $I(0^+)$ ) e della costante dielettrica relativa al solvente confinato all'interno dei pori della membrana ( $\epsilon_{rp}$ ). I parametri della membrana sono stati fissati pari a  $r_p = 0.5$  nm,  $\epsilon_{rm} = 3$  ed  $\epsilon_{rs} = 80$ .

A titolo chiarificativo viene riportata di seguito nella Figura 15 un esempio relativo al coefficiente di ripartizione legato alla sola esclusione dielettrica (forza immagine e Born), per lo ione  $Na^+$ , al variare della forza ionica all'interno della membrana ( $I(0^+)$ ) e della costante dielettrica relativa al solvente confinato all'interno dei pori della membrana ( $\epsilon_{rp}$ ). Nella figura sono riportati due differenti valori del coefficiente di ripartizione ( $\Gamma = 0.281$  in simboli rossi,  $\Gamma = 0.19$  in simboli neri); ciascuno dei simboli riportati in figura è stato ottenuto, una volta fissato il valore di  $\Gamma$ ,

per diverse coppie di  $(I(0^+), \varepsilon_{rp})$ ; come appare evidente il valore di 0.19 per il coefficiente di ripartizione è ottenibile sia con la coppia  $(I = 0.05 \text{ mol m}^{-3}; \varepsilon_{rp} = 78)$  sia con  $(I = 13.49 \text{ mol m}^{-3}; \varepsilon_{rp} = 56)$ . Discorso analogo può essere fatto per  $\Gamma = 0.28I$ . Questo risultato è dovuto al fatto che l'energia di eccesso legata alla forza immagine aumenta leggermente al diminuire del valore di  $\varepsilon_{rp}$  e diminuisce all'aumentare della concentrazione di ioni all'interno della membrana; la stessa grandezza relativa alla ripartizione di Born è indipendente da  $X$  e diminuisce repentinamente all'aumentare del valore della costante dielettrica del solvente all'interno dei pori rispetto al valore della stessa nel bulk della soluzione esterna alla membrana.

Analoghe considerazioni possono essere fatte per il contributo alla ripartizione legato ai coefficienti di attività. Infatti è stato messo in evidenza nelle precedenti sezioni come una diminuzione di  $\varepsilon_r$  porti ad una diminuzione del valore di  $\gamma_i$  dei singoli ioni così come un aumento della concentrazione in soluzione. Ora, il  $\Gamma$  correlato alla non idealità della soluzione è dato dal rapporto tra il valore del coefficiente di attività nella soluzione fuori dalla membrana e la stessa grandezza valutata all'interno dei pori della membrana. In conseguenza al fatto che le concentrazioni degli ioni all'interno della membrana sono generalmente inferiori rispetto a quelle all'esterno di essa con un coerente aumento del valore del  $\gamma_i$  e che la costante dielettrica  $\varepsilon_{rp}$  del solvente nel poro è inferiore rispetto a quella nella fase esterna alla membrana con conseguente diminuzione del  $\gamma_i$ , nuovamente si ripropone il problema legato alla determinazione della coppia di parametri "corretta" in grado di descrivere il sistema.

Da queste considerazioni risulta chiara la necessità di stabilire una procedura che permetta di determinare in maniera univoca la coppia di valori  $(\varepsilon_{rp}, X)$  attraverso l'utilizzo del modello applicato per l'analisi statistica di dati sperimentali oppure utilizzando tecniche sperimentali o di modellazione complementari che permettano di determinare uno dei due parametri indipendentemente dall'altro. Per cui per talune applicazioni può risultare più conveniente determinare la  $X$  attraverso misure di streaming potential ed ottenere il valore di  $\varepsilon_{rp}$  attraverso elaborazioni di dati sperimentali di reiezione utilizzando il modello di trasporto; in altri casi invece potrebbe risultare più agevole fissare un valore sensato per il parametro  $\varepsilon_{rp}$  e determinare la carica di membrana attraverso l'analisi statistica dei dati di reiezione.

### ***II.2.5 Procedure per il calcolo dei parametri***

Contemporaneamente allo sviluppo delle varie versioni del modello DSP&DE, sono state proposte altrettante procedure per il calcolo dei parametri di membrana. La procedura migliore sarebbe la determinazione indipendente di ciascun parametro, basandosi su diverse prove e dati sperimentali. Purtroppo, come evidenziato nelle sezioni precedenti, questo non è del tutto possibile. Di seguito, è riportata una sintesi sullo stato dell'arte in questo campo, e sono analizzati i principali aspetti.

I punti chiave della procedura di calcolo dei parametri sono i seguenti.

- 1 Calcolare la permeabilità idraulica della membrana ( $L_p$ ) da prove sperimentali di NF con l'acqua pura, secondo l'equazione (II.1).
- 2 Scegliere la geometria dei pori (di forma cilindrica o a fessura).

L'esperienza dimostra che, nel caso di soluti neutri, entrambe le geometrie sono equivalenti per simulare la partizione del soluto, al contrario, con soluzioni elettrolitiche la geometria a fessura sembra essere più adatta.

- 2.1 Calcolare il valore medio dei pori raggio ( $r_p$ ).

È preferibile l'uso di soluti neutri con forma molecolare sferica (ad esempio zuccheri), in aggiunta, si raccomanda l'uso di soluti che non siano esclusi completamente. I dati di reiezione possono essere elaborati secondo l'equazione (II.14). Nel caso in cui siano utilizzate misure in un ampio intervallo di  $\Delta P$ ,  $Pe_i$  può essere espresso sulla base di una delle relazioni riportate in Eq.<sup>ne</sup> (II.7);

- 2.2 Calcolare l'effettivo spessore della membrana ( $\delta$ ).

Questo valore può essere calcolato sulla base di dati di reiezione dei soluti neutri o di sali singoli. Quando possibile, si raccomanda l'uso di dati relativi a soluti neutri, poiché in questo caso la reiezione è indipendente dal valore della carica di membrana. Nell'altro caso, si consiglia di usare i dati relativi all'NaCl: il calcolo di  $\delta$  è effettuato insieme alla valutazione della carica di membrana, in condizioni di pH lontani dal punto isoelettrico della membrana stessa.

Il calcolo deve essere effettuato utilizzando dati di reiezione in funzione del flusso totale di volume. Le relazioni derivanti dalla applicazione delle ipotesi del flusso di Hagen-Poiseuille devono essere utilizzate con



attenzione, dato che potrebbero portare a una sottostima dello spessore della membrana da 5 a 10 volte <sup>9,81,84,85,107</sup>. Questa è una questione cruciale e molto delicata; è un dato di fatto che la reiezione degli ioni sia indipendente dallo spessore della membrana, ma ciò non significa che qualsiasi valore per lo spessore possa essere assunto al fine di calcolare la reiezione, ma piuttosto che esiste un'unica curva che descrive la reiezione in funzione del  $Pe_i$ , nell'ipotesi in cui venga utilizzato il valore corretto della carica di membrana (che è rappresentato dal valore che permette di calcolare correttamente la reiezione asintotica). Tuttavia, per poter calcolare il corretto numero  $Pe_i$  utilizzando i dati sperimentali, è necessario il valore di  $\delta$  corretto (Eq.<sup>ne</sup> ((II.7))). Il problema è messo in evidenza dai risultati riportati nella Figura 16a) in cui gli stessi dati di reiezione NaCl *vs* i valori di flusso sperimentali sono fittati utilizzando  $\delta=28.5 \mu\text{m}$  e  $\delta=5.7 \mu\text{m}$  (calcolati a partire dalle elaborazioni della permeabilità idraulica della membrana sulla base delle relazioni riportate nell'equazione (II.3) con  $\eta=\eta_0$ ) in corrispondenza di diversi valori della carica di membrana che hanno dato il fitting dei dati sperimentali migliore. Apparentemente, entrambi i set di parametri possono descrivere correttamente i dati sperimentali, ma solo  $X=-7 \text{ mol m}^{-3}$  può simulare la reiezione asintotica sperimentale correttamente. Inoltre, utilizzando come valori dei parametri  $\delta=5.7 \mu\text{m}$  e  $X=-7 \text{ mol m}^{-3}$ , possiamo osservare che la reiezione asintotica corretta è raggiunta solo a valori per il flusso di volume molto superiori a quelli sperimentali e la curva di reiezione in funzione del  $J_V$  non è prevista correttamente. In Figura 16b) le stesse curve sono riportate in funzione dei corrispondenti valori di  $Pe$ , calcolati sulla base del flusso totale sperimentale e dei valori di spessore indicati. La conclusione è chiara: nel caso in cui vengono utilizzati dati di NaCl, il corretto valore dello spessore è il  $\delta$  che permette di avere, allo stesso tempo, sia il corretto valore di  $Pe$  sia il corretto fitting dei dati sperimentali in funzione del flusso, in corrispondenza di un valore della carica di membrana che permetta di prevedere correttamente la reiezione asintotica.

In conclusione, possiamo osservare che ci troviamo di fronte lo stesso problema di indeterminatezza discusso in precedenza: poiché lo stesso valore di reiezione asintotica può essere ottenuto prendendo in considerazione contributi diversi per la forza immagine e la partizione di Born, dati dai diversi valori delle coppie  $(X, \varepsilon_{rp})$ , ci sono diverse

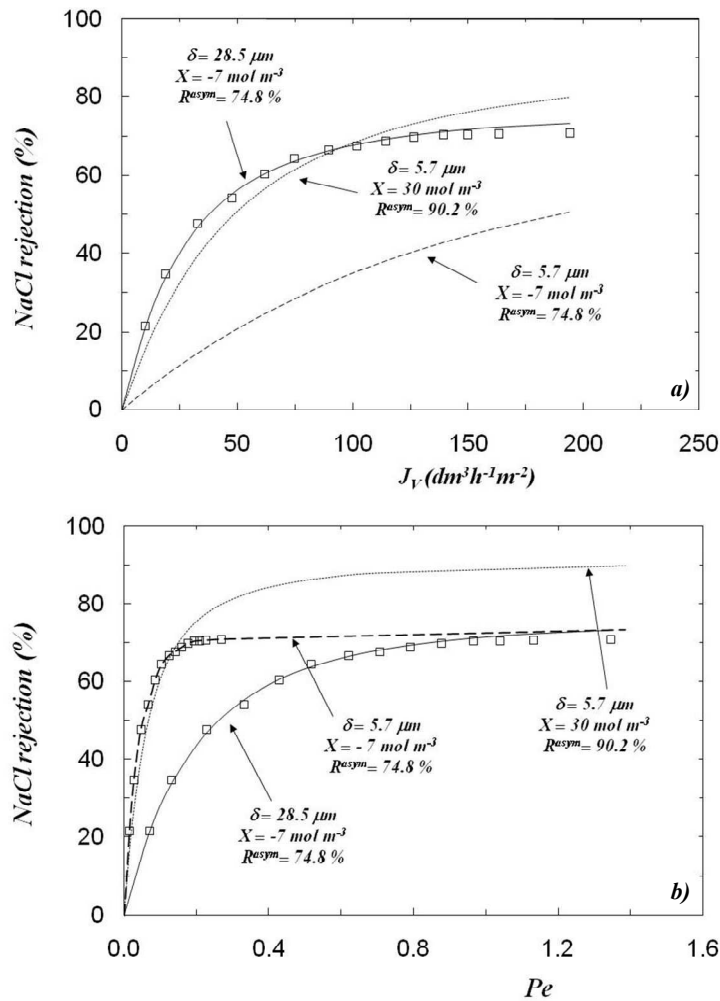


Figura 16 NF di soluzioni acquose contenenti NaCl 10 mM, attraverso membrane Desal DK (i dati sono presi da <sup>23</sup>). Confronto tra i valori di reiezione sperimentale (simboli) e le previsioni del modello (line) vs. (a) il flusso totale transmembrana e (b) il numero di Peclèt del sale. I calcoli sono stati realizzati attraverso il modello DSP&DE ( $\gamma_i$  dalla legge di Debye-Hückel limite; geometria a forma di slit; DE,  $\varepsilon_{rp}=\varepsilon_{rs}=80$ ,  $\varepsilon_{rm}=3$ ;  $r_p = 0.59$  nm;  $L_p = 7.07 \cdot 10^{-8}$  m  $h^{-1}$  Pa<sup>-1</sup>).

$$Pe = \frac{J_V \delta}{D_{eff}} \quad , \quad D_{eff} = \frac{2}{1/D_{lp} + 1/D_{2p}}$$

combinazioni dei parametri  $(X, \varepsilon_{rp}, \delta)$ . Di conseguenza, raccomandiamo caldamente di calcolare l'effettivo spessore membrana utilizzando dati di

reiezione relativi a soluti neutri.

Infine, i risultati riportati nella Figura 16 mostrano che il calcolo di  $\delta$  può essere effettuato dopo la determinazione della carica di membrana, che potrebbe essere ottenuta dal fitting su dati di reiezione asintotica.

- 3 Calcolare la carica volumetrica di membrana ( $X$ ) e la costante dielettrica nei pori ( $\epsilon_{rp}$ ). Questo calcolo è influenzato da un elevato livello di incertezza, dato che i due parametri sono interdipendenti tra loro, come discusso in precedenza. In genere, il problema è stato risolto assumendo un valore di un parametro e calcolando l'altro come una grandezza aggiustabile. L'aspetto interessante di queste procedure è legato alla qualità dei risultati ottenuti, i quali hanno consentito di trarre alcune conclusioni generali.

In [14,23,28,29] gli autori hanno assunto ( $\epsilon_{rp} = \epsilon_{rs}$ ) ed hanno calcolato i valori di  $X$  come parametro di fitting, mantenendo tutti gli altri parametri inalterati e pari ai valori calcolati a partire da dati di NaCl a pH = 5.8. Il calcolo di  $X$  è stato effettuato anche utilizzando soltanto dati di reiezione asintotica<sup>14,23</sup>. I risultati ottenuti hanno messo in evidenza che ci sono diversi andamenti della carica di membrana in funzione delle condizioni operative, a seconda del tipo di sale.

Bowen et al.<sup>9</sup> hanno suggerito in primo luogo per il calcolo ( $\epsilon_{rp}$ ) da dati di NaCl in prossimità del punto di carica nulla e, in secondo luogo, considerare il valore del parametro come costante per il calcolo di  $X$  dal fitting delle reiezioni in diverse condizioni di pH. Altri autori<sup>82</sup> hanno applicato la stessa idea ai dati di reiezione ad alta concentrazione, sotto l'ipotesi che in queste condizioni la carica di membrana tenda ad un valore asintotico. Infine, Szymczyk et al.<sup>81,107,110</sup> hanno proposto di utilizzare per la carica volumetrica di membrana i valori ottenuti da misure di streaming potential e, di conseguenza, di calcolare ( $\epsilon_{rp}$ ) come parametro aggiustabili. Tali studi, insieme con i risultati ottenuti in<sup>5,6,9,82</sup>, mettono in evidenza che il confinamento porta chiaramente ad una diminuzione della costante dielettrica del solvente all'interno del poro, che può essere stimato nel range tra 40 a 70, a seconda del tipo di sale.

## II.3 CONCLUSIONI

La modellazione matematica dei fenomeni di trasporto e partizione in membrane da Nanofiltrazione ha attratto l'attenzione di molti ricercatori negli ultimi quaranta anni. Anche se sono stati sviluppati molti modelli fino ad oggi, i migliori risultati sono stati ottenuti dallo sviluppo del modello di partizione-trasporto originariamente sviluppato da Bowen et al. nel 1996. Tra i vari miglioramenti ottenuti nella descrizione dei fenomeni coinvolti, il più importante è stato sicuramente l'introduzione del fenomeno dell'esclusione dielettrica nel meccanismo di partizione.

In questo capitolo è stato presentato il modello generale, che prende il nome Donnan Steric Pore e Dielettric Esclusion model (DSP&DE) e sono stati analizzati i diversi aspetti relativi alla modellazione dei fenomeni presi in considerazione per la descrizione della ripartizione interfacciale e del trasporto di soluti all'interno della membrana. Il modello contiene in tutto quattro parametri (il raggio medio dei pori, lo spessore effettivo della membrana, la carica volumetrica di membrana e la costante dielettrica del solvente all'interno dei pori della membrana) che possono di volta in volta essere considerati come parametri aggiustabili determinabili dall'analisi statistica dei dati sperimentali di reiezione in maniera tale da poter caratterizzare le membrane oppure, una volta noti i loro valori, possono essere utilizzati per prevedere le prestazioni della membrana. Ad ogni modo gli aspetti più interessanti sono legati alla vasta generalità del modello e alla facilità di estensione alle miscele multicomponente.

Alcune domande sono ancora aperte, come la corretta determinazione dei parametri elettrici (carica di membrana) e dielettrici, così come la corretta individuazione dei meccanismi che determinano la formazione della carica in membrana nel caso di miscele multi-ioni; in particolare per quanto riguarda la ripartizione interfacciale, i diversi fenomeni considerati dipendono in diversa maniera dai parametri aggiustabili; così può verificarsi lo stesso valore del coefficiente di ripartizione globale degli ioni possa essere ottenuto per differenti combinazioni dei parametri del modello  $(X, \epsilon_{rp})$ . Per cui risulta evidente la necessità di sviluppare delle procedure di calcolo dei parametri che permettano di mettere in evidenza i differenti contributi al trasporto ed alla ripartizione ed elimino l'interdipendenza delle grandezze caratterizzanti il modello. Ciò che si suggerisce di fare per la determinazione dei parametri, è di utilizzare versioni del modello DSP&DE che contengono approssimazioni diverse a seconda dei dati

sperimentali che si hanno a disposizione. Data l'equivalenza del coefficiente globale di ripartizione che può essere ottenuta con differenti combinazioni dei parametri aggiustabili l'unica discriminazione che può essere fatta, almeno per ora, si basa sulla disponibilità delle misure sperimentali a disposizione: nel caso di caratterizzazione delle membrane in termini di  $\zeta$ -potential, l'elaborazioni di tali dati possono rappresentare un ottimo punti di partenza per la stima della carica di membrana scaricando sul valore di  $\epsilon_{rp}$  le incertezze e le approssimazioni legate al modello. In caso in cui non siano disponibili dati che permettano di stimare la carica di membrana può risultare conveniente fissare a priori un valore ragionevole per la costante dielettrica del solvente all'interno dei pori e valutare  $-X$  come parametro aggiustabile. I due diversi modelli che risultano da queste approssimazioni saranno equivalenti dal punto di vista di interpretazione dei dati sperimentali di reiezione anche se ovviamente i valori dei parametri saranno differenti ed un confronto tra loro è possibile solo in termini qualitativi. La scelta di una o dell'altra versione approssimata del modello dovrà essere quindi basata sulla disponibilità dei dati sperimentali e sulla possibilità di determinare quanti più parametri in maniera indipendente.

Nel caso di soluti neutri, invece, la ripartizione interfacciale è correlata ai soli fenomeni di esclusione dielettrica e di non idealità della soluzione.

Inoltre il modello permette di descrivere in maniera adeguata il trasporto dei soluti all'interno della membrana per mezzo dell'equazione di Nernst-Planck modificata. Quest'ultima prende in considerazione tre contributi al trasporto dei soluti carichi: la convezione sotto l'effetto del gradiente di pressione, la diffusione dovuta al gradiente di concentrazione degli ioni all'interno dei pori della membrana e l'elettromigrazione dovuta alla presenza di un potenziale elettrico sulla membrana; questo termine non entra in gioco quando si ha a che fare con soluti neutri.

Inoltre nel caso di soluzioni contenenti un singolo elettrolita o soluto neutro, le equazioni differenziali possono essere riorganizzate e possono essere ottenute delle relazioni analitiche che permettono di esprimere la reiezione in funzione delle condizione operative del processo di nanofiltrazione una volta noti i parametri della membrana.

APPENDICE II.A

Parametri di interazione di Bromley <sup>86</sup>

1-1 salts	B kg/mole	$\sigma$	1-3 salts I=6m	B kg/mole	$\sigma$
NaOH	0.0747	0.010	K <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub>	0.0551	0.033
Na Pergaronate	-0.3040	0.080	K <sub>2</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	0.0195	0.003
Na Propionate	0.1325	0.008	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.0344	0.031
NaTol	-0.0200	0.011	Na <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>	0.0159	0.033
Na Valerate	0.1222	0.057	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.0043	0.037
NH <sub>4</sub> Br	-0.0066	0.013	1-4 salts		
NH <sub>4</sub> Cl	0.0200	0.005	I=10m		
NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub>	-0.0640	0.011	K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	0.0085	0.009
NH <sub>4</sub> I	0.0210	0.004	K <sub>4</sub> Mo(CN) <sub>8</sub>	0.0110	0.018
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	-0.0358	0.011	2-1 salts		
RbAc	0.1239	0.008	I=3m		
RbBr	0.0111	0.004	BaAc <sub>2</sub>	0.0357	0.015
RbCl	0.0157	0.005	BaBr <sub>2</sub>	0.0852	0.004
RbF	0.0650	0.006	BaCl <sub>2</sub>	0.0638	0.007
RbI	-0.0108	0.005	Ba(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0.0936	0.012
RbNO <sub>3</sub>	-0.0869	0.023	BaI <sub>2</sub>	0.1254	0.012
TiAc	-0.0224	0.014	Bg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-0.0545	0.001
TiCl	0.0372	0.002	Bg(OH) <sub>2</sub>	-0.0240	0.003
TiClO <sub>4</sub>	-0.1388	0.005	CaBr <sub>2</sub>	0.1179	0.009
TiNO <sub>3</sub>	-0.2340	0.003	CaCl <sub>2</sub>	0.0948	0.005
1-2 salts			Ca(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0.1457	0.003
I=3m			CaI <sub>2</sub>	0.1440	0.007
Cs <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0.0012	0.004	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.0410	0.007
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.0606	0.175	CdBr <sub>2</sub>	-0.1701	0.237
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.0372	0.015	CdCl <sub>2</sub>	-0.1448	0.180
K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	-0.0003	0.003	CdI <sub>2</sub>	-0.2497	0.383
K <sub>2</sub> HAsO <sub>4</sub>	0.0296	0.015	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.0719	0.017
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	-0.0096	0.006	CdBr <sub>2</sub>	0.1361	0.012
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0.0320	0.005	CdCl <sub>2</sub>	0.1016	0.004
Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.0207	0.003	CoI <sub>2</sub>	0.1683	0.013
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.0089	0.006	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.0912	0.002
Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	0.0096	0.006	CuCl <sub>2</sub>	0.0654	0.017
Na <sub>2</sub> Fumarate	0.0366	0.013	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.0797	0.005
Na <sub>2</sub> FAsO <sub>4</sub>	0.0022	0.016	FeCl <sub>2</sub>	0.0961	0.004
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	-0.0265	0.011	MgAc <sub>2</sub>	0.0339	0.015
Na <sub>2</sub> Malate	-0.0029	0.033	MgBr <sub>2</sub>	0.1419	0.012
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0.0204	0.008	MgCl <sub>2</sub>	0.1129	0.010
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	-0.0005	0.005	Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0.1760	0.009
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0.0287	0.024	MgI <sub>2</sub>	0.1695	0.014
Rb <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0.0091	0.005	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.1014	0.004
			MnCl <sub>2</sub>	0.0869	0.005

Table 1: B Values at 25°C Determined by the Method of Least Squares on Log  $\gamma$  to I=6.0 (or less if limited data)

$\sigma$  is the standard deviation in log  $\gamma$

1-1 salts	B kg/mole	$\sigma$	1-1 salts	B kg/mole	$\sigma$
AgNO <sub>3</sub>	-0.0828	0.027	LiAc	0.0722	0.005
CsAc	0.1272	0.010	LiBr	0.1527	0.017
CsBr	-0.0039	0.015	LiCl	0.1283	0.009
CsCl	0.0025	0.017	LiClO <sub>3</sub>	0.1442	0.004
CsF	0.0906	0.004	LiClO <sub>4</sub>	0.1702	0.006
CsI	-0.0188	0.007	LiI	0.1815	0.007
CsNO <sub>3</sub>	-0.1173	0.004	LiNO <sub>3</sub>	0.0938	0.014
CsOH	0.1299	0.003	LiOH	-0.0097	0.022
HBr	0.1734	0.004	LiTol	0.0230	0.007
HCl	0.1433	0.003	NaAc	0.1048	0.009
HClO <sub>4</sub>	0.1639	0.019	NaBr	0.0749	0.0009
HI	0.2054	0.004	NaBrO <sub>3</sub>	-0.0278	0.002
HNO <sub>3</sub>	0.0776	0.019	Na Butyrate	0.1474	0.023
KAc	0.1188	0.009	Na Caprate	-0.4786	0.074
KBr	0.0296	0.003	Na Caproate	0.0480	0.097
KBrO <sub>3</sub>	-0.0884	0.003	Na Caprylate	-0.1419	0.060
KCl	0.0240	0.0005	NaCl	0.0574	0.002
KClO <sub>3</sub>	-0.0739	0.003	NaClO <sub>3</sub>	0.0127	0.005
KClO <sub>4</sub>	-0.1637	0.000	NaClO <sub>4</sub>	0.0330	0.007
KONS	0.0137	0.007	NaCNS	0.0758	0.011
KF	0.0585	0.006	NaF	0.0041	0.0006
KH <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub>	-0.0798	0.003	Na Formate	0.0519	0.008
K <sub>2</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	-0.1124	0.008	NaH <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub>	-0.0291	0.006
KH Adipate	0.0286	0.001	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	-0.0480	0.033
KH Malonate	-0.0227	0.006	NaH Adipate	0.0461	0.001
KH Succinate	-0.0035	0.007	NaH Malonate	-0.0011	0.002
KI	0.0428	0.008	NaH Succinate	0.0131	0.005
KNO <sub>3</sub>	-0.0882	0.013	Na Heptylate	-0.0467	0.086
KOH	0.1131	0.011	NaI	0.0694	0.002
KTol	-0.0559	0.012	NaN <sub>3</sub>	-0.0128	0.002

Table 2: Individual Ion Values of  $B$  and  $\delta$  in Aqueous Solutions at 25°C

2-1 salts I=3m		B kg/mole	$\sigma$	3-1 salts I=6m	B kg/mole	$\sigma$
NiCl <sub>2</sub>	0.1039	0.007	PrCl <sub>3</sub>	0.0805	0.009	
Pb(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0.0987	0.003	ScCl <sub>3</sub>	0.0969	0.016	
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-0.0606	0.034	SmCl <sub>3</sub>	0.0848	0.010	
SrBr <sub>2</sub>	0.1038	0.005	YCl <sub>3</sub>	0.0882	0.014	
SrCl <sub>2</sub>	0.0847	0.002				
Sr(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0.1254	0.008				
SrI <sub>2</sub>	0.1339	0.005				
Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.0138	0.012	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	-0.0044	0.041	
UO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0.1157	0.015	Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0.0122	0.014	
UO <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0.2267	0.022				
			4-1 salts I=10m			
UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.1296	0.010	ThCl <sub>4</sub>	0.1132	0.056	
ZnBr <sub>2</sub>	0.0911	0.057	Th(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	0.0894	0.079	
ZnCl <sub>2</sub>	0.0364	0.043				
Zn(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0.1755	0.019				
ZnI <sub>2</sub>	0.1341	0.060				
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.1002	0.006				
2-2 salts I=4m						
BeSO <sub>4</sub>	-0.0301	0.110				
CdSO <sub>4</sub>	-0.0371	0.064				
CuSO <sub>4</sub>	-0.0364	0.066				
MgSO <sub>4</sub>	-0.0153	0.051				
NiSO <sub>4</sub>	-0.0296	0.052				
ZnSO <sub>4</sub>	-0.0240	0.046				
3-1 salts I=6m						
AlCl <sub>3</sub>	0.1089	0.018				
CeCl <sub>3</sub>	0.0815	0.010				
Co(EN) <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	-0.0251	0.016				
CrCl <sub>3</sub>	0.1026	0.015				
Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.0919	0.010				
EuCl <sub>3</sub>	0.0867	0.009				
Ga(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0.1607	0.019				
LaCl <sub>3</sub>	0.0818	0.011				
LaNO <sub>3</sub>	0.0868	0.034				
NdCl <sub>3</sub>	0.0815	0.011				

Cation		B <sub>+</sub>	$\delta_+$	Anion	B <sub>-</sub>	$\delta_-$
H <sup>+</sup>	0.0875	0.103	F <sup>-</sup>	0.0295	-0.93	
Li <sup>+</sup>	0.0691	0.138	Cl <sup>-</sup>	0.0643	-0.067	
Na <sup>+</sup>	0.0000*	0.028	Br <sup>-</sup>	0.0741	0.064	
K <sup>+</sup>	-0.0452	-0.079	I <sup>-</sup>	0.0890	0.196	
Rb <sup>+</sup>	-0.0537	-0.100	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.005	0.45	
Cs <sup>+</sup>	-0.0710	-0.138	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0.002	0.79	
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-0.042	-0.02	BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0.032	0.14	
Tl <sup>+</sup>	-0.135	-0.02	IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	(-0.04)	(0)	
Ag <sup>+</sup>	-0.058	(0)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0.025	0.27	
Be	(0.1)	(0.2)	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-0.052	0.20	
Mg <sup>++</sup>	0.0570	0.157	H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-0.030	0.05	
Ca <sup>++</sup>	0.0374	0.119	CNS <sup>-</sup>	0.071	0.16	
Sr <sup>++</sup>	0.0245	0.110	OH <sup>-</sup>	0.076	-1.00*	
Ba <sup>++</sup>	0.0022	0.098	Formate(C <sub>1</sub> )	0.072	(-0.7)	
Mn <sup>++</sup>	0.037	(0.21)	Acetate(C <sub>2</sub> )	0.104	-0.73	
Fe <sup>++</sup>	0.046	(0.21)	Propionate(C <sub>3</sub> )	0.152	(-0.7)	
Co <sup>++</sup>	0.0490	0.210	Butyrate(C <sub>4</sub> )	0.167	(-0.7)	
Ni <sup>++</sup>	0.054	(0.21)	Valerate(C <sub>5</sub> )	0.142	(-0.7)	
Cu <sup>++</sup>	0.022	0.30	Caproate(C <sub>6</sub> )	0.068	(-0.7)	
Zn <sup>++</sup>	0.101	0.09	Heptylate(C <sub>7</sub> )	-0.027	(-0.7)	
Cd <sup>++</sup>	0.072	(0.09)	Caprylate(C <sub>8</sub> )	-0.122	(-0.7)	
Pb <sup>++</sup>	-0.104	0.25	Pelargonate(C <sub>9</sub> )	-0.284	(-0.7)	
UO <sub>2</sub> <sup>++</sup>	0.079	0.19	Caprate(C <sub>10</sub> )	-0.459	(-0.7)	
Cr <sup>+++</sup>	0.066	0.15	H Malonate(C <sub>3</sub> )	0.005	-0.22	
Al <sup>+++</sup>	0.052	0.12	H Succinate(C <sub>4</sub> )	0.021	-0.27	
Sr <sup>+++</sup>	0.046	(0.2)	H Adipate(C <sub>5</sub> )	0.053	-0.26	
Y <sup>+++</sup>	0.037	(0.2)	Toluate	-0.022	-0.16	
La <sup>+++</sup>	0.036	0.27	CrO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0.019	-0.33	
Ce <sup>+++</sup>	0.035	(0.27)	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0.000	-0.40	
Pr <sup>+++</sup>	0.034	(0.27)	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.019	(-0.7)	

APPENDIX 4.3

MEISSNER PARAMETERS

From: C.L. Kusik and H.P. Meissner, "Electrolyte Activity Coefficients in Inorganic Processing", AIChE Symposium Series 173, 74, 16 (1978)

Table: Average Values of Parameter  $q$  in Equation (4.46) for Selected Electrolytes

1-1 electrolyte	$q$	maximum I
AgNO <sub>3</sub>	-2.55	b
Cs Acetate	5.59	a
CsBr	-0.06	b
CsCl	0.16	b
CsI	-0.41	a
CsOH	7.34	u
CsNO <sub>3</sub>	-2.62	u
HCl	6.69	b
HNO <sub>3</sub>	3.66	a
K Acetate	5.05	a
KBr	1.15	b
KBrO <sub>3</sub>	-2.00	u
KCl	0.92	b
KClO <sub>3</sub>	-1.70	u
KCNS	0.61	b
KF	2.13	a
KH Maleate	-0.72	b
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	-2.54	a
KH Succinate	0.02	b
KI	1.62	b
KNO <sub>3</sub>	-2.33	a
KOH	4.77	b
K p-toluene sulphonate	-1.75	a
Li Acetate	2.81	a
LiBr	7.27	b
LiCl	5.62	b
LiOH	-0.08	a
LiNO <sub>3</sub>	3.80	b
Li p-toluene sulphonate	0.84	b
Na Acetate	4.20	a

Cation	B <sub>+</sub>	$\delta_+$	Anion	B <sub>-</sub>	$\delta_-$
Nd <sup>+++</sup>	0.035	(0.27)	HPO <sub>4</sub> <sup>---</sup>	-0.010	-0.57
Sm <sup>+++</sup>	0.039	(0.27)	HAsO <sub>4</sub> <sup>---</sup>	0.021	-0.67
Eu <sup>+++</sup>	0.041	(0.27)	CO <sub>3</sub> <sup>---</sup>	0.028	-0.67
Ga <sup>+++</sup>	0.000	(0.2)	Fumarate (Trans C <sub>4</sub> )	0.056	(-0.7)
Co(en) <sup>†</sup>	-0.089	(0.)	Maleate(Cis C <sub>4</sub> )	0.017	(-0.7)
Th <sup>++++</sup>	0.062	0.19	PO <sub>4</sub> <sup>---</sup>	0.024	-0.70
			AsO <sub>4</sub> <sup>---</sup>	0.038	-0.78
			Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>---</sup>	0.065	(0)
			Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>---</sup>	0.054	(0)
			Mo(CN) <sub>6</sub> <sup>---</sup>	0.056	(0)

\* For convenience the value of B<sub>Na<sup>+</sup></sub> was set equal to zero and the  $\delta_{OH^-}$  set equal to -1.0.

† Co(en)<sub>3</sub><sup>+++</sup> denotes tris-(ethylenediamine) cobalt III.

Values in parentheses are estimated.

Table 3: Bivalent Metal Sulfates at 25°C

$\alpha = 70$ ;  $\sigma =$  standard deviation in log  $\gamma$ ; maximum molality = 4

salt	B	E	$\sigma$
BeSO <sub>4</sub>	0.1385	0.00654	0.045
CaSO <sub>4</sub>	0.4463	0.01143	0.002
CrSO <sub>4</sub>	0.0988	0.00526	0.014
CoSO <sub>4</sub>	0.1244	0.00498	0.006
CuSO <sub>4</sub>	0.1285	0.00640	0.008
MgSO <sub>4</sub>	0.1042	0.00464	0.009
MnSO <sub>4</sub>	0.1226	0.00599	0.027
NiSO <sub>4</sub>	0.1056	0.00524	0.008
ZnSO <sub>4</sub>	0.1008	0.00483	0.009



**NOTAZIONE**

$0^-$	interfaccia alimentazione/membrana, lato alimentazione	
$0^+$	interfaccia alimentazione/membrana, lato membrana	
$\delta^-$	interfaccia membrana/permeato, lato membrana	
$\delta^+$	interfaccia membrana/permeato, lato permeato	
$A$	parametro definito in Eq. (II.25)	(-)
$B$	parametro definito in Eq. (II.25)	(-)
$c$	concentrazione molare	$\text{mol m}^{-3}$
$C_{eq}$	concentrazione di equivalenti	$\text{mol m}^{-3}$
$D_{eff}$	coefficiente di diffusione effettivo, definito in Eq.(II.23)	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$D_{ip}$	diffusività ostcolata all'interno dei pori	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$D_{i\infty}$	diffusività di bulk a diluzione infinita	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$e$	carica elementare ( $=1.602 \cdot 10^{-19}$ )	C
$F$	costante di Faraday ( $=96485$ )	$\text{C mol}^{-1}$
$I$	$= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n z_i^2 c_i$ forza ionica	$\text{mol m}^{-3}$
$I_{el}$	densità di corrente elettrica	$\text{A m}^{-2}$
$j$	flusso molare del soluto	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
$J_V$	flusso di volume totale	$\text{m s}^{-1}$
$k_B$	costante di Boltzmann ( $=1.381 \cdot 10^{-23}$ )	$\text{J K}^{-1}$
$K_{ic}$	fattore di ostacolo alla convezione	(-)
$K_{id}$	fattore di ostacolo alla diffusione	(-)
$K_{eff}$	coefficiente di convezione effettivo, definito in (II.23)	(-)
$K_{ieff}$	coefficiente di convezione effettivo, definito in (II.21)	(-)
$L_p$	permeabilità idraulica della membrana	$\text{m s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$
$L_p'$	$= L_p \cdot \delta$ parametro di permeabilità definito in (II.7)	$\text{m}^2 \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$
$n$	numero di specie ioniche	
$N_A$	numero di Avogadro ( $= 6.023 \cdot 10^{23}$ )	$\text{mol}^{-1}$
$P$	pressione	Pa
$Pe$	numero di Peclet ostcolato definito in Eq(II.25)	(-)
$Pe_i$	parametro definito in (II.7)	(-)
$r_B$	parametro definito in Tabella 3 e Tabella 4	m
$r_i$	raggio di Stokes	m
$r_p$	raggio medio dei pori	m
$R_i$	= reiezione definita in Tabella 2	(-)
$\bar{V}$	volume parziale molare	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
$X$	densità di carica volumetrica	$\text{mol m}^{-3}$
$x$	coordinata assiale all'interno della membrana	m
$z$	valenza ionica	(-)

*Lettere greche*

$\gamma_i$	coefficiente di attività
$\gamma_{DE}$	parametro definito in Tabella 4
$\delta$	spessore effettivo della membrana,

	che tiene in conto della tortuosità e della porosità	m
$\Delta$	differenza	
$\Delta P$	differenza di pressione attraverso la membrana	Pa
$\Delta P_{eff}$	differenza di pressione effettiva	Pa
$\Delta W_{DE}$	energia di eccesso dovuta all'esclusione dielettrica	(-)
$\Delta W_{im}$	energia di eccesso dovuta alla forza immagine	(-)
$\Delta W_{Born}$	energia di eccesso dovuta alla partizione di Born	(-)
$\Delta \psi_D$	potenziale di Donnan	(-)
$\Gamma$	coefficiente di ripartizione interfacciale	(-)
$\epsilon_0$	permittività del vuoto (=8.854*10 <sup>-12</sup> )	C <sup>2</sup> J <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup>
$\epsilon_r$	costante dielettrica	(-)
$\epsilon_{rm}$	costante dielettrica della membrana	(-)
$\epsilon_{rp}$	costante dielettrica della soluzione all'interno dei pori	(-)
$\epsilon_{rs}$	costante dielettrica nel bulk della soluzione	(-)
$\kappa^{-1}$	lunghezza di Debye	m
$\lambda_i$	= $r_i / r_p$	(-)
$\phi_i$	coefficiente di partizione sterica	(-)
$\eta$	viscosità dinamica dell'acqua all'interno dei pori	Pa s
$\eta_0$	viscosità dinamica dell'acqua nella soluzione esterna	Pa s
$\tilde{\mu}$	potenziale elettrochimico	J/mol
$\psi$	potenziale elettrostatico adimensionale	(-)
$\Psi$	potenziale elettrostatico	V
$\pi$	pressione osmotica	Pa

*Apici e pedici*

$i$	ione o soluto neutro
0	interfaccia alimentazione/membrana
$\delta$	interfaccia membrana/permeato
$asym$	condizioni asintotiche
1	catione
2	anione
$S$	impedimento sterico
$D$	equilibrio di Donnan
$id$	non idealità della soluzione
$DE$	esclusione dielettrica
$im$	forza immagine
$Born$	partizione di Born

## BIBLIOGRAFIA

1. Vezzani, D. *Aspetti termodinamici e di trasporto nella caratterizzazione di membrane da Nanofiltrazione*, Tesi di dottorato, **XVI Ciclo**.
2. Tsuru, T. Urairi, M. Nakao, S. Kimura, S. *J. Chem. Eng. Jpn* **1991**, *24*, 518-524.
3. Lipp, P. Gimbel, R. Frimmel, F.H. *J. Membr. Sci.* **1994**, *95*, 185-197.
4. Nyström, M. Kaipia, L. Luque, S. *J. Membr. Sci.* **1995**, *98*, 249-262.
5. Hall, M.S. Starov, V.M. Lloyd, D. R. *J. Membr. Sci.* **1997**, *128*, 39-53.
6. Hagemeyer, G. Gimbel, R. *Desalination* **1998**, *117*, 247-256.
7. Hagemeyer, G. Gimbel, R. *Sep. Purif. Technol.* **1999** *15*, 19-30.
8. Afonso, M.D. de Pinho, M.N. *J. Membr. Sci.* **2000**, *179*, 137-154.
9. Bowen, W.R. Mukhtar, H. *J. Membr. Sci.* **1996**, *112*, 263-274.
10. Bowen, W.R. Welfoot, J.S. *Chem. Eng. Sci.* **2002**, *57*, 1121-1137.
11. Xu, Y. Lebrun, R.E. *J. Membr. Sci.* **1999**, *158*, 93-104.
12. Wang, X. Wang, W. Wang, D. *Desalination* **2002**, *145*, 115-122.
13. Szoke, S. Patzay, G. Weiser, L. *Desalination* **2002**, *151*, 123-129.
14. Tanninen, J. Nystrom, M. *Desalination* **2002**, *147*, 295-299.
15. Bandini, S. Vezzani, D. *Chem. Eng. Sci.* **2003**, *58*, 3303-3326.
16. Labbez, C. Fievet, P. Szymczyk, A. Vidonne, A. Foissy, A. Pagetti, J. *J. Membr. Sci.* **2002**, *208*, 315-329.
17. Tsuru, T. Hironaka, D. Yoshioka, T. Asaeada, M. *Desalination* **2002**, *147*, 213 – 216
18. Ernst, M. Bismark, A. Springler, J. Jekel, M. *J. Membr. Sci.* **2000**, *165*, 251-259.
19. Paugam, L. Taha, S. Dorange, G. Jaouen, P. Quéméneur, F. *J. Membr. Sci.* **2004**, *231*, 37-46.
20. Quin, J. Oo, M.H. Lee, H. Coniglio, B. *J. Membr. Sci.* **2004**, *232*, 153-159.
21. Timmer, J.M.K. van der Horst, H.C. Robbertsen, T. *J. Membr. Sci.* **1993**, *85*, 205-216.
22. Freger, V. Arnot, T.C. Howell, J.A. *J. Membr. Sci.* **2000**, *178*, 185-193.
23. Nilsson, M. Trägårdh, G. Östergren, K. *J. Membr. Sci.* **2008**, *312*, 97-106
24. Bandini, S. Drei, J. Vezzani, D. *J. Membr. Sci.* **2005**, *264*, 65-74.
25. Van Gestel, T. Vandecasteele, C. Buekenhoudt, A. Dotremont, C. Luyten, J. Leysen, R. Van der Bruggen, B. Maes, G. *J. Membr. Sci.* **2002**, *209*, 379-389.
26. Condom, S. Larbot, A. Youssi, S.A. Persin, M. *Desalination* **2004**, *168*, 207-213.
27. Fievet, P. Szymczyk, A. Aoubiza, B. Pagetti, J. *J. Membr. Sci.* **2000**, *168*, 87-100.
28. Fievet, P. Aoubiza, Szymczyk, A. B. Pagetti, J. *J. Membr. Sci.* **1999**, *160*, 267-275.
29. Mazzoni, C. Bandini, S. *Sep. Purif. Technol.* **2006**, *52*, 232-240.

30. Mazzoni, C. Bruni, L. Bandini, S. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46*, 2254-2262.
31. Afonso, M.D. Hagemeyer, G. Gimbel, R. *Sep. Purif. Technol.* **2001**, *22-23*, 529-541.
32. Ariza, M.J. Benavente, J. *J. Membr. Sci.* **2001**, *190*, 119-132.
33. Childress, E. Elimelech, M. *J. Membr. Sci.* **1996**, *119*, 253-268.
34. Peeters, J. M. M. Mulder, M. H. V. Strathmann, H. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* **1999**, *150*, 247-259.
35. Tay, J. H. Liu, J. Sun, D. D. *Water Res.* **2002**, *36*, 585-598.
36. Teixeira, M. R. Rosa, M. J. Nystrom, M. *J. Membr. Sci.* **2005**, *265*, 160-166.
37. Zhao, Y. Xing, W. Xu, N. Wong, F. *Sep. Purif. Technol.* **2005**, *42*, 117-121.
38. Szymczyk, A. Fievet, P. Mullet, M. Reggiani, J. C. Pagetti, J. *J. Membr. Sci.* **1998**, *143*, 189-195.
39. Takagi, R. Nakagaki, M. *J. Membr. Sci.* **1990**, *53*, 19-35.
40. Takagi, R. Nakagaki, M. *J. Membr. Sci.* **1992**, *71*, 189-200.
41. Schaep, J. Vandecasteele, C. *J. Membr. Sci.* **2001**, *188*, 129-136.
42. Afonso, M.D. *Desalination* **2006**, *191*, 262-272.
43. Tsuru, T. Nakao, S. Kimura, S. *J. Chem. Eng. Jpn* **1991**, *24*, 511-517.
44. Takagi, R. Nakagaki, M. *Sep. Purif. Technol.* **2003**, *32*, 65-71.
45. De Lint, W.B.S. Biesheuvel, P.M. Verweij, H. *J. Coll. Inter. Sci* **2002**, *251*, 131-142.
46. Bandini, S. *J. Membr. Sci.* **2005**, *264*, 75-86.
47. Bruni, L. Bandini, S. *J. Membr. Sci.* **2008**, *308*, 136-151.
48. Hoffer, E. Kedem, O. *Desalination* **1967**, *2*, 25-39.
49. Dresner, L. *Desalination* **1972**, *10*, 27-46.
50. Simons, R., Kedem, O. *Desalination* **1973**, *13*, 1-16.
51. Jitsuhara, I. Kimura, S. *J. Chem. Eng. Jpn* **1983**, *16*, 394-399.
52. Bowen, W. R. Mohammad, A. W., Hilal, N. *J. Membr. Sci.* **1997**, *126*, 91-105.
53. Bowen, W. R. Doneva, T. A. *Desalination* **2000**, *129*, 163-172.
54. Otero, J.A. Lena, G. Colina, J.M. Prádanos, P. Tejerina, F. Hernández, A. *J. Membr. Sci.* **2006**, *279*, 410-417.
55. Otero, J.A. Mazarrasa, O. Villasante, J. Silva, V. Prádanos, P. Calvo, J. I. Hernández, A. *J. Membr. Sci.* **2008**, *309*, 17-27.
56. Wang, X. L. Tsuru, T. Togoh, M. Nakao, S. Kimura, S. *J. Chem. Eng. Jpn*, **1995**, *28*, 186-192.
57. Perry, M. Linder, C. *Desalination* **1989**, *71*, 233-245.
58. Gupta, V.K. Hwang, S.T. Krantz, W.B. Greenberg, A.R. *Desalination* **2007**, *208*, 1-18.
59. Ahmad, A.L. Chong, M.F. Bhatia, S. *J. Membr. Sci.* **2005**, *253*, 103-115.

60. Garba, Y. Taha, S. Gondrexon, N. Dorange, G. *J. Membr. Sci.* **1999**, *160*, 187-200.
61. Garba, Y. Taha, S. Cabon, J. Dorange, G. *J. Membr. Sci.* **2003**, *211*, 51-58.
62. Ferry, J. D. *Journal of General Physiology* **1936**, *20*, 95-104.
63. Deen, W. M. *A.I.Ch.E. Journal* **1987**, *33*, 1409–1425.
64. Gross, R. J. Osterle, J. F. *Journal of Chemical Physics* **1968**, *49*, 228–234.
65. Jacazio, G. Probst, R. F. Sonin, A. A. Yung, D. *Journal of Physical Chemistry* **1972**, *76*, 4015–4023.
66. Wang, X.L. Tsuru, T. Nakao, S. Kimura, S. *J. Membr. Sci.* **1995**, *103*, 117–133.
67. Szymczyk, A. Fievet, P. Aoubizab, B. Simon, C. Pagetti, J. *J. Membr. Sci.* **1999**, *161*, 275-285.
68. Hijnen, H.J. Smit, J.A.M. *J. Membr. Sci.* **1995**, *99*, 285-302.
69. Hijnen, H.J. Smit, J.A.M. *J. Membr. Sci.* **2000**, *168*, 259-274.
70. Teorell, T. *Progr. Biophysics* **1953**, *3*, 305.
71. Teorell, T.Z. *Elektrochem.* **1951**, *55*, 460.
72. Meyer, K. H. Sievers, J. F. *Helv. Chim. Acta* **1936**, *19*, 649, 665,987.
73. Wang, X. L. Tsuru, T. Nakao, S. Kimura, S. *J. Membr. Sci.* **1997**, *135*, 19–32.
74. Combe, C. Guizard, C. Aimar, E Sanchez, V. *J. Membr. Sci.* **1997**, *129*, 147-160.
75. Bowen, W. R. Mohammad, A. W. *Chem. Eng. Res & Des., Institution of Chemical Engineers*, **1998**, *76A*, 885-893
76. Schaep, J. Vandecasteele, C. Mohammad, A.W. Bowen, W.R. *Sep. Purif. Technol.* **2001**, *22-23*, 169-179
77. Lefebvre, X Palmeri, J. David, P *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 16811-16824.
78. Gluekauf, E. Proc.of the First Intern.l Symp. on Water Desalination. Washington DC, **1967**, *1*, 143.
79. Yaroshchuk, A. E. *Advances in Colloid and Interface Science* **2000**, *85*, 193–230.
80. Yaroshchuk, A. E. *Sep. Purif. Technol.* **2001**, *22–23*, 143–158.
81. Bowen, W. R. Welfoot, J. S. *Chem. Eng. Sci.* **2002**, *57*, 1393–1407.
82. Szymczyk, A. Fievet, P. *J. Membr. Sci.* **2005**, *252*, 77–88.
83. Déon, S. Dutournié, P. Bourseau, P. *A.I.Ch.E. Journal* **2007**, *53* (8), <http://europa.sim.ucm.es/compludoc/AA?a=Bourseau%2c+P&donde=otras&zfr=0>, 1952-1969.
84. Gerald, V. Brites Alves, A.M. *J. Membr. Sci* **2008**, *321*, 172-181.
85. Robinson, R. A. Stokes, R. H. *Electrolyte Solutions*, second revised edition, Dover Publications, Inc., Mineola, New York, **2002**.
86. Zemaitis, J. F., Jr. Clark, D. M. Rafal, M. Scrivner, N. C. *Handbook of Aqueous Electrolyte Thermodynamics* DIPPR, AIChE , **1986**.

87. Geraldès, V. Afonso, M.D. *J. Membr. Sci* **2007**, *300*, 20-27.
88. Bowen, W. R. Welfoot, J. Williams, P. M. *A.I.Ch.E Journal* **2002**, *48*, 760-773
89. Bowen, W. R. Cassey, B. Jones, P. Oatley, D.L *J. Membr. Sci* **2004**, *242*, 211-220
90. Fievet, P. Labbez, C. Szymczyk, A. Vidonne, A. . Foissy, A. Pagetti, J. *Chem. Eng. Sci.* **2002**, *57*, 2921 – 2931
91. Szymczyk, A. Labbez, C. Fievet, P. Vidonne, A. Foissy, A. Pagetti, J. *Adv. in Colloid and Interf. Sci.* **2003**, *103*, 77–94
92. Palmeri, J. Sandeaux, J. Sandeaux, R. Lefebvre, X. David, R. Guizard, C. Amblard, P. Diaz, J.-F. Lamaze, B. *Desalination* **2002**, *147*, 231-236
93. Lefebvre, X. Palmeri, J. Sandeaux, J. Sandeaux, R. David, P. Maleyre, B. Guizard, C. Amblard, P. Diaz, J.-F. Lamaze, B. *Sep. Purif. Technol.* **2003**, *32*, 117-126
94. NanoFlux programme web sites: [www.frinnow.com](http://www.frinnow.com) / [www.iemm.univ-montp2.fr](http://www.iemm.univ-montp2.fr)
95. Senapati, S. Chandra, A. *J. of Physical Chemistry B* **2001**, *105*, 5106-5109.
96. Brovchenko, I. Geiger, A. *J. of Mol. Liquids* **2002**, *96-97*, 195-206.
97. Zhang, L. Davis, H. T. Kroll, D. M. White, H. S. *J. of Physical Chemistry* **1995**, *99*, 2878-2884.
98. Hartnig, C. Witschel, W. Spohr, E. *J. of Physical Chemistry B* **1998**, *102*, 1241-1249.
99. Spohr, E. Hartnig, C. Gallo, P. Rovere, M. *J. of Mol. Liquids* **1999**, *80*, 165-178.
100. Cavaco Morão, A.I. Szymczyk, A. Fievet, P. Brites Alves, A.M. *J. Membr. Sci.* **2008**, *322*, 320-330.
101. Mason, A. Lonsdale, H.K. *J. Membr. Sci.*, **1990**, *51*, 1–81.
102. Geens, J. Van der Bruggen, B. Vandecasteele, C. *Sep. Purif. Technol.* **2006**, *48*, 255-263.
103. Anderson, J. L. Quinn, J.A. *Biophys. J.* **1974**, *14*, 130-150.
104. Bowen, W.R. Sharif, A.O. *J. Colloid interface Sci.* **1994**, *168(2)*, 414–421.
105. Deen, W. M. Satvat, B. Jamieson, J. M. *Am. J. Physiol.* **1980**, *238*, F126.
106. Paine, P.L. Scherr, P. *Biophys. J.* **1975**, *15(10)*, 1087–1091.
107. Nakao, S. Kimura, S. *J. Chem. Eng. Jpn* **1982**, *15*, 200-205.
108. Bungay, P.M. Brenner, H. *Int. J. Multiphysic Flow* **1973**, *1*, 25-56.
109. Faxen, H. *Ann. Phys.* **1922**, *68(10)*, 89–119.
110. Dechadilok, P. Deen, W. M. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 6953-6959.
111. Spiegler, K.S. Kedem, O. *Desalination* **1966**, *1*, 311-326.

---

# CAPITOLO III

---

## APPLICAZIONI DEL MODELLO DI TRASPORTO E PARTIZIONE

*“Per me si va ne la città dolente,  
per me si va ne l'eterno dolore,  
per me si va tra la perduta gente...”*

### III.1 INTRODUZIONE

Nel capitolo II è stato presentato un modello generale per descrivere le prestazioni e le caratteristiche di separazione di una soluzione acquosa di elettroliti e soluti neutri, con particolare riferimento ad un processo di NF.

Il modello DSP&DE è il più semplice e completo approccio sviluppato al presente per descrivere fenomeni di trasporto in membrane NF. Il punto di forza è legato alla sua applicabilità a soluzioni diluite multicomponente, che si avvalgono degli stessi parametri calcolati con il modello a partire da soluzioni contenenti sali singoli ( $L_p$ ,  $r_p$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon_{rm}$ ,  $\epsilon_{rp}$ , geometria dei pori) con adeguate norme di mescolamento per la stima della carica di membrana ( $X$ ). I punti deboli sono legati principalmente alla presenza di:

- i) problemi di convergenza numerica all'aumentare del numero delle specie ioniche presenti;
- ii) la complessa e noiosa analisi statistica per il calcolo di alcuni parametri del modello, che richiede ampia sperimentazione<sup>1-3</sup>;
- iii) un elevato livello di incertezza nella stima dei parametri del modello che sono reciprocamente interdipendenti.

I punti ii) e iii) sono stati oggetto di analisi e studio del Cap. II, in questa sezione di farà riferimento principalmente ai problemi di numerici legati alla soluzione del set di equazioni componenti il modello ed alla conseguente applicazione dello stesso ai dati di reiezione disponibili per membrane CSM NE70 prodotte dalla Saehan Industries al fine di mettere in evidenza le capacità previsionali del DSP&DE.

Il punto i) può essere risolto mediante lo sviluppo di algoritmi specifici per la soluzione del set di equazioni differenziali<sup>4-8</sup>, o, in alternativa, attraverso lo sviluppo di versioni più semplici rispetto al modello generale differenziale<sup>1, 10</sup> come verrà messo in evidenza di seguito; l'obiettivo finale è quello di poter disporre di un modello "differenziale" da poter utilizzare con elevata confidenza in un intervallo più ampio di variabilità dei parametri di membrana.

Negli ultimi dieci anni, il modello DSP&DE è stato utilizzato con diversi livelli di approssimazione, che hanno rappresentato le varie fasi di sviluppo del modello generale. In primo luogo, Bowen et al<sup>4-8</sup> hanno sviluppato il DSPM, che è fondamentalmente il modello DSP&DE senza DE, valido per soluzioni contenenti un unico sale come NaCl o Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, e nel caso di soluzioni contenenti NaCl + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ma



non per prevedere la reiezione di cationi bivalenti, come i sali di calcio o di magnesio <sup>1,10</sup>. Lo stesso modello è la base del programma di simulazione al computer Nanoflux sviluppato da Lefebvre et al. <sup>5-7</sup>.

In secondo luogo, Hagemeyer & Gimbel <sup>9</sup>, nonché Bowen & Welfoot <sup>15,16</sup> hanno introdotto la DE come un ulteriore meccanismo di partizione tenendo in conto il solo modello di Born, e hanno proposto approcci empirici al problema, in cui  $\varepsilon_{rp}$  può essere calcolato come parametro aggiustabile. Allo stesso tempo, Bandini & Vezzani <sup>1</sup> hanno introdotto nel DSPM la DE come un ulteriore meccanismo di partizione, rappresentato solo con il contributo delle forze immagine (DSPM&DE). In questo modello, poiché le proprietà di acqua all'interno dei pori della membrana si suppone pari a quelle esistenti nella fase esterna ( $\varepsilon_{rp} = \varepsilon_{rs}$ ), non sono stati introdotti ulteriori parametri aggiustabili rispetto al modello originale DSPM.

Infine, Szymczyk et al <sup>17</sup> hanno considerato nel modello SEDE i contributi relativi alla DE, sia attraverso la forza immagine che attraverso la partizione di Born, considerando  $\varepsilon_{rp}$  parametro aggiustabile.

Tutti questi modelli si differenziano per la descrizione dei meccanismi di partizione, mentre il trasporto di materia attraverso la membrana è descritto in tutti i casi dalla equazione di Nernst-Planck estesa.

Nel seguito si vuole risolvere il problema relativo all'equazione di trasporto delle specie ioniche in membrana (eq. di Nernst-Planck) in modo rigoroso, seguendo un diverso approccio nella maniera di esprimere il gradiente di potenziale, al fine, comunque, di eliminare tale termine dall'equazione del moto e di ottenere, ove possibile, la verifica della validità delle versioni semplificate del modello DSP&DE.

La razionalizzazione delle equazioni del moto, la loro soluzione rigorosa permette di avere maggior controllo sui fenomeni, di equilibrio e di trasporto, che condizionano le prestazioni della membrana e definiscono, in maniera qualitativa e quantitativa, l'intervallo di validità delle approssimazioni introdotte nelle versioni semplificate del modello.

Inoltre, verranno messe in evidenza le potenzialità che tale approccio alternativo suggerisce, per quanto riguarda la stima di parametri di interesse, in particolare si dimostrerà come la reiezione asintotica,  $R^{asym}$  non derivi solo dall'osservazione sperimentale bensì dall'imporre il II principio della termodinamica al problema

della nanofiltrazione.

## III.2 RISOLUZIONE DEL MODELLO DI TRASPORTO E PARTIZIONE

La descrizione del trasporto di ioni e soluti neutri attraverso la membrana si basa sull'equazione estesa di Nernst-Planck:

$$(II.34) \quad j_i = K_{ic} c_i J_V - D_{ip} \frac{dc_i}{dx} - z_i c_i D_{ip} \frac{F}{RT} \frac{d\Psi}{dx}$$

Il flusso molare della specie  $i$  ( $j_i$ ) è il risultato della somma di tre contributi: flusso convettivo, flusso diffusivo e, per gli ioni, anche flusso “elettromigratorio” (generato dalla migrazione di particelle cariche in un campo elettrico), ciascuno dei quali risulta proporzionale alla relativa forza motrice: differenza di pressione, gradiente di concentrazione e gradiente di potenziale elettrostatico. Le equazioni di base costituenti il modello DSP&DE sono riportate Tabella 2 del CAP. II.

Noto il flusso totale di volume o una relazione che consenta di esprimerlo in funzione delle condizioni operative e noti i parametri aggiustabili  $r_p$ ,  $\delta$  e  $X$ , per risolvere il problema di trasporto, rimangono  $4n+3$  incognite da calcolare ( $\Delta\psi_0$ ,  $\Delta\psi_\delta$ ,  $\Psi(x)$ ,  $c_i(0^+)$ ,  $c_i(x)$ ,  $c_i(\delta^+)$ ,  $j_i$ ). Tali incognite possono essere calcolate risolvendo il corrispondente sistema  $S_n$  (in cui  $n$  si riferisce al numero di ioni presenti in soluzione) costituito da  $4n+3$  equazioni, di cui  $n$  differenziali:

### ***III.2.1 Soluzione contenente elettrolita singolo: integrazione analitica dell'Eq.<sup>ne</sup> di Nernst-Planck<sup>1</sup>***

Nel caso di elettrolita singolo (2 ioni: si indicherà con il pedice 1 il catione e con il pedice 2 l'anione corrispondente) è possibile semplificare notevolmente le equazioni di trasporto e le grandezze che in esse compaiono.

Il sistema  $S_n$  in questo caso diventa un sistema  $S_2$ , riportato in Tabella 1; è possibile operare attraverso una procedura di combinazione delle equazioni del sistema  $S_2$  che porti alla definizione di un nuovo sistema, equivalente al precedente, ma composto da sole equazioni algebriche, e quindi di più facile soluzione.

Trasporto degli ioni in membrana:

$$(III.1) \quad j_1 = J_v K_{1c} c_1 - D_{1p} \frac{dc_1}{dx} - z_1 c_1 D_{1p} \frac{d\psi}{dx}$$

$$(III.2) \quad j_2 = J_v K_{2c} c_2 - D_{2p} \frac{dc_2}{dx} - z_2 c_2 D_{2p} \frac{d\psi}{dx}$$

Partizione all'interfaccia membrana/soluzione esterna:

$$(III.3) \quad \frac{c_1(0^+)}{c_1(0^-)} = \phi_1 \frac{\gamma_1(0^+)}{\gamma_1(0^-)} \exp(-z_1 \Delta\psi_{D0}) \exp(-z_1^2 \Delta W_{im,0}) \exp(-z_1^2 \Delta W_{Born,i})$$

$$(III.4) \quad \frac{c_2(0^+)}{c_2(0^-)} = \phi_2 \frac{\gamma_2(0^+)}{\gamma_2(0^-)} \exp(-z_2 \Delta\psi_{D0}) \exp(-z_2^2 \Delta W_{im,0}) \exp(-z_2^2 \Delta W_{Born,i})$$

$$(III.5) \quad \frac{c_1(\delta^-)}{c_1(\delta^+)} = \phi_1 \frac{\gamma_1(\delta^-)}{\gamma_1(\delta^+)} \exp(-z_1 \Delta\psi_{D\delta}) \exp(-z_1^2 \Delta W_{im,\delta}) \exp(-z_1^2 \Delta W_{Born,i})$$

$$(III.6) \quad \frac{c_2(\delta^-)}{c_2(\delta^+)} = \phi_2 \frac{\gamma_2(\delta^-)}{\gamma_2(\delta^+)} \exp(-z_2 \Delta\psi_{D\delta}) \exp(-z_2^2 \Delta W_{im,\delta}) \exp(-z_2^2 \Delta W_{Born,i})$$

Flusso del soluto:

$$(III.7) \quad j_1 = c_1(\delta^+) J_v$$

$$(III.8) \quad j_2 = c_2(\delta^+) J_v$$

Condizioni di elettroneutralità:

$$(III.9) \quad z_1 c_1(0^+) + z_2 c_2(0^+) + X = 0$$

$$(III.10) \quad z_1 c_1(x) + z_2 c_2(x) + X = 0$$

$$(III.11) \quad z_1 c_1(\delta^+) + z_2 c_2(\delta^+) = 0$$

In cui:

$$\psi = \frac{F}{RT} \Psi; \quad \Delta\psi_{D0} = \frac{F}{RT} \Delta\Psi_0; \quad \Delta\psi_{D\delta} = \frac{F}{RT} \Delta\Psi_\delta.$$

Tabella 1 Sistema S<sub>2</sub> di equazioni del modello DSP&DE per il caso di singolo elettrolita.

Si definiscono le grandezze :

$$\bar{x} = \frac{x}{\delta}; \quad Pe = \frac{J_v \delta}{D_e}; \quad D_{1p} = d_1 D_e \text{ e } D_{2p} = d_2 D_e; \quad \text{con} \quad D_e = \frac{|z_1| + |z_2|}{\frac{|z_2|}{D_{1p}} + \frac{|z_1|}{D_{2p}}};$$

Tenendo conto di (III.7) e (III.8), le due equazioni (III.1) e (III.2) possono essere riscritte come segue :

$$(III.12) \quad Pe \, c_1(\delta^+) = Pe K_{1c} c_1 - d_1 \left( \frac{dc_1}{d\bar{x}} + z_1 c_1 \frac{d\psi}{d\bar{x}} \right)$$

$$(III.13) \quad Pe \, c_2(\delta^+) = Pe K_{2c} c_2 - d_2 \left( \frac{dc_2}{d\bar{x}} + z_2 c_2 \frac{d\psi}{d\bar{x}} \right)$$

Moltiplicando poi (III.12) e (III.13) rispettivamente per  $z_1$  e  $z_2$  e sommandole tra loro (tenendo conto anche di (III.11)) si ottiene :

$$(III.14) \quad \frac{d\psi}{d\bar{x}} = \frac{z_1 c_1 K_{1c} + z_2 c_2 K_{2c}}{z_1^2 c_1 d_1 + z_2^2 c_2 d_2} Pe - \frac{z_1 d_1 \frac{dc_1}{d\bar{x}} + z_2 d_2 \frac{dc_2}{d\bar{x}}}{z_1^2 c_1 d_1 + z_2^2 c_2 d_2}$$

A questo punto è possibile riscrivere le Eq.<sup>ne</sup> (III.10) e la sua derivata rispetto alla coordinata  $x$ , nell'ipotesi di  $X$  uniformemente distribuita sulla membrana, come segue :

$$(III.15) \quad c_2 = -\frac{z_1 c_1 + X}{z_2}$$

$$(III.16) \quad \frac{dc_2}{d\bar{x}} = -\frac{z_1}{z_2} \frac{dc_1}{d\bar{x}}$$

e sostituendo la (III.14), la (III.15) e la (III.16) in (III.12) si ottiene:

$$(III.17) \quad \frac{dc_1}{d\bar{x}} = \frac{\alpha_{12} + \beta_{12} c_1 + \gamma_{12} c_1^2}{a_{12} + b_{12} c_1} Pe$$

In cui i coefficienti che compaiono nella relazione sono definiti come riportato di seguito:

$$\begin{aligned} - \alpha_{12} &= z_2 d_2 c_1(\delta^+) X \\ - \beta_{12} &= \frac{\gamma_{12} X}{z_1} - z_1 c_1(\delta^+) [z_1 d_1 - z_2 d_2] \end{aligned}$$

- $\gamma_{12} = z_1(z_1 d_1 K_{2c} - z_2 d_2 K_{1c})$
- $a_{12} = -z_2 X d_1 d_2$
- $b_{12} = z_1 d_1 d_2 (z_1 - z_2)$

Inoltre si definisce la grandezza  $\Delta$

$$(III.18) \quad \Delta = \beta_{12}^2 - 4\alpha_{12}\gamma_{12}$$

Ora, nell'ipotesi di  $\Delta > 0$  (condizione verificata nel nostro caso), la (III.17) si integra facilmente tra 0 e  $\bar{x}$  ottenendo:

$$(III.19) \quad \left[ \frac{b_{12}}{2\gamma_{12}} \ln |\alpha_{12} + \beta_{12}c_1 + \gamma_{12}c_1^2| + \left( a_{12} - \frac{b_{12}\beta_{12}}{2\gamma_{12}} \right) \left( \frac{1}{\sqrt{\Delta}} \right) \ln \left| \frac{2\gamma_{12}c_1 + \beta_{12} - \sqrt{\Delta}}{2\gamma_{12}c_1 + \beta_{12} + \sqrt{\Delta}} \right| \right]_{c_1(0^+)}^{c_1(\bar{x})} = Pe \cdot \bar{x}$$

Sostituendo infine rispettivamente la (III.19) con la (III.1) e la (III.14) con la (III.2) nel sistema  $S_2$  otteniamo un nuovo sistema equivalente al primo. Eliminando la (III.14) il sistema perde la possibilità di calcolare  $d\psi/d\bar{x}$ , ma ha il vantaggio di trasformarsi in un sistema (sistema principale) composto esclusivamente da equazioni di natura algebrica. Tale sistema può quindi essere risolto attraverso l'utilizzo di un qualsiasi risolutore numerico. Una volta noti i valori delle grandezze  $c_1(\bar{x})$ ,  $c_2(\bar{x})$ ,  $dc_1/d\bar{x}$  e  $dc_2/d\bar{x}$  è possibile infine determinare, attraverso la (III.14) anche il valore di  $d\psi/d\bar{x}$  alla coordinata  $\bar{x}$  di interesse; facendo variare  $\bar{x}$  tra 0 e 1 e risolvendo di volta in volta il sistema secondario, determinare il profilo di tali grandezze lungo tutto l'asse del poro.

### ***III.2.2 Soluzione numerica del modello DSP&DE***

Nel paragrafo precedente si è evidenziato come, nel caso di soluzione contenente elettrolita singolo, sia possibile integrare analiticamente l'equazione di Nernst-Plank ottenendo un'espressione esplicita del profilo di concentrazione degli ioni lungo il poro. Tale tipo di approccio (che definiremo "analitico"), che permette di trasformare il sistema  $S_n$  in un sistema composto esclusivamente da equazioni algebriche, non è però essere applicato al caso di soluzioni elettrolitiche multiioni. Per questa ragione è stato sviluppato una nuova procedura ad hoc che permette di giungere alla soluzione del

sistema di equazioni che compone il modello DSP&DE per soluzioni elettrolitiche contenenti più di due ioni.

Vediamo come si operare in questo caso:

adimensionalizzata la coordinata assiale lungo il poro  $x$  con il valore del parametro  $\delta$  (lunghezza effettiva del poro),  $\bar{x} = \frac{x}{\delta}$ , l'equazione di Nerst-Plank può essere espressa nella seguente forma :

$$(III.20) \quad \frac{dc_i}{dx} = \frac{Pe_i}{\delta} \left[ c_i - \frac{c_i(\delta^+)}{K_{ic}} \right] - \frac{z_i c_i F}{RT} \frac{d\Psi}{dx}$$

$$\text{con } Pe_i = \frac{J_V K_{ic} \delta}{D_{ip}}.$$

Ora si scompone il sistema  $S_n$  nei seguenti tre sottosistemi :

Sistema  $S_{n,0}$ :

$$\left\{ \begin{array}{l} (III.21) \quad \frac{c_i(0^+)}{c_i(0^-)} = \phi_i \frac{\gamma_i(0^+)}{\gamma_i(0^-)} \exp(-z_i \Delta \psi_{D0}) \exp(-z_i^2 \Delta W_{im,0}) \exp(-z_i^2 \Delta W_{Born,i}); \quad n \\ (III.22) \quad \sum_{i=1}^n z_i c_i(0^+) + X = 0; \quad 1 \end{array} \right.$$

Sistema  $S_{n,p}$ :

$$\left\{ \begin{array}{l} (III.23) \quad \frac{dc_i}{dx} = \frac{Pe_i}{\delta} \left[ c_i - \frac{c_i(1^+)}{K_{ic}} \right] - z_i c_i \frac{d\psi}{dx}; \quad n \\ (III.24) \quad \sum_{i=1}^n z_i \frac{d c_i(\bar{x})}{d \bar{x}} = 0; \quad 1 \end{array} \right.$$

Sistema  $S_{n,\delta}$ :

$$\left\{ \begin{array}{l} (III.25) \quad \frac{c_i(\delta^-)}{c_i(\delta^+)} = \phi_i \frac{\gamma_i(\delta^-)}{\gamma_i(\delta^+)} \exp(-z_i \Delta \psi_{D\delta}) \exp(-z_i^2 \Delta W_{im,\delta}) \exp(-z_i^2 \Delta W_{Born,i}); \quad n \\ (III.26) \quad \sum_{i=1}^n z_i c_i(1^+) = 0; \quad 1 \end{array} \right.$$

Il sistema  $S_{n,0}$  è un sistema di  $n+1$  equazioni in  $n+1$  incognite, esso può essere quindi risolto indipendentemente dai restanti due permettendo di calcolare le

concentrazioni di tutte le specie ioniche a  $0^+$  una volta fissate la concentrazione di sale e il valore della densità di carica di membrana  $X$ . Quindi, calcolate tali concentrazioni, si può osservare che, fissando la concentrazione nel permeato di  $n-1$  specie ioniche (la concentrazione della  $n$ -esima resta determinata dalle prime attraverso l'equazione (III.26)), il sistema  $S_{n,p}$  risulta essere un sistema di  $n+1$  equazioni differenziali nelle  $n+1$  incognite  $c_i(\bar{x}), \frac{d\psi(\bar{x})}{d\bar{x}}$ . Questo sistema può essere trasformato in un nuovo sistema

equivalente che si presta facilmente all'applicazione di metodi di integrazione di equazioni differenziali tipo Runge-Kutta nel modo descritto di seguito.

Si moltiplicano le equazioni (III.23) per  $z_i$  e si sommano tra di loro ottenendo l'equazione (III.27):

$$(III.27) \quad \sum_{i=1}^n z_i \frac{dc_i(\bar{x})}{dx} = \sum_{i=1}^n z_i \frac{Pe_i}{\delta} \left[ c_i(\bar{x}) - \frac{c_i(1^+)}{K_{ic}} \right] - \frac{d\psi(\bar{x})}{dx} \left( \sum_{i=1}^n z_i^2 c_i(\bar{x}) \right)$$

applicando poi la condizione (III.24) alla (III.27) è possibile esplicitare il termine del gradiente del potenziale elettrostatico :

$$(III.28) \quad \frac{d\psi}{dx} = \frac{\sum_{i=1}^n z_i \frac{Pe_i}{\delta} \left[ c_i(\bar{x}) - \frac{c_i(1^+)}{K_{ic}} \right]}{\sum_{i=1}^n z_i^2 c_i(\bar{x})}$$

sostituendo la (III.28) nelle (III.23) si ottiene il sistema equivalente  $S'_{n,p}$  :

$$\left\{ \begin{array}{l} (III.29) \quad \frac{dc_i}{d\bar{x}} = \frac{\left( \sum_{j=1}^n z_j^2 c_j \right) \frac{Pe_i}{\delta} \left[ c_i - \frac{c_i(1^+)}{K_{ic}} \right] - \left( \sum_{j=1}^n z_j \frac{Pe_j}{\delta} \left[ c_j - \frac{c_j(1^+)}{K_{jc}} \right] \right) z_i c_i}{\sum_{j=1}^n z_j^2 c_j} \\ (III.29) \quad \frac{d\psi}{dx} = \frac{\sum_{i=1}^n z_i \frac{Pe_i}{\delta} \left[ c_i(\bar{x}) - \frac{c_i(1^+)}{K_{ic}} \right]}{\sum_{i=1}^n z_i^2 c_i(\bar{x})} \end{array} \right.$$

in cui con  $c_i, c_j, \psi$  si è sottinteso che le grandezze sono riferite alla generica coordinata assiale  $\bar{x}$ . Tralasciando la (III.28) attraverso cui è possibile calcolare il

gradiente del potenziale elettrostatico, il sistema delle (III.29), sotto le assunzioni fatte precedentemente (concentrazioni  $c_i(0^+)$  già calcolate e concentrazioni  $c_i(1^+)$  fissate), risulta essere un sistema di  $n$  equazioni differenziali ordinarie nelle  $n$  incognite  $c_i(\bar{x})$ . A questo punto si può pensare di risolvere l'equazione differenziale utilizzando un qualsiasi metodo numerico one-step esplicito (metodi Runge-Kutta).

È possibile, quindi, definire un algoritmo che permetta di risolvere i tre sistemi  $S_{n,0}$ ,  $S_{n,\delta}$ ,  $S'_{n,p}$ . Esistono però, alcuni aspetti e problematiche che complicano la fase di verifica delle equazioni e la fase di aggiornamento delle variabili indipendenti del problema. Tali aspetti verranno analizzati e approfonditi nel prossimo paragrafo relativo all'applicazione del modello al caso di soluzioni contenenti elettrolita singolo.

### III.2.2.1 Soluzione contenente due ioni: procedura di calcolo

Poiché il problema preso in esame in questo paragrafo è un caso semplificato permetterà di poter fare delle analisi di natura fisica, su alcune grandezze di interesse, che possono servire da base all'estensione al caso generale di soluzioni elettrolitiche multicomponenti.

#### Soluzione del sistema $S_{n,0}$

Si descriverà innanzitutto la risoluzione del sistema  $S_{n,0}$  che riportato al caso in esame risulterà (sistema  $S_{2,0}$ ):

Sistema  $S_{2,0}$  :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{(III.3)} \quad \frac{c_1(0^+)}{c_1(0^-)} = \phi_1 \frac{\gamma_1(0^+)}{\gamma_1(0^-)} \exp(-z_1 \Delta \psi_{D0}) \exp(-z_1^2 \Delta W_{im,0}) \exp(-z_1^2 \Delta W_{Born,i}) \\ \text{(III.4)} \quad \frac{c_2(0^+)}{c_2(0^-)} = \phi_2 \frac{\gamma_2(0^+)}{\gamma_2(0^-)} \exp(-z_2 \Delta \psi_{D0}) \exp(-z_2^2 \Delta W_{im,0}) \exp(-z_2^2 \Delta W_{Born,i}) \\ \text{(III.9)} \quad z_1 c_1(0^+) + z_2 c_2(0^+) + X = 0 \end{array} \right.$$

Esplicitando dalla (III.3) e dalla (III.4) il termine relativo al potenziale di Donnan, uguagliando le precedenti due equazioni e riarrangiando i termini si ottiene:



$$(III.30) \quad 1 - \frac{\left( \frac{c_1(0^-) \phi_1 \frac{\gamma_1(0^+)}{\gamma_1(0^-)} \exp(-z_1^2 \Delta W_{im,0}) \exp(-z_1^2 \Delta W_{Born,i})}{c_1(0^+)} \right)^{\frac{1}{z_1}}}{\left( \frac{c_2(0^-) \phi_2 \frac{\gamma_2(0^+)}{\gamma_2(0^-)} \exp(-z_2^2 \Delta W_{im,0}) \exp(-z_2^2 \Delta W_{Born,i})}{c_2(0^+)} \right)^{\frac{1}{z_2}}}$$

Ora, si può osservare come  $c_2(0^+)$  sia funzione di  $c_1(0^+)$  attraverso la (III.9) così come  $\Delta \psi_0$ . La (III.30) quindi risulta essere una funzione di  $c_1(0^+)$  da porre uguale a 0. Se chiamiamo tale funzione  $Eq_0(c_1(0^+))$  allora la (III.30) si potrà riscrivere come :

$$(III.31) \quad Eq_0(c_1(0^+)) = 0$$

Quindi, nel caso di soluzione contenente elettrolita singolo, la soluzione del sistema  $S_{2,0}$  si semplifica alla ricerca dello zero della funzione  $Eq_0$ . Passiamo ad analizzare il dominio della funzione  $Eq_0$ ; è necessario, infatti, che durante il processo iterativo la grandezza  $c_1(0^+)$  non assuma valori tali da rendere impossibile il calcolo di  $Eq_0(c_1(0^+))$ ; in questo caso si bloccherebbe l'intero processo iterativo che porta alla soluzione del sistema  $S_{2,0}$ .

Affinché la funzione  $Eq_0$  sia calcolabile devono essere rispettate le seguenti condizioni:

$$(III.32) \quad \begin{aligned} c_1(0^+) &\neq 0 \\ c_2(0^+) &\neq 0 \\ c_2(0^-) &\neq 0 \\ I(0^-) &\geq 0 \\ I(0^+) &\geq 0 \end{aligned}$$

in cui le prime tre condizioni dipendono dal fatto che le prime tre grandezze si trovano al denominatore nell'espressione che definisce la funzione  $Eq_0$ , mentre le ultime due condizioni nascono dal fatto che  $I(0^-)$  e  $I(0^+)$  si trovano sotto radice quadrata nell'espressione che definisce la grandezza  $\Delta W_{DE,0}$ .

Dal punto di vista fisico, inoltre, dovranno valere le condizioni aggiuntive:

$$(III.33) \quad \begin{aligned} c_1(0^+) &> 0 \\ c_2(0^-) &> 0 \\ c_2(0^+) &> 0 \\ c_2(0^-) &> 0 \end{aligned}$$

Si può osservare che, se le (III.33) sono soddisfatte, allora anche le (III.32) saranno verificate, cioè l'imposizione dei vincoli fisici è condizione sufficiente a garantire che i valori assunti dalle variabili del problema ricadano all'interno del dominio della funzione  $Eq_0$ .

Si sottolinea inoltre come le grandezze  $c_1(0^-)$  e  $c_2(0^-)$  siano variabili di input per il problema e si assume che esse soddisfino sicuramente le (III.33). Inoltre  $c_2(0^+)$  è una variabile dipendente da  $c_1(0^+)$  in virtù della condizione di elettroneutralità nel poro (III.9), cioè :

$$(III.34) \quad c_2(0^+) = -\frac{z_1 c_1(0^+) + X}{z_2}$$

allora i vincoli (III.33) si possono riscrivere esclusivamente in funzione di  $c_1(0^+)$ :

$$(III.35) \quad \begin{cases} c_1(0^+) > 0 \\ c_1(0^+) > -\frac{X}{z_1} \end{cases}$$

o in forma analoga:

$$(III.36) \quad c_1(0^+) > c_1(0^+)_{\text{inf}} \quad \text{con} \quad c_1(0^+)_{\text{inf}} = \text{MAX} \left( 0; -\frac{X}{z_1} \right)$$

Dallo studio effettuato sulla funzione  $Eq_0$ , si è inoltre giunti alla conclusione che sia sufficiente assumere come intervallo all'interno del quale cercare il valore di  $c_1(0^+)$  che risolve il sistema  $S_{2,0}$ , l'insieme di valori rappresentato da  $]c_1(0^+)_{\text{inf}}, 10 \cdot c_1(0^-)]$ . Fissare un valore per  $c_1(0^+)$  che rientri nell'intervallo ed aggiornare il valore della variabile in maniera tale che resti sempre all'interno di esso, ci permette di avere una funzione monotona di  $Eq_0$  che semplifichi la ricerca dello zero e di escludere eventuali

soluzioni non fisiche del sistema. Si fa notare che il valore massimo per l'intervallo è stato assunto quale valore plausibile dettato dall'esperienza; la scelta è basata sui risultati ottenuti dallo studio della funzione  $Eq_0$ .

**Soluzione congiunta dei sistemi  $S'_{n,p}$  e  $S_{n,\delta}$**

I sistemi  $S'_{n,p}$   $S_{n,\delta}$  nel caso in questione si scrivono nella seguente maniera :

**Sistema  $S'_{2,p}$ :**

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{(III.37)} \quad \frac{d c_1}{d \bar{x}} = \frac{z_2^2 c_2 \frac{Pe_1}{\delta} \left[ c_1 - \frac{c_1(1^+)}{K_{1c}} \right] - \left( z_2 z_1 c_1 \frac{Pe_2}{\delta} \left[ c_2 - \frac{c_2(1^+)}{K_{2c}} \right] \right)}{z_1^2 c_1 + z_2^2 c_2} \\ \text{(III.38)} \quad \frac{d c_2}{d \bar{x}} = \frac{z_1^2 c_1 \frac{Pe_2}{\delta} \left[ c_2 - \frac{c_2(1^+)}{K_{2c}} \right] - \left( z_1 z_2 c_2 \frac{Pe_1}{\delta} \left[ c_1 - \frac{c_1(1^+)}{K_{1c}} \right] \right)}{z_1^2 c_1 + z_2^2 c_2} \\ \text{(III.39)} \quad \frac{d \psi}{dx} = \frac{z_1 \frac{Pe_1}{\delta} \left[ c_1 - \frac{c_1(1^+)}{K_{1c}} \right] + z_2 \frac{Pe_2}{\delta} \left[ c_2 - \frac{c_2(1^+)}{K_{2c}} \right]}{z_1^2 c_1 + z_2^2 c_2} \end{array} \right.$$

**Sistema  $S_{2,\delta}$ :**

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{(III.5)} \quad \frac{c_1(1^-)}{c_1(1^+)} = \phi_1 \frac{\gamma_1(1^-)}{\gamma_1(1^+)} \exp(-z_1 \Delta \psi_{D\delta}) \exp(-z_1^2 \Delta W_{im,\delta}) \exp(-z_1^2 \Delta W_{Born,1}) \\ \text{(III.6)} \quad \frac{c_2(1^-)}{c_2(1^+)} = \phi_2 \frac{\gamma_2(1^-)}{\gamma_2(1^+)} \exp(-z_2 \Delta \psi_{D\delta}) \exp(-z_2^2 \Delta W_{im,\delta}) \exp(-z_2^2 \Delta W_{Born,2}) \\ \text{(III.11)} \quad z_1 c_1(1^+) + z_2 c_2(1^+) = 0 \end{array} \right.$$

Per quanto riguarda l'integrazione del sistema  $S'_{2,p}$  si è già discusso sopra nel caso di  $n$  ioni in soluzione; per quanto riguarda il sistema  $S_{2,\delta}$  si può ricalcare la stessa procedura di combinazione e riarrangiamento delle equazioni, fatta nel caso del sistema  $S_{2,0}$ . Rielaborando si ottiene l'Eq.ne (III.40):

$$(III.40) \quad Eq_\delta(c_1(1^+)) = 1 - \frac{\left( \frac{c_1(1^+)}{c_1(1^-)} \phi_1 \frac{\gamma_1(1^-)}{\gamma_1(1^+)} \exp(-z_1^2 \Delta W_{im,\delta}) \exp(-z_1^2 \Delta W_{Bom,i}) \right)^{\frac{1}{z_1}}}{\left( \frac{c_2(1^+)}{c_2(1^-)} \phi_2 \frac{\gamma_2(1^-)}{\gamma_2(1^+)} \exp(-z_2^2 \Delta W_{im,\delta}) \exp(-z_2^2 \Delta W_{Bom,i}) \right)^{\frac{1}{z_2}}}$$

La funzione  $Eq_\delta$  è dipendente da una sola grandezza visto che  $c_2(1^+)$ ,  $c_1(1^-)$ ,  $c_2(1^-)$ , sono funzioni di  $c_1(1^+)$ , la prima attraverso l'equazione (III.11), le altre due attraverso l'integrazione del sistema  $S'_{2,p}$ .

Anche in questo caso si può asserire che l'imposizione dei vincoli fisici è condizione sufficiente a garantire che le variabili del problema ricadano all'interno del dominio della funzione  $Eq_\delta$ .

$$(III.41) \quad \begin{aligned} a) & \quad c_1(\bar{x}) > 0 \quad \forall \bar{x} \in [0,1] \\ b) & \quad c_2(\bar{x}) > 0 \quad \forall \bar{x} \in [0,1] \\ c) & \quad c_1(1^+) > 0 \\ d) & \quad c_2(1^+) > 0 \end{aligned}$$

Inoltre è possibile osservare come la  $d)$  di (III.41) sia automaticamente soddisfatta una volta imposta la  $c)$  in quanto legate dalla relazione (III.11), e quindi può essere eliminata dal sistema di vincoli fisici. Essendo, inoltre,  $c_1(\bar{x})$  e  $c_2(\bar{x})$  funzioni di  $c_1(1^+)$ , il sistema dato dalle (III.41)  $a)$ ,  $b)$  e  $c)$  può essere riscritto come un'unica condizione su  $c_1(1^+)$ .

A differenza del caso della soluzione del sistema  $S_{2,0}$  dove è possibile calcolare, a partire dai dati del problema, il valore esatto del limite inferiore da imporre al campo di variazione della variabile  $c_1(0^+)$ , nella situazione in questione, ciò non è possibile, visto che non è disponibile un'espressione esplicita del legame tra la grandezza  $c_1(1^+)$  e le due grandezze  $c_1(\bar{x})$  e  $c_2(\bar{x})$ . Inoltre è possibile sottolineare come al variare del segno della carica di membrana uno dei due vincoli (III.41)  $a)$  o  $b)$  sia superfluo:

caso 1. Concordanza tra il segno di  $z_l$  e il segno di  $X$ : per il rispetto della condizione di elettroneutralità nel poro, la concentrazione  $c_1(\bar{x})$  sarà inferiore alla concentrazione  $c_2(\bar{x})$  lungo tutto il poro: il vincolo  $a)$  diventa superfluo una volta imposto il vincolo  $b)$ .

caso 2. Discordanza tra il segno di  $z_l$  e il segno di  $X$ : risulta superflua l'imposizione del vincolo (III.41) *b*).

**Analisi del legame tra il profilo di concentrazione lungo il poro e la concentrazione nel permeato**

Innanzitutto è possibile riscrivere l'equazione differenziale (III.37), in forma tale da ottenere una dipendenza lineare di  $\frac{dc_1(\bar{x})}{d\bar{x}}$  dalla concentrazione nel permeato  $c_1(1^+)$  del tipo

$$(III.42) \quad \frac{dc_1(\bar{x})}{d\bar{x}} = \frac{-a_{(\bar{x},J_V)}c_1(1^+) + b_{(\bar{x},J_V)}}{c_{(\bar{x},J_V)}}$$

In cui  $a_{(\bar{x},J_V)}$ ,  $b_{(\bar{x},J_V)}$  e  $c_{(\bar{x},J_V)}$  sono funzioni non negative della concentrazione degli ioni in membrana e del flusso di volume  $J_V$ <sup>18</sup>.

Quindi, una volta fissati il tipo di ione, i parametri aggiustabili di membrana e il flusso di volume  $J_V$ , il gradiente di concentrazione dello ione 1 alla generica ascissa  $\bar{x}$ , risulta essere una funzione lineare e decrescente della concentrazione nel permeato dello stesso ione.

In Figura 1 è rappresentato l'andamento di tale grandezza all'ascissa  $\bar{x} = 0$  in funzione della concentrazione nel permeato. Osservando la figura, si nota come, per  $c_1(1^+)$  superiore ad un definito valore pari al rapporto  $\frac{b_{(0,J_V)}}{a_{(0,J_V)}}$ , il cui significato sarà definito in seguito, la grandezza  $\frac{dc_1(\bar{x})}{d\bar{x}}$  assume valori negativi con andamento decrescente al crescere della concentrazione nel permeato. Ipotizzando di essere nel caso 1 precedentemente descritto, è intuitivo comprendere come il gradiente di concentrazione, affinché possa essere rispettata la (III.41) *a*), non possa superare un certo limite negativo. Un gradiente troppo negativo infatti genererebbe, attraverso l'integrazione del sistema  $S'_{2,p}$ , un profilo di concentrazione che ad un certo punto all'interno del poro porterebbe a valori di concentrazione negativi.

Data la dipendenza di  $\frac{dc_1(\bar{x})}{d\bar{x}}$  da  $c_1(1^+)$ , si può concludere che i vincoli fisici impongano alla concentrazione dello ione 1 nel permeato un limite superiore, come si può osservare in Figura 1 (punto b),  $c_1(1^+)_{\text{sup}}$ . Analoghe considerazioni possono essere fatte nel caso 2.

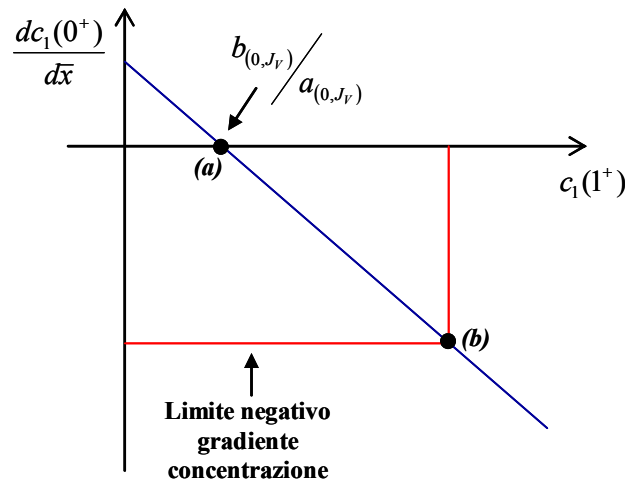


Figura 1 Andamento del gradiente di concentrazione dello ione 1 valutato all'ascissa  $\bar{x}=0$  in membrana in funzione della concentrazione dello stesso ione nel permeato.

Come sottolineato in precedenza, a differenza della soluzione del sistema  $S_{2,0}$  dove è possibile calcolare il valore esatto da assegnare al limite inferiore di  $c_1(0^+)$ , in questo caso il valore del limite superiore non si può esprimere attraverso una definita relazione.

E' necessario evidenziare, inoltre, che i profili di concentrazione nel poro devono rispettare un aggiuntivo vincolo imposto dal II principio della termodinamica: considerando un elemento infinitesimo lungo l'asse del poro compreso tra il punto ad ascissa  $\bar{x}$  ed il punto ad ascissa  $\bar{x} + d\bar{x}$  e assumendo il sistema stazionario, isoterma sotto l'effetto di un gradiente di pressione fissato, l'espressione del secondo principio assume la forma :

$$(III.43) \quad \tilde{G}_{soluzione}(\bar{x} + d\bar{x}) \leq \tilde{G}_{soluzione}(\bar{x})$$

cioè l'energia libera di Gibbs molare della soluzione dovrà decrescere lungo il poro. Per maggiori dettagli relativi alla (III.43) si faccia riferimento all'appendice III.A. Dato che per soluzioni contenenti due ioni tale grandezza diminuisce al diminuire della concentrazione di entrambi gli ioni, ne consegue che i profili di concentrazione per i due

ioni dovranno essere decrescenti, cioè i gradienti di concentrazione dovranno essere negativi per ogni  $\bar{x} \in [0,1]$ , in simboli:

$$(III.44) \quad \begin{cases} \frac{dc_1(\bar{x})}{d\bar{x}} < 0 & \forall \bar{x} \in [0,1] \\ \frac{dc_2(\bar{x})}{d\bar{x}} < 0 & \forall \bar{x} \in [0,1] \end{cases}$$

Considerando la dipendenza lineare e decrescente dei gradienti di concentrazione nei confronti della concentrazione dello ione 1 nel permeato, i vincoli (III.44) possono essere riscritti nella forma :

$$(III.45) \quad c_1(1^+) > \frac{b_{(\bar{x},J_V)}}{a_{(\bar{x},J_V)}} \quad \forall \bar{x} \in [0,1]$$

In cui  $b_{(\bar{x},J_V)} / a_{(\bar{x},J_V)}$  rappresenta il valore di  $c_1(1^+)$  in corrispondenza del quale la curva  $dc_1(\bar{x})/d\bar{x}$  si annulla. Ora, poichè dallo studio analitico della relazione (III.42) è possibile dimostrare che il valore di  $c_1(1^+)$  per cui sia verificato  $dc_1(\bar{x})/d\bar{x} = 0$  aumenta all'aumentare della concentrazione dello ione 1 all'interno della membrana si avrà che la (III.45) può essere scritta, affinché abbia valore generale, come:

$$(III.46) \quad c_1(1^+) > MAX \left( \frac{b_{(\bar{x},J_V)}}{a_{(\bar{x},J_V)}} \right) \quad \forall \bar{x} \in [0,1]$$

dunque il valore massimo del rapporto  $b_{(\bar{x},J_V)} / a_{(\bar{x},J_V)}$  si avrà in corrispondenza del massimo valore degli ioni in membrana e poichè quanto espresso dal II principio della termodinamica sancisce la necessità da parte della concentrazione degli ioni in membrana di diminuire all'aumentare della coordinata assiale  $\bar{x}$ , risulterà che il punto di massima concentrazione nel poro sarà in corrispondenza dell'ascissa  $\bar{x} = 0$ :

$$(III.47) \quad MAX \left( \frac{b_{(\bar{x},J_V)}}{a_{(\bar{x},J_V)}} \right) = \frac{b_{(0,J_V)}}{a_{(0,J_V)}}$$

Concludendo si può affermare che il secondo principio della termodinamica nel caso in questione impone alla concentrazione nel permeato dello ione 1 un limite

inferiore (Figura 1, punto a) calcolabile secondo la seguente espressione:

$$(III.48) \quad c_1(1^+)_{\text{inf}} = \frac{b_{(0,J_V)}}{a_{(0,J_V)}} = \frac{-z_2 \left( \frac{z_1}{Pe_1} - \frac{z_2}{Pe_2} \right) c_1(0^+) c_2(0^+)}{\frac{z_1^2 c_1(0^+)}{Pe_1 K_{2c}} + \frac{z_2^2 c_2(0^+)}{Pe_2 K_{1c}}}$$

Questa grandezza, a differenza del limite superiore è calcolabile, e dipende dalle proprietà chimico-fisiche degli ioni e dai parametri di membrana che influenzano la ripartizione interfacciale (attraverso le concentrazioni  $c_1(0^+)$  e  $c_2(0^+)$ ).

Osservando la , il significato fisico degli estremi appena definiti risulta ancora più evidente. In figura è rappresentato l'andamento del profilo di concentrazione lungo il poro con la concentrazione nel permeato. Si nota come, al crescere di quest'ultima grandezza, l'andamento del profilo di concentrazione passa da crescente a decrescente. Quindi, affinché siano soddisfatti i vincoli prima definiti è necessario che il

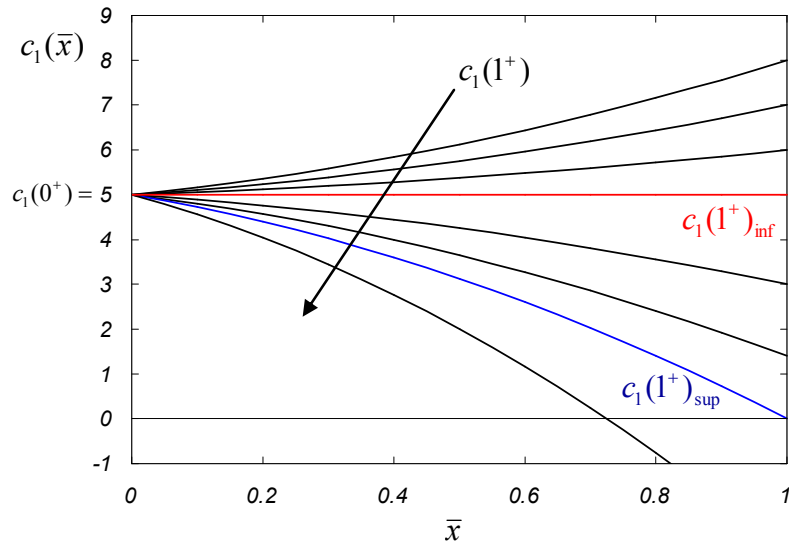


Figura 2 Andamento qualitativo della concentrazione dello ione 1 all'interno del poro  $c_1(x)$  in funzione della concentrazione dello stesso nel permeato  $c_1(1^+)$ .

profilo di concentrazione ricada all'interno delle due curve colorate nel grafico. La curva rossa ad ordinata più elevata rappresenta il caso di profilo di concentrazione costante, mentre la seconda blu rappresenta il caso di profilo di concentrazione per cui risulta  $c_1(1^-) = 0$ . Osservando la dipendenza di  $c_1(\bar{x})$  dalla concentrazione  $c_1(1^+)$ , ne consegue che alla prima curva corrisponde un valore minimo per i possibili valori di



$c_1(1^+)$  mentre alla seconda corrisponde un valore massimo. Tali valori coincidono esattamente con le grandezze  $c_1(1^+)_{\text{inf}}$  e  $c_1(1^+)_{\text{sup}}$  prima definite.

Si passerà ora ad analizzare come varia l'intervallo  $] c_1(1^+)_{\text{inf}}, c_1(1^+)_{\text{sup}}[$  al variare di  $Pe_i$ , e quindi del flusso di volume  $J_V$ .

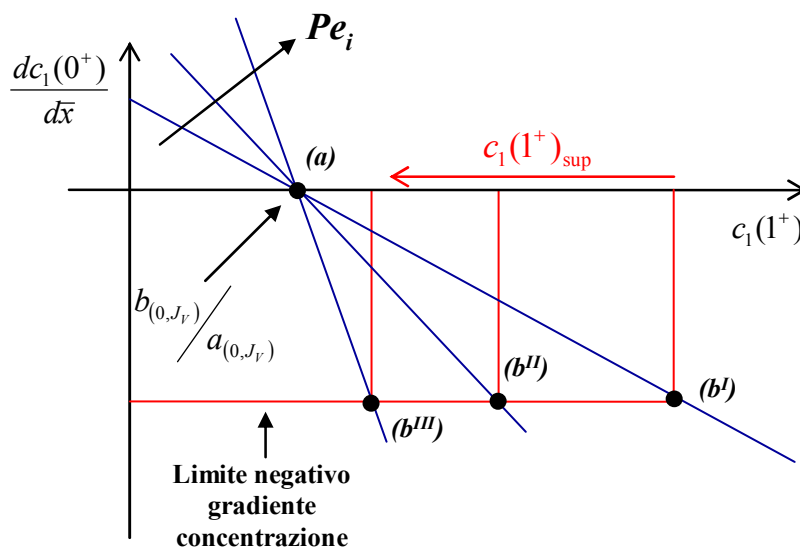


Figura 3 Andamento qualitativo del gradiente di concentrazione dello ione 1 alla coordinata  $x = 0$  in funzione della concentrazione dello ione 1 nel permeato per diversi valori del flusso di volume ( $Pe$ ).  
La

Figura 3 mostra l'andamento del gradiente di concentrazione a  $0^+$  con la concentrazione nel permeato al variare di  $Pe_i$  (o  $J_V$ ). Si osserva che il punto di intersezione con l'asse (cioè il rapporto  $b_{(0,J_V)}/a_{(0,J_V)}$ ) è invariante rispetto al valore di  $Pe_i$ , mentre la pendenza della retta aumenta con esso, ne consegue che mentre il limite inferiore rimane costante, il limite superiore varia, diminuendo all'aumentare del flusso di volume  $J_V$ . L'intervallo  $] c_1(1^+)_{\text{inf}}, c_1(1^+)_{\text{sup}}[$  (rappresentato rispettivamente da  $[(a), (b^I)]$ ,  $[(a), (b^{II})]$  e  $[(a), (b^{III})]$  nei caso della figura) tende quindi a restringersi da destra all'aumentare del contributo flusso convettivo.

Queste considerazioni, pertanto, permettono di spiegare il fenomeno esposto

nell'introduzione di questo capitolo: la sensibilità degli algoritmi di calcolo relativa ai valori di primo tentativo per le variabili di tearing. Infatti, se tali valori ricadono all'esterno degli intervalli prima citati è intuitivo comprendere come il processo iterativo si blocchi perdendo la possibilità di giungere a convergenza. Il fatto che tale fenomeno si accentui per flussi di volume crescenti deriva, invece, proprio dal fenomeno per cui gli intervalli si restringono all'aumentare di tale grandezza.

Osservando la Figura 3 si nota come per  $J_V$  che tende all'infinito la retta diventi una verticale passante per il punto  $\frac{b_{(0,J_V)}}{a_{(0,J_V)}}$ . Il range di valori accettabili per  $c_1(1^+)$  degenera nel solo punto appena citato. Poiché la definizione della grandezza reiezione asintotica è la seguente:

$$(III.49) \quad R^{asym} = \lim_{J_V \rightarrow \infty} R$$

si può concludere che, per il caso di soluzione contenente elettrolita singolo, tale grandezza coincide con il valore :

$$(III.50) \quad R^{asym} = 1 - \frac{\left( \frac{b_{(0,J_V)}}{a_{(0,J_V)}} \right)}{c_1(0^-)}$$

Dunque, nel caso di elettrolita singolo,  $R_\infty$  è una grandezza calcolabile una volta fissati gli ioni, le loro concentrazioni in alimentazione, i parametri di membrana, e calcolati i valori di  $c_1(0^+)$  e  $c_2(0^+)$  attraverso la soluzione del sistema  $S_{2,0}$ .

E' importante, quindi, sottolineare come la reiezione asintotica non sia una grandezza che nasce soltanto dall'evidenza sperimentale ma bensì deriva dall'applicazione del secondo principio della termodinamica, che impone un limite inferiore alla concentrazione nel permeato e quindi un limite superiore alla reiezione.

Giunti a questo punto, è possibile con semplici algoritmi numerici procedere alla soluzione congiunta dei sistemi  $S'_{2,p}$  e  $S'_{2,\delta}$ ; l'unica accortezza sarà quella di far ricadere i valori delle variabili di tearing all'interno degli intervalli sopra definiti in maniera tale da garantire la convergenza dell'algoritmo sopra definito. Per far ciò è stato sviluppato un algoritmo *ad hoc* che garantisce il corretto aggiornamento delle variabili di tearing che è riportato in maniera dettagliata in [18].

Ovviamente, le procedura risolutiva e le considerazioni relative ai vincoli fisici e termodinamici sono di carattere generale e valide anche nel caso di *miscele multicomponenti*. È intuitivo rendersi conto che all'aumentare della complessità del sistema in esame aumenta di pari passo anche la complessità relativa alla definizione degli intervalli all'interno dei quali le variabili di tearing devono ricadere affinché sia garantita la convergenza dell'algoritmo risolutivo. Considerando soluzioni elettrolitiche con  $n$  ioni è infatti legittimo aspettarsi che anche in questo caso i principi della termodinamica impongano degli intervalli di valori accettabili per le  $n-1$  indipendenti concentrazioni nel permeato e che tali intervalli si restringano al crescere del flusso di volume  $J_V$ . Si ricorda l'imposizione del secondo principio al sistema in esame porta alla definizione della (III.43):

$$(III.43) \quad \tilde{G}_{soluzione}(\bar{x} + d\bar{x}) \leq \tilde{G}_{soluzione}(\bar{x}).$$

Nel caso di soluzioni contenenti tre ioni, ad esempio, quest'ultimo vincolo non è facile da tradurre come una condizione sui profili di concentrazione ammissibili. Per elettrolita singolo, infatti, i gradienti di concentrazione delle due specie ioniche dovranno avere lo stesso segno affinché sia valida la condizione di elettroneutralità nel poro punto per punto. Ciò si traduce nel fatto che, passando dalla coordinata  $\bar{x}$  a quella  $\bar{x} + d\bar{x}$ , il valore di concentrazione delle due specie ioniche o cresce per entrambi o cala per entrambi. Tra le due situazioni è facile identificare quella che soddisfa la (III.43). Nel caso di tre ioni, invece, imporre che i gradienti di concentrazione siano punto per punto negativi per tutte le specie ioniche è una condizione che non ingloba tutte le situazioni ammesse dal secondo principio. E' possibile, infatti, rispettare la condizione (III.43) ed avere all'interno della membrana un profilo di concentrazione decrescente per due specie ioniche, ed uno crescente per la restante specie ionica (si pensi al caso di reiezione negativa osservabile sperimentalmente). Identificando con 2 lo ione in comune ai due sali, tale ione sarà l'unico a portare la carica positiva (nel caso di due anioni ed un catione) o la carica negativa (viceversa). Secondo la precedente considerazione il vincolo imposto dal II principio si traduce nella condizione :

$$(III.51) \quad \frac{dc_2(\bar{x})}{d\bar{x}} < 0 \quad \forall \bar{x} \in [0,1]$$

che permette di determinare l'intervallo di variabilità delle grandezze di tearing affinché sia verificata la convergenza dell'algoritmo risolutivo del sistema di equazioni differenziali. La validità della relazione (III.51) è confermata anche dalle osservazioni sperimentali.

Analisi di carattere analogo possono essere effettuate anche nel caso di soluzioni contenenti un numero maggiore di ioni in soluzione in maniera tale da poter giungere alla definizione degli intervalli caratteristici per le concentrazioni degli ioni nel permeato che permettano di giungere alla soluzione del problema. Per semplicità in questa tesi si farà riferimento al caso di miscele contenenti 2 o 3 ioni in soluzione.

### ***III.2.3 Versioni semplificate del modello***

Al fine di semplificare le procedure di soluzione del complesso sistema di equazioni differenziali di primo ordine appena analizzato che caratterizzano il modello DSP&DE sono state sviluppate alcune versioni semplificate. Questi modelli possono essere utilizzati per fini predittivi, per l'ottimizzazione di processo e possono essere particolarmente vantaggiosi nei casi in cui voglia essere eseguito uno studio di fattibilità del processo.

Due tipi di semplificazioni sono state introdotte nel modello con l'obiettivo di ottenere relazioni analitiche per la reiezione di sali singoli, o, in alternativa, per spostare il problema matematico dalla soluzione di una serie di equazioni differenziali ad un set di equazioni algebriche. Le suddette versioni sono riportate in dettagli di seguito.

#### *III.2.3.1 Versione semplificata*

E' possibile ottenere una soluzione del sistema di equazioni componenti il DSP&DE 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:

$$(III.52) \quad z_1 c_1 + z_2 c_2 = -X; \quad z_1 c_1 \gg |z_2| c_2 \Rightarrow z_1 c_1 \cong -X$$

L'equazione (II.9), esplicitata per ogni specie ionica in soluzione, unita alla condizione di assenza di corrente, si semplifica come segue:

$$(III.53) \quad j_1 = -D_{eff} \frac{dc_1}{dx} + j_{1conv} J_V; \quad j_2 = -D_{eff} \frac{dc_2}{dx} + j_{2conv} J_V$$

in cui:

$$(III.54) \quad \frac{1}{D_{eff}} = \frac{\frac{z_1^2 c_1}{D_{2p}} + \frac{z_2^2 c_2}{D_{1p}}}{\sum_i z_i^2 c_i} \cong \frac{1}{D_{2p}} \Rightarrow D_{eff} \cong D_{2p}$$

$$(III.55) \quad j_{iconv} = K_{ieff} c_i$$

con:

$$(III.56) \quad K_{1eff} = z_2 c_2 \frac{\frac{K_{1c}}{z_1 D_{1p}} - \frac{K_{2c}}{z_2 D_{2p}}}{\frac{z_1 c_1}{z_2 D_{2p}} + \frac{z_2 c_2}{z_1 D_{1p}}} \rightarrow 0$$

$$(III.57) \quad K_{2eff} = z_1 c_1 \frac{\frac{K_{2c}}{z_2 D_{2p}} - \frac{K_{1c}}{z_1 D_{1p}}}{\frac{z_2 c_2}{z_1 D_{1p}} + \frac{z_1 c_1}{z_2 D_{2p}}} \cong \frac{\frac{K_{2c}}{z_2 D_{2p}} - \frac{K_{1c}}{z_1 D_{1p}}}{\frac{1}{z_2 D_{2p}}} = K_{2c} - K_{1c} \frac{z_2 D_{2p}}{z_1 D_{1p}}$$

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

- Concentrazioni a  $x = 0^+$  :

$$(III.58) \quad c_1(0^+) = \frac{\sqrt{X^2 + 4\phi_1\phi_2 z^2 c^2(0^-) G_0^2} - X}{2z}$$

$$(III.59) \quad c_2(0^+) = \frac{\sqrt{X^2 + 4\phi_1\phi_2 z^2 c^2(0^-) G_0^2} + X}{2z}$$

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

$$(III.60) \quad c_1(\delta^-) = c_1(0^+) + \frac{z_2}{z_1} \cdot \left[ c_2(0^+) - \frac{c_2(\delta^+)}{K_{2eff}} \right] \cdot \left[ 1 - \exp\left( \frac{K_{2eff} J_V \delta}{D_{2p}} \right) \right]$$

$$(III.61) \quad c_2(\delta^-) = \frac{c_2(\delta^+)}{K_{2eff}} + \left[ c_2(0^+) - \frac{c_2(\delta^+)}{K_{2eff}} \right] \cdot \exp\left( \frac{K_{2eff} J_V \delta}{D_{2p}} \right)$$

- Concentrazione del permeato:

$$(III.62) \quad c_1(\delta^+) = c_2(\delta^+) = c(\delta^+) = \sqrt{\frac{c_1(\delta^-) \cdot c_2(\delta^-)}{\phi_1 \phi_2 G_\delta^2}}$$

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

$$(III.63) \quad R = 1 - \frac{c(\delta^+)}{c(0^-)} = 1 - \frac{K_{2eff}}{2} \cdot \left( r_0 + \frac{1-\Lambda}{G-1} \right) \cdot \left( \sqrt{\frac{X^2}{z^2 c^2(0^-)} + 4\phi_1\phi_2 G_0^2} - \frac{X}{zc(0^-)} \right)$$

dove:

$$(III.64) \quad r_0 = \frac{c_2(0^+)}{c_1(0^+)}$$

$$(III.65) \quad \Lambda = \frac{\frac{\bar{K}}{G-1} \cdot \left( r_0 + \frac{1}{G-1} \right) + \frac{r_0 - 1}{2} - \sqrt{\frac{(r_0 - 1)^2}{4} + \bar{K} \cdot r_0 \cdot \left( r_0 + \frac{1}{G-1} \right) \cdot \left( 1 + \frac{1}{G-1} \right)}}{\frac{\bar{K}}{(G-1)^2} - 1}$$

$$(III.66) \quad \bar{K} = K_{2eff}^2 \phi_1 \phi_2 G_\delta^2$$

$$(III.67) \quad G = \exp\left( \frac{K_{2eff} J_V \delta}{D_{2p}} \right)$$

$$(III.68) \quad G_0 = \exp(-z\Delta W_{im,0})$$

$$(III.69) \quad G_\delta = \exp(-z\Delta W_{im,\delta})$$

### III.2.3.2 Versione integrale

Le relazioni alla base del modello DSP&DE, riportate in Tabella 2 del Cap. II, 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. 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:

$$(III.70) \quad \frac{d\Psi}{dx} = \frac{\Delta\Psi}{\delta}$$

Sostituendo la (III.70) nella (II.8), 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:

$$(III.71) \quad \frac{c_i(\bar{x}) - \frac{j_i \delta}{k_i D_{ip}}}{c_i(0^+) - \frac{j_i \delta}{k_i D_{ip}}} = e^{(k_i \bar{x})}$$

in cui il coefficiente  $k_i$  è:

$$(III.72) \quad k_i = Pe_i - z_i \Delta\psi$$

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

$$(III.73) \quad j_i = c_i(\delta^+) J_V$$

In particolare, sostituendo  $x = \delta$  nella (III.71), si ottengono le concentrazioni  $c_i(\delta^-)$ :

$$(III.74) \quad c_i(\delta^-) = \frac{J_i \delta}{k_i D_{ip}} + \left[ c_i(0^+) - \frac{J_i \delta}{k_i D_{ip}} \right] \cdot e^{(k_i)}$$

Infine è possibile calcolare il potenziale intramembrana sostituendo nell'equazione (II.9) la semplificazione (III.70) e  $c_i = c_i(0^+)$ :

$$(III.75) \quad \frac{F}{RT} \frac{\Delta\Psi}{\delta} = \frac{\sum_{i=1}^n z_i \frac{J_V}{D_{ip}} [K_{ic} c_i(0^+) - c_i(\delta^+)]}{\frac{F}{RT} \sum_{i=1}^n z_i^2 c_i(0^+)}$$

A queste equazioni vanno aggiunte le condizioni al contorno, ovvero i coefficienti di ripartizione all'interfacce (II.12), (II.13) e le condizioni di elettroneutralità (II.10), (II.11) 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 2.

Le equazioni (III.80) e (III.81) consentono di tenere in considerazione l'effetto del fenomeno di polarizzazione di concentrazione sui flussi di volume. L'equazione (III.80) infatti rappresenta la teoria del film 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 ( $r_p$ ,  $\delta$ ,  $X$  e  $Lp$ ) e il coefficiente di trasporto di materia, il set di equazioni di Tabella 2 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.

La validità dell'ipotesi alla base del modello integrale è dimostrata dai risultati riportati in Figura 4 in cui sono rappresentati i profili di concentrazione e potenziale all'interno del poro di una miscela contenete NaCl (5 mM) e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (10 mM), ottenuti



Gradienti di concentrazione e potenziale elettrico attraverso la membrana:

$$(III.76) \quad \frac{c_i(\bar{x}) - \frac{j_i \delta}{k_i D_{ip}}}{c_i(0^+) - \frac{j_i \delta}{k_i D_{ip}}} = e^{(k_i \bar{x})}; \quad k_i = P e_i - z_i \Delta \psi$$

$$(III.77) \quad \frac{\Delta \psi}{\delta} = \frac{\sum_{i=1}^n z_i \frac{J_V}{D_{ip}} [K_{ic} c_i(0^+) - c_i(\delta^+)]}{\frac{F}{RT} \sum_{i=1}^n z_i^2 c_i(0^+)}$$

Separazione all'interfaccia membrane/soluzioni acquose esterne:

$$(III.78) \quad \frac{c_i(0^+)}{c_i(0^-)} = \phi_i \frac{\gamma_i(0^+)}{\gamma_i(0^-)} \exp(-z_i \Delta \psi_{D0}) \exp(-z_i^2 \Delta W_{im,0}) \exp(-z_i^2 \Delta W_{Born,i})$$

$$(III.79) \quad \frac{c_i(\delta^-)}{c_i(\delta^+)} = \phi_i \frac{\gamma_i(\delta^-)}{\gamma_i(\delta^+)} \exp(-z_i \Delta \psi_{D\delta}) \exp(-z_i^2 \Delta W_{im,\delta}) \exp(-z_i^2 \Delta W_{Born,i})$$

Trasporto di materia attraverso l'alimentazione:

$$(III.80) \quad \frac{J_V}{k_L} = \ln \frac{c_S(0^-) - c_S(\delta^+)}{c_S^{fb} - c_S(\delta^+)}$$

Flusso totale di volume:

$$(III.81) \quad J_V = L_p (\Delta P - \Delta \pi); \quad \text{con } \Delta \pi = \pi(c_S(0^-)) - \pi(c_S(\delta^+))$$

Condizioni di elettroneutralità:

$$(III.82) \quad \sum_{i=1}^n z_i c_i(\delta^+) = 0$$

$$(III.83) \quad \sum_{i=1}^n z_i c_i + X = 0$$

in cui

$$j = J_V c_i(\delta^+); \quad D_{ip} = K_{id} D_{i\infty}$$

Tabella 2: equazioni alla base del modello DSPM&DE "integrale".

attraverso l'applicazione del modello DSP&DE al caso di una membrana poliammidica tipo Desal. Il comportamento osservato è piuttosto generale per le membrane da NF testate e per le condizioni operative tipicamente applicate per il

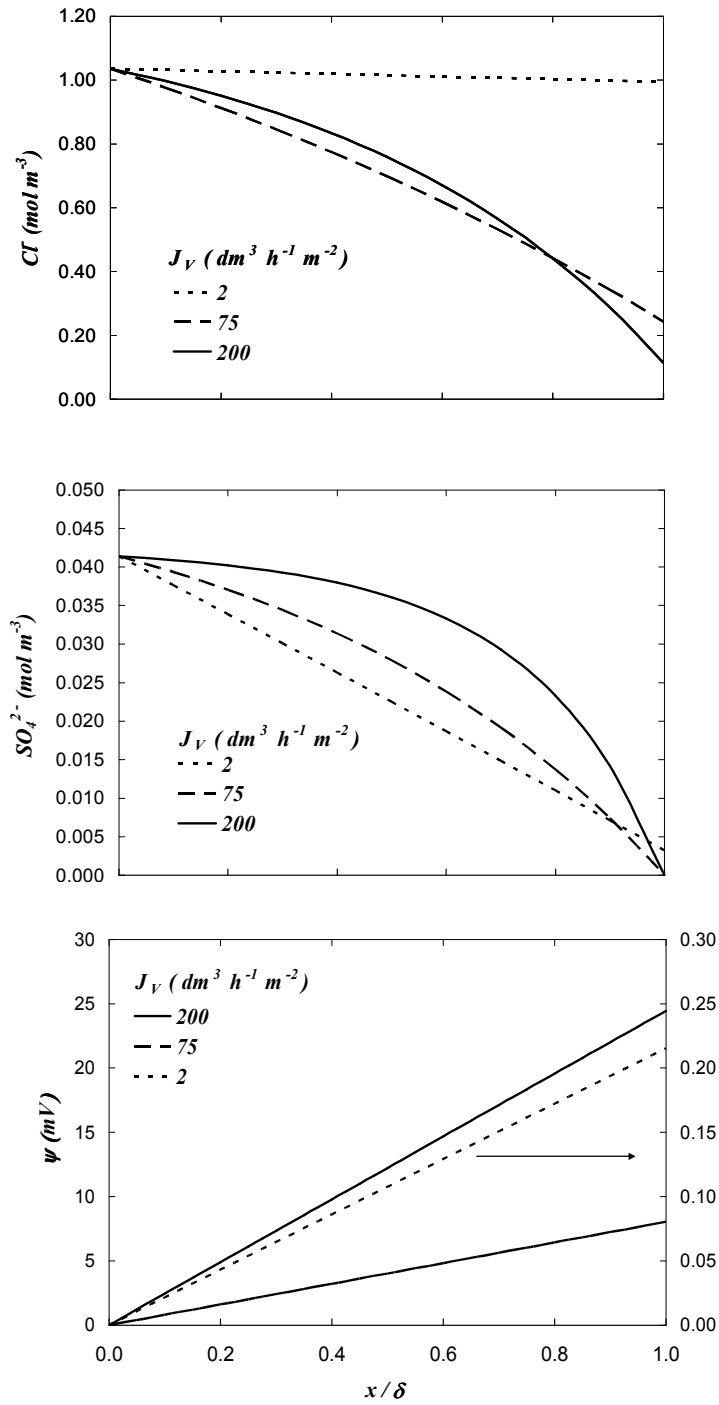


Figura 4 NF di soluzioni acquose contenenti NaCl (5 mM) + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (10 mM), attraverso una membrana di poliammide tipo Desal: profili di concentrazione (a,b) e di potenziale elettrico (c) all'interno della membrana per diversi valori del flusso.

I calcoli sono stati eseguiti con il modello DSP&DE ( $\gamma_i$  dalla legge di Debye-Hückel limite; pori a forma di fessura; DE,  $\epsilon_{rp} = \epsilon_{rs} = 80$ ,  $\epsilon_{rm} = 3$ ;  $r_p = 0.50\ nm$ ,  $\delta = 20\ \mu m$ ,  $X = -5\ mol\ m^{-3}$ ).

processo, sia nel caso di sali singoli sia per miscele multiioni. Come si vede in figura, il potenziale elettrico mostra un andamento prossimo a quello lineare, mentre i profili di concentrazione non sono strettamente lineari, soprattutto per i valori di flussi di volume più elevati. In questo caso, infatti, il contributo convettivo al flusso di ioni è dominante rispetto al contributo diffusivo, come varrà messo in evidenza più avanti. Questo comportamento dipende in maniera considerevole dal valore della carica di membrana.

### **III.3 APPLICAZIONE DEL MODELLO DSP&DE**

L'applicazione del modello può essere duplice: i risultati che si ottengono dallo studio effettuato permettono di utilizzare il modello a scopo predittivo (una volta noti i parametri aggiustabili), per determinare le concentrazioni nel permeato di tutte le specie ioniche presenti in soluzione, così come i flussi di volume corrispondenti ad un determinato set di condizioni operative (concentrazione di alimentazione e pressione applicata) e permette inoltre di evidenziare il contributo di ciascun termine, preso in considerazione attraverso l'equazione di Nernst-Planck, al trasporto degli ioni all'interno dei pori della membrana. In alternativa il modello può essere utilizzato anche per calcolare i parametri aggiustabili attraverso una procedura di fitting dei dati sperimentali di reiezione: in particolare in questo caso è possibile mettere in evidenza l'andamento qualitativo della carica di membrana, ed utilizzare i valori di  $X$  determinati di volta in volta per svolgere uno studio approfondito sui fenomeni coinvolti nel meccanismo di formazione della carica in membrane da NF, essendo la comprensione di questo meccanismo fondamentale per poter prevedere le prestazioni di separazione delle membrane.

Di seguito verranno presentati i risultati ottenuti dall'applicazione del modello di trasporto e partizione ai dati sperimentali di reiezione disponibili per le membrane CSM NE70 (prodotte da Saehan Industries, composite a film sottile in poliammide/polisulfone, reiezione nominale a 2000 ppm di  $MgSO_4$  del 99.5% a 25°C e 5 bar).

Le membrane sono state caratterizzate mediante l'uso di tre parametri, in particolare il raggio medio dei pori ( $r_p$ ), l'effettivo spessore ( $\delta$ ) e la carica volumetrica di membrana ( $X$ ), che sono stati calcolati attraverso il modello DSP&DE. In questo caso, il contributo delle forze di immagine è stato considerato dominante rispetto alla partizione

di Born: la differenza tra la costante dielettrica della soluzione acquosa all'interno dei pori ( $\epsilon_{rp}$ ) e il corrispondente valore del materiale costituente la membrana ( $\epsilon_{rm}$ ) è assunto dominante per quanto riguarda la differenza tra le proprietà dielettriche del solvente dentro i pori della membrana e la soluzione esterna ( $\epsilon_{rs}$ ). Inoltre, le proprietà della soluzione all'interno dei pori sono anche assunte pari a quelle esistenti nella soluzione di alimentazione, che coincide con l'assumere  $\epsilon_{rp} = \epsilon_{rs}$ ; il valore di quest'ultima grandezza è assunto prossimo a quello dell'acqua pura a temperatura ambiente e per  $\epsilon_{rm}$  viene assunto un valore tipico per le matrici polimeriche, ottenendo così un rapporto  $\epsilon_{rs}/\epsilon_{rm} = 80/3$ <sup>1,3</sup>.

### ***III.3.1 Calcolo della carica di Membrana***

Per quanto riguarda le membrane da NF, la carica superficiale di membrana rappresenta la più importante caratteristica per la determinazione della reiezione del sale. Diversi esperimenti di differente natura, così come molti modelli matematici, hanno dimostrato la presenza di una carica situata all'interfaccia membrana/soluzione liquida, che è strettamente dipendente dalla tipologia di sale, dalla sua concentrazione e dal pH.

Di seguito verrà messa in evidenza l'influenza della concentrazione del sale e del pH nel determinare la carica di membrana. Lo studio è incentrato sul calcolo della carica volumetrica corrispondente a ciascuna condizione operativa analizzata, attraverso l'elaborazione dei dati sperimentali di reiezione eseguiti con le versioni semplificate del modello di trasporto e partizione. Le procedure di calcolo dei valori della carica di membrana verranno descritte in dettaglio di seguito.

In primo luogo, i valori del raggio medio dei pori ( $r_p$ ) e dell'effettivo spessore della membrana ( $\delta$ ) sono stati determinati per lo stessa tipologia di membrana, mediante l'utilizzo di dati sperimentali ottenuti nel caso di soluzioni di NaCl-acqua<sup>1</sup>; per fare ciò ci si è serviti della versione semplificata del modello applicandola ai dati sperimentali di reiezione in funzione del flusso di volume disponibili per cloruro di sodio a pH 5.8; in particolare si è fatto riferimento alle relazioni valide per i pori a forma di slit sia per i coefficienti di ostacolo sia per l'energia di eccesso della forza immagine. La procedura seguita per il calcolo di questi parametri prevede un'analisi statistica dei dati sperimentali, attraverso la funzione devianza di dispersione ((III.84)):

$$(III.84) \quad Dev_j = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^{n_{oss}} (R_{k,calc} - R_{k,sper})^2}{n_{oss} - 1}}$$

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:  $r_p = 0.53$  nm e un valore di  $\delta = 15$   $\mu$ m.

Successivamente, mantenendo fisso il valore di  $r_p$  e  $\delta$ , la carica volumetrica di membrana viene calcolata, facendo uso dello stesso modello, in tutto il campo di pH analizzato in corrispondenza di ciascun valore di composizione del sale all'interfaccia membrana/alimentazione,  $c_s(0^-)$  e per ogni valore della coppia flusso totale di volume transmembrana/reiezione, corrispondente a ciascuna serie di condizioni sperimentali ( $c_s^{fb}$  e  $\Delta P$ ).

Nel caso di soluzioni acquose contenenti sali non-simmetrici ( $\text{CaCl}_2$  e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), invece, è stata seguita la seguente procedura di calcolo: in primo luogo sono stati assunti costanti i valori di  $r_p$  e  $\delta$  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 in termini di carica verranno riportati nella sezione successiva relativa all'applicazione del modello DSP&DE alle membrane CSM.

### III.4 APPLICAZIONE DEL MODELLO DI TRSPORTO ALLE MEMBRANE CSM NE70

L'analisi sperimentale di caratterizzazione è stata condotta su un campione di membrana CSM NE70 prodotta dalla Saehan Industries. Si tratta di una membrana composita con strato attivo a film sottile (THF) in poliammide/polisulfone, caratterizzata da una reiezione nominale a 2000 ppm di MgSO<sub>4</sub> del 99.5% a 25°C e 5 bar. Le informazioni relative allo schema di impianto, alla tipologia di modulo e alle procedure operative utilizzate per la caratterizzazione della membrana sono riportate in dettaglio nell'appendice 1 della tesi.

#### *III.4.1 Risultati sperimentali con soluzioni di elettroliti*

Le prove sono state condotte con soluzioni acquose contenenti elettroliti singoli (NaCl, CaCl<sub>2</sub> e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e per miscele di NaCl+CaCl<sub>2</sub>, in un ampio campo di concentrazioni di sale (1 – 200 mol m<sup>-3</sup>) e di pH in alimentazione (3 – 6.5), alle seguenti condizioni operative:

- temperatura dell'alimentazione pari a 25°C o 30°C a seconda dei casi;
- pressione effettiva in ingresso al modulo,  $\Delta P_{IN}$ , variata fra 3 e 30 bar;
- portata di ricircolo corrispondente a 700 dm<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>.

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, per questa tipologia di membrane.

##### *III.4.1.1 Polarizzazione di concentrazione e reiezione effettiva*

Per stabilire correttamente le reali prestazioni delle membrane occorre valutare la reiezione effettiva,  $R_{eff}$ , che può differenziarsi dal valore di reiezione osservata,  $R_{obs}$ , nel caso in cui le condizioni fluidinamiche e di flusso transmembranale comportino una sensibile differenza fra il valore di concentrazione del sale all'interfaccia alimentazione/membrana,  $c_s^m$ , ed il corrispondente valore nel seno della fase di alimentazione,  $c_s^{fb}$ . Tali valori possono essere correlati nel modo seguente, facendo uso della teoria del film e modellando il sistema a parametri concentrati:

$$(III.85) \quad R_{eff} = 1 - \frac{c_s^p}{c_s^m} ; \quad R_{obs} = 1 - \frac{c_s^p}{c_s^{fb}}$$

$$(III.86) \quad \ln \frac{c_s^m - c_s^p}{c_s^{fb} - c_s^p} = \frac{J_V}{k_L}$$

$$(III.87) \quad J_V = L_p (\Delta P - \Delta \pi)$$

$$(III.88) \quad \Delta \pi = \pi_s(c_s^m) - \pi_s(c_s^p)$$

in cui  $c_s^p$  rappresenta la concentrazione di sale nel permeato,  $J_V$  è il flusso di volume attraverso la membrana,  $L_p$  rappresenta la permeabilità idraulica e calcolata da misure di permeazione con acqua pura. Il coefficiente di trasporto di materia,  $k_L$ , può essere valutato attraverso la correlazione riportata nell' Eq.<sup>ne</sup> (III.89) sviluppata appositamente per la geometria radiale <sup>31</sup> sotto l'ipotesi di validità dell'approssimazione di Lèvéque:

$$(III.89) \quad Sh = 1.849 Re^{1/3} Sc^{1/3} \left( \frac{R_c}{b} \right)^{1/3} \quad Sh = \frac{k_L R_c}{D_s} \quad Re = \frac{Q_f}{2\pi b \nu} \quad Sc = \frac{\nu}{D_s}$$

in cui,  $R_c$  e  $b$  rappresentano rispettivamente il raggio e lo spessore della semi-cella di alimentazione,  $Q_f$  è la portata volumetrica dell'alimentazione,  $D_s$  e  $\nu$  rappresentano rispettivamente la diffusività di materia del sale e la viscosità cinematica della soluzione di alimentazione. Alle condizioni operative in cui sono state effettuate le prove sperimentali, il numero di Reynolds è stato stimato prossimo a 38000 e il coefficiente di trasporto per le diverse soluzioni acquose è stato valutato rispettivamente pari a  $8.88 \times 10^{-5} \text{ ms}^{-1}$  con NaCl,  $7.42 \times 10^{-5} \text{ ms}^{-1}$  con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e  $6.75 \times 10^{-5} \text{ ms}^{-1}$  con CaCl<sub>2</sub>.

In corrispondenza di ogni dato sperimentale ( $c_s^{fb}$  e  $\Delta P$ ), il sistema di equazioni (III.86)-(III.88) viene utilizzato per calcolare il valore di concentrazione del sale all'interfaccia ( $c_s^m$ ) e quindi la  $R_{eff}$ , unitamente al valore di flusso ( $J_V$ ), assunti noti i valori di  $L_p$  e  $k_L$ . I risultati più significativi sono riportati nella sezione successiva.

#### III.4.1.2 Prove con acqua pura

La caratterizzazione delle membrane con acqua pura è stata eseguita a 25°C misurando il flusso attraverso la membrana al variare della forza motrice applicata, con diversi campioni di membrana. I risultati sono riassunti nella Figura 5, in cui si evidenzia il tipico andamento lineare del flusso con la pressione. Il valore di

permeabilità idraulica media, calcolato elaborando i dati attraverso l'Eq.<sup>ne</sup> (III.87), risulta essere pari a  $L_p = 11.47 \times 10^{-8} \text{ m h}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ .

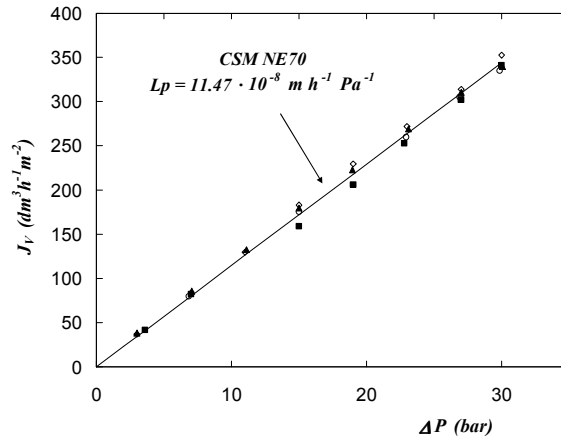


Figura 5: Flusso con acqua deionizzata a 25°C con diversi campioni di CSM NE70.

### III.4.1.3 Prove con soluzioni di elettroliti

Tipicamente la caratterizzazione sperimentale di membrane da NF viene realizzata a partire da soluzioni di NaCl in acqua, per poi estendere l'indagine al caso di elettroliti asimmetrici. In Figura 6 si può osservare il tipico andamento, ottenuto con soluzioni di NaCl-acqua, in cui la reiezione aumenta con la pressione applicata, fino a raggiungere condizioni asintotiche per valori di pressione superiori a 20 bar. Inoltre, a pH costante, la reiezione del sale diminuisce all'aumentare della concentrazione.

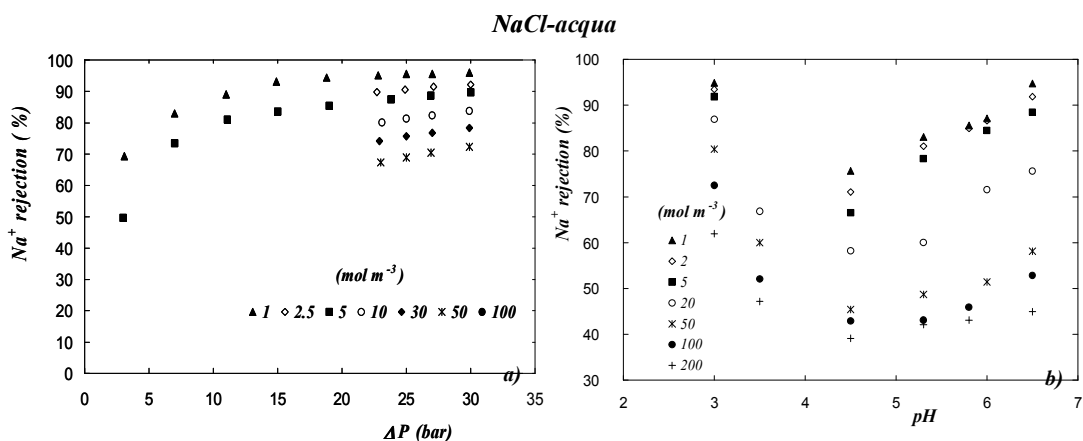


Figura 6: NF di soluzioni NaCl – acqua con membrane CSM NE70. (a) Reiezione effettiva al variare della pressione applicata a pH=5.8 a 30°C; (b) Reiezione effettiva in condizioni asintotiche al variare del pH a 25°C ( $\Delta P_{IN} = 30$ ).

Nell'intervallo di pH compreso fra 3 e 6.5, per tutto il campo di concentrazioni studiato,



la reiezione asintotica presenta un andamento unimodale (Figura 6b)): assume un valore minimo, dipendente dalla concentrazione di elettrolita, in corrispondenza di un medesimo valore di pH, prossimo al valore di 4.5.

Questo comportamento può essere facilmente spiegato tenendo conto dei risultati ottenuti attraverso tecniche di caratterizzazione elettrocinetiche <sup>9,29</sup>; quello che si evince è un comportamento anfotero della membrana individuando l'esistenza di una carica superficiale, variabile in segno e valore con la forza ionica della soluzione trattata, che presenta un punto di carica nulla (PZC) prossimo a valori di pH di 4.2-4.5, indipendente dalla concentrazione di NaCl: per valori di pH superiori al PZC, la carica superficiale assume complessivamente un segno negativo crescente in valore assoluto con il pH, mentre per valori di pH inferiori al PZC il segno diventa positivo ed il valore aumenta con l'acidità della soluzione. All'aumentare del valore assoluto della carica, si ha un aumento dell'esclusione del co-ione che si traduce dal punto di vista macroscopico in un aumento della reiezione; l'effetto macroscopico di questi fenomeni è rappresentato da un aumento della reiezione del sale, rispetto al valore minimo corrispondente al PZC.

Il ruolo della concentrazione e del pH per soluzioni acquose contenenti elettroliti asimmetrici è analizzato nella Figura 7 e Figura 8: in Figura 7a) si riportano dati di reiezione effettiva del CaCl<sub>2</sub> nel campo di concentrazione 1–200 mol m<sup>-3</sup> a pH =3.5, mentre in Figura 7b) si riportano dati di reiezione per lo stesso sale ottenuti nel caso di pH = 5.8.

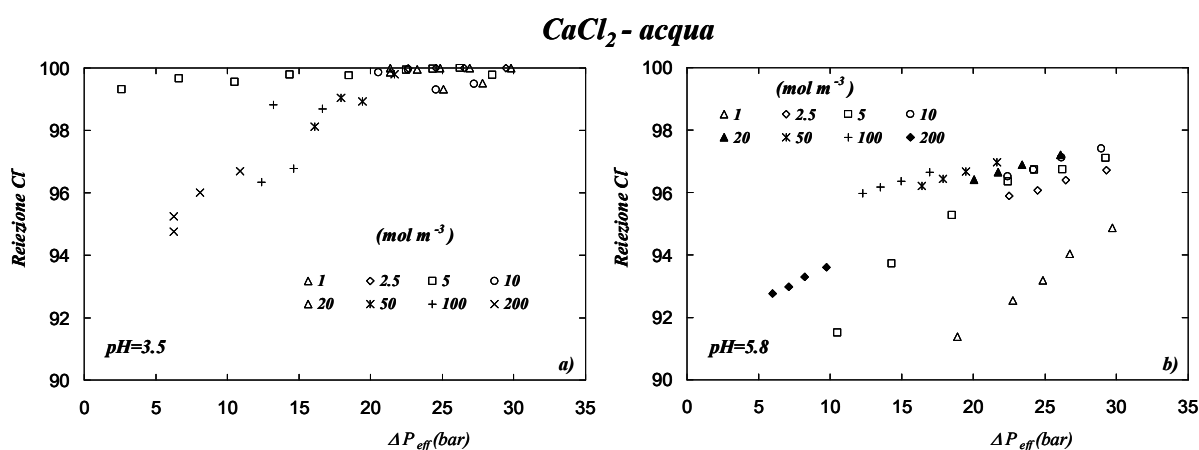


Figura 7: NF di soluzioni CaCl<sub>2</sub> – acqua con membrane CSM NE70. (a) Reiezione effettiva al variare della pressione applicata a pH=3.5 a 30°C; (b) a pH=5.8 a 30°C.

In Figura 8 si riportano dati di reiezione effettiva del Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nel campo di

concentrazione 1–100 mol m<sup>-3</sup> ottenuti per gli stessi valori di pH.

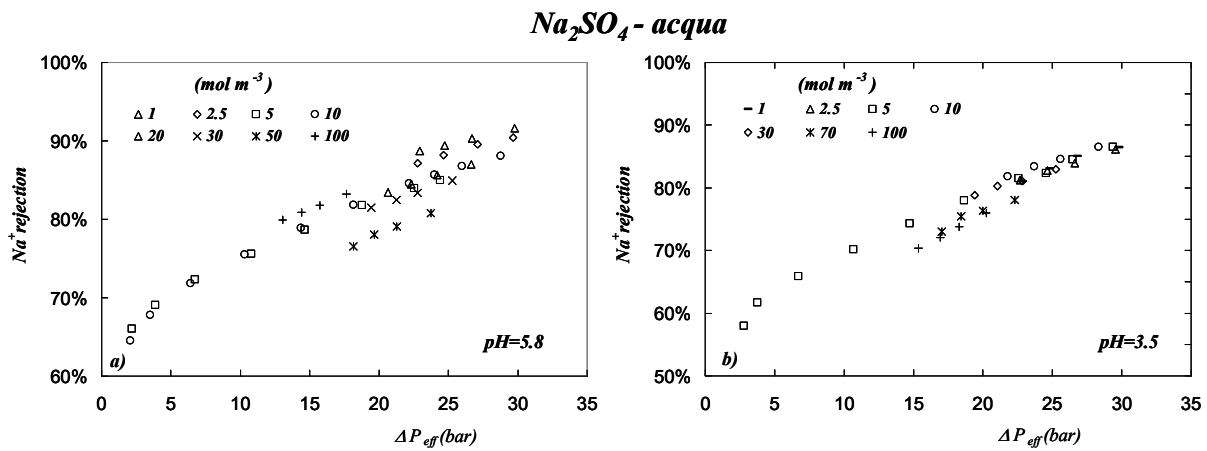


Figura 8: NF di soluzioni Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – acqua con membrane CSM NE70. (a) Reiezione effettiva al variare della pressione applicata a pH=5.8 a 30°C; (b) a pH=3.5 a 30°C.

Questi risultati mettono chiaramente in evidenza l’effetto del tipo di elettrolita sulle prestazioni di separazione delle membrane poliammidiche. A basse concentrazioni, la reiezione del CaCl<sub>2</sub> aumenta con la concentrazione del sale e raggiunge un valore massimo per concentrazioni nell’intervallo di 50–100 mol m<sup>-3</sup>; ad alte concentrazioni invece la reiezione assume il tipico andamento decrescente analogo al caso di soluzioni; inoltre la reiezione aumenta all’aumentare dell’acidità della soluzione alimentata (Figura 7a)).

Per quanto riguarda il caso di soluzioni di Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, a pH=5.8 si osserva una diminuzione della reiezione con la concentrazione del sale fino a raggiungere un valore minimo per valori di concentrazione intorno a 50 mol m<sup>-3</sup>; si riscontra inoltre una diminuzione della reiezione all’aumentare dell’acidità della soluzione (Figura 8b)).

Questi risultati mettono chiaramente in evidenza che sussiste una interazione tra la membrana e gli ioni multivalenti diversa da quella ipotizzata per elettroliti simmetrici e monovalenti, quali NaCl. In particolare, gli effetti di “site-binding” del contro-ione risultano amplificati dalla doppia valenza degli ioni presenti. L’effetto dello ione Ca<sup>2+</sup> è quello di schermare la carica propria di membrana (negativa), riducendone il valore negativo fino a causare una variazione di segno nella carica totale all’aumentare della forza ionica della soluzione, come dimostrato contemporaneamente da misure elettrocinetiche<sup>29</sup> e da tecniche di modellazione<sup>25</sup>. L’effetto dello ione SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> sembra

essere analogo al quello dello ione calcio nel caso di carica propria di membrana positiva.

Queste osservazioni qualitative sugli andamenti di reiezione sono confermati anche dai trend ottenuti per la carica di membrana dall'elaborazione dei dati sperimentali con modelli di partizione e trasporto, quali ad esempio il DSP&DE (Donnan Steric Pore & Dielectric Exclusion) <sup>2,24,28</sup>. I risultati sono riportati in forma grafica per il caso di NaCl, CaCl<sub>2</sub> e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> rispettivamente nella Figura 9 e Figura 10.

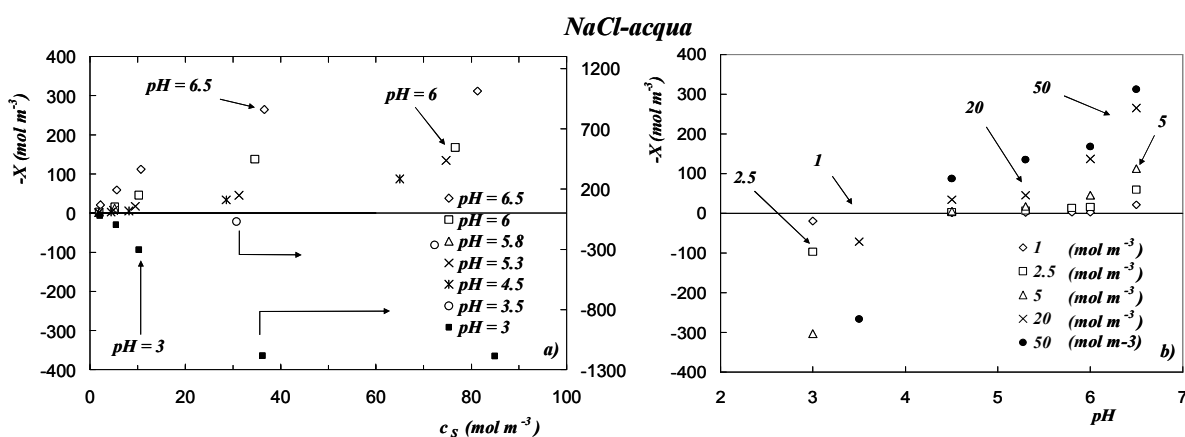


Figura 9 NF di soluzioni acquose contenenti NaCl con membrane CSM a 25°C in funzione della concentrazione (a) e del pH (b) della soluzione. I valori di carica sono stati ottenuti con il modello DSP&DE. [ $r_p = 0.53$  nm,  $\delta = 15$   $\mu\text{m}$ , pori a fessura]

In Figura 9 sono riportati i risultati ottenuti con soluzioni acquose contenenti cloruro di sodio: la Figura 9a) contiene i valori carica vs la concentrazione di sale presente all'interfaccia alimentazione/membrana, per i diversi valori di pH analizzati sperimentalmente; nella Figura 9b) sono riportati i dati di carica in funzione del pH. Il valore assoluto della carica di membrana aumenta all'aumentare della concentrazione di sale nella corrente in alimentazione e diminuisce man mano che aumenta l'acidità della corrente alimentata; inoltre si osserva un cambio di segno della carica per valori di pH vicino al 4-4,5, che corrisponde all'incirca al punto di carica nulla ottenuto da Hagemeyer e Gimbel <sup>9</sup> attraverso misure di streaming potenzial su membrane in poliammide, utilizzando soluzioni acquose di KCl. Va sottolineato tuttavia, che le cariche sono ottenute come parametri di fitting e quindi non vanno considerate come valori assoluti bensì come valori che dipendono dal modello utilizzato, e quindi indirettamente anche dai valori fittati per tutti gli altri parametri aggiustabili; nonostante ciò, questi dati si

possono usare per ottenere informazioni sul trend generale e sull'andamento qualitativo della carica di membrana, dal momento che è necessario conoscere con certezza solo i valori relativi di  $X$ .

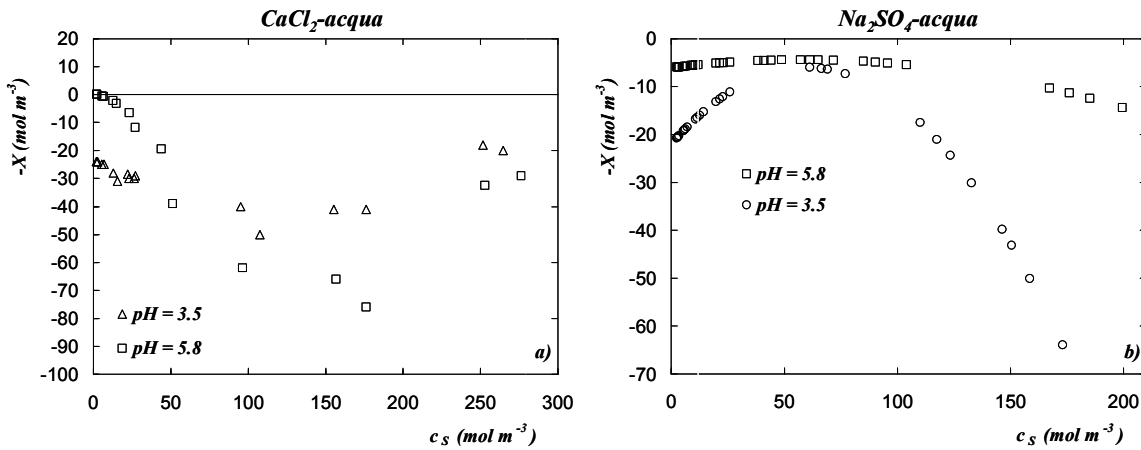


Figura 10 NF di soluzioni acquose contenenti  $\text{CaCl}_2$  (a) e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (b) con membrane CSM a  $30^\circ\text{C}$  e  $25^\circ\text{C}$  rispettivamente in funzione della concentrazione. I valori di carica sono stati ottenuti con il modello DSP&DE. [ $r_p = 0.53$  nm,  $\delta = 15$   $\mu\text{m}$ , pori a fessura]

Nel caso di soluzioni  $\text{CaCl}_2\text{-acqua}$  (Figura 10a)) si osserva che la carica di membrana non mostra un andamento monotono in funzione della concentrazione di sale: infatti, a basse concentrazioni di  $\text{CaCl}_2$  la carica di membrana aumenta man mano che la concentrazione cresce e decresce fino a raggiungere valori negativi in corrispondenza di elevate concentrazioni; lo stesso andamento è osservabile per ogni valore di pH analizzato sperimentalmente, anche se l'intervallo di valori assunti dalla carica a  $\text{pH}=3.5$  è decisamente inferiore rispetto a quello a 5.8. I valori massimi di carica sono localizzati in corrispondenza di concentrazioni comprese fra 100 e 150  $\text{mol m}^{-3}$  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. Vale la pena sottolineare che analoghi risultati si sono osservati anche nel caso delle membrane Desal DK<sup>2,3,28</sup>, sebbene il confronto tra le cariche relative alle due membrane possa essere effettuato solo in termini qualitativi in quanto le elaborazioni sono state realizzate con due differenti versioni del modello DSP&DE: nel caso delle membrane Desal DK si è fatto riferimento a relazioni per i fattori di ostacolo  $K_{ic}$  e  $K_{id}$  valide nel caso di pori cilindrici come riportato in [2] mentre per quanto riguarda le CSM si sono introdotte nel modello le relazioni valide per pori a forma di fessura. Inoltre anche i valori di  $r_p$  e  $\delta$  ottenuti

dall'analisi statistica dei dati di reiezione di NaCl non sono del tutto confrontabili tra loro per due motivi: in primis perché, come appena menzionato, fanno riferimento a due versioni del modello differenti a causa delle diverse espressioni dei fattori di ostacolo, in secondo luogo perché nel caso delle membrane Desal la versione del modello semplificato utilizzata per il calcolo dei parametri presentava delle imprecisioni che sono state rimosse prima di passare all'applicazione su membrane CSM. Per quanto riguarda le membrane DK è stata effettuata una verifica relativa alla attendibilità degli andamenti qualitativi ottenuti per  $X$  con il modello revisionato e si è accertato il corretto andamento della carica di membrana.

In maniera analoga si osserva un andamento non monotono per la carica di membrana anche nel caso di soluzioni acquose di solfato di sodio (Figura 10b)); in questo caso però si ha un decremento della carica con la concentrazione fino a giungere ad un valore di minimo seguito da un ulteriore aumento in valore assoluto della carica. L'andamento sperimentale osservato può essere facilmente compreso se si pensa che in questo caso lo ione divalente è l'anione: le interazioni elettrostatiche tra i siti dotati di carica positiva presenti sulla superficie della membrana e l' $\text{SO}_4^{2-}$  sono tali da provocare una decremento della carica totale di membrana. Alle più alte concentrazioni prevale l'adsorbimento superficiale dello ione sodio che provoca un aumento della carica. Inoltre si osserva un incremento di  $X$  al diminuire del pH.

#### *III.4.1.4 Applicazione del modello di trasporto al caso di miscele multicomponente*

Di seguito verranno riportati i risultati ottenuti dall'elaborazione delle misure sperimentali di reiezione disponibili per soluzioni acquose contenenti una miscela di NaCl + CaCl<sub>2</sub> a diverse composizioni ma a fissato valore di equivalenti totali, posto pari a 20 mol m<sup>-3</sup>.

Le elaborazioni sono state effettuate attraverso il fitting del valore della carica di membrana che meglio permette di prevedere la reiezione; l'analisi è stata fatta sotto l'ipotesi di polarizzazione della concentrazione trascurabile. Questa ipotesi che si può ritenere valida se si pensa che si ha a che fare, in questo caso, con soluzioni non molto concentrate: ad ogni modo, così facendo, le imprecisioni dovute a tale approssimazione ricadono nel valore di carica che si ottiene.

$c_s$ ( $mol\ m^{-3}$ )		$-X$ ( $mol\ m^{-3}$ )	$c_{Eq,tot}$	$c_{Eq,NaCl}$
$NaCl$	$CaCl_2$			
15,4	2,55	5	20,5	15,4
9,36	4,6	1,5	18,55	9,36
4,9	7,21	2,5	19,31	4,90
1,91	8,64	-1	19,20	1,91

Tabella 3 Concentrazioni di NaCl e CaCl<sub>2</sub> componenti le miscele in esame. La colonna  $-X$  contiene i valori di carica ottenuti dall'elaborazione dei dati di reiezione con il modello DSP&DE.

In Tabella 3 sono riportati i valori delle concentrazione di ciascun sale componente la miscela e il corrispondente valore di carica che permette di determinare nel modo migliore la reiezione di ciascun ione.

In Figura 11 è riportato il confronto tra gli andamenti sperimentali di reiezione ottenuti a pH = 5.8 (simboli) e le previsioni ottenute con il modello DSP&DE (linee). I valori dei parametri sono riportati nella didascalia della figura; come si può vedere solo il valore della carica è stato cambiato di volta in volta, poiché questo è l'unico parametro del modello che è stato considerato variabile con la concentrazione degli ioni in soluzione.

In tutti e quattro i casi analizzati gli andamenti qualitativi della reiezione, sperimentale e prevista con il modello, sono in accordo: la reiezione del calcio è maggiore di quella del cloruro. La reiezione del sodio è caratterizzata ogni volta dal valore più basso come si sarebbe dovuto prevedere in seguito alla presenza di un altro catione divalente in soluzione. Nei casi a) e c) riportati in figura, per i quali sono disponibili solo misure in condizioni asintotiche, la reiezione viene un po' sovrastimata, specie per quanto riguarda gli ioni monovalenti. Negli altri due casi (b e d), la reiezione di tutti e tre gli ioni viene prevista correttamente, e soprattutto la previsione di reiezione negativa per il catione monovalente è ottima. Ciò permette di affermare con sicurezza che i fenomeni coinvolti nella ripartizione interfacciale e nel trasporto dei singoli ioni all'interno della membrana sono adeguatamente interpretati dal modello DSP&DE; inoltre, si ha una ulteriore conferma della generalità del modello e della facilità con cui esso può essere esteso al caso multicomponente.

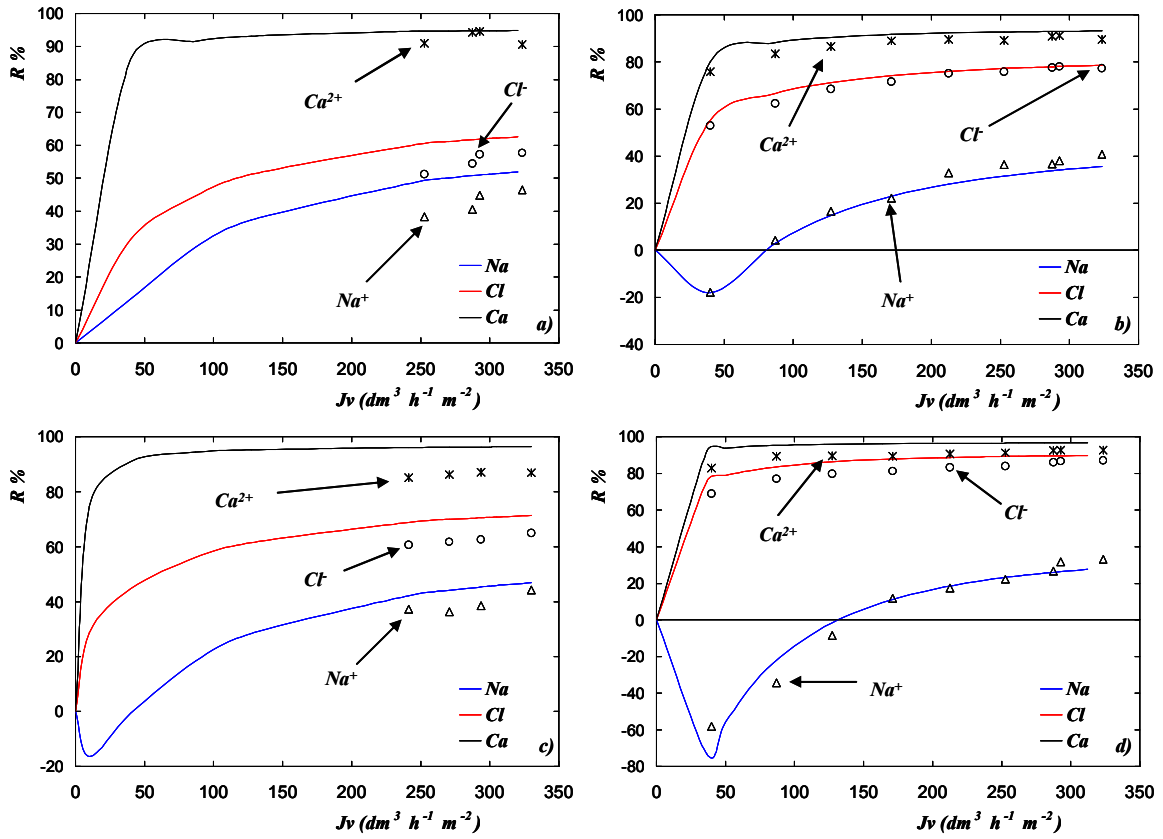


Figura 11: Membrana CSM. Reiezione di una miscela di NaCl e  $\text{CaCl}_2$  a  $\text{pH} = 5.8$  per diversi valori della concentrazione di ciascun ione: NaCl –  $\text{CaCl}_2$  (a) 15 – 2.5,  $X = -5 \text{ mol m}^{-3}$ ; (b) 5 – 7.5,  $X = -2.5 \text{ mol m}^{-3}$ ; (c) 10 – 5,  $X = -1.5 \text{ mol m}^{-3}$ ; (d) 2 – 9,  $X = 1 \text{ mol m}^{-3}$ . I simboli rappresentano i dati sperimentali e le linee le previsioni ottenute con il modello DSP&DE. Parametri di membrana: pori a forma di slit,  $r_p = 0.53 \text{ nm}$ ,  $\delta = 15 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $\epsilon_{rm} = 3$ ,  $\epsilon_{rp} = \epsilon_{rs} = 80$ .

Per concludere si deve aggiungere che in questo caso l'ipotesi di trascurare la polarizzazione di concentrazione non ha comportato grandi errori nella previsione della reiezione ed è risultata adeguata. Va ad ogni modo sottolineato che, nel caso in cui la polarizzazione di concentrazione non fosse trascurabile, al set di equazioni componenti il DSP&DE vanno aggiunte una serie di ulteriori equazioni che permettano di risolvere simultaneamente il problema del trasporto e partizione e quello relativo alla polarizzazione.

### III.4.2 Studio dei fenomeni di trasporto all'interno dei pori

Come già messo in evidenza nella

Figura 4 il modello di trasporto e partizione permette di studiare ed analizzare il profilo di concentrazione e del potenziale elettrico all'interno della membrana una volta fissati i valori dei parametri aggiustabili. Per chiudere il capitolo relativo all'utilizzo del modello DSP&DE verrà riportata di seguito una semplice applicazione a dati di reiezione per miscele contenenti NaCl e CaCl<sub>2</sub> disponibili per la membrana DK. Lo scopo di questo paragrafo è quello di mettere in evidenza la versatilità del modello e soprattutto la differenza sostanziale tra la tipologia di approccio utilizzata per sviluppare il suddetto modello ed applicazioni analoghe che fanno leva sulla termodinamica irreversibile.

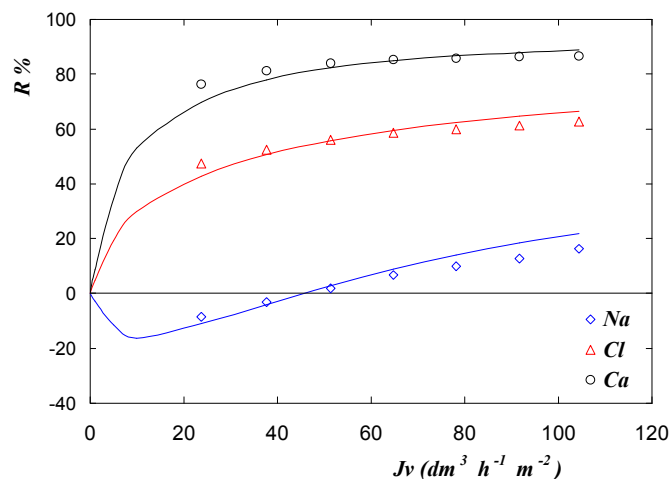


Figura 12 Membrana DK99. Reiezione di una miscela equimolare di NaCl e CaCl<sub>2</sub> ( $7.5 \text{ mol m}^{-3} + 7.5 \text{ mol m}^{-3}$ ). I simboli rappresentano i dati sperimentali e le linee le previsioni ottenute con il modello DSP&DE. Parametri di membrana: pori a forma di slit,  $r_p = 0.53 \text{ nm}$ ,  $\delta = 20 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $\varepsilon_{rm} = 3$ ,  $\varepsilon_{rp} = \varepsilon_{rs} = 80$ ,  $X = -3.825 \text{ mol m}^{-3}$ .  
In

Figura 12 è riportata la reiezione in funzione del flusso di una miscela contenete  $7.5 \text{ mol m}^{-3}$  di NaCl e  $7.5 \text{ mol m}^{-3}$  di CaCl<sub>2</sub> ottenuta con la membrana DK99. I simboli rappresentano i dati sperimentali mentre le linee continue gli andamenti ottenuti con il modello. I parametri aggiustabili sono riportati in figura. Come si vede il modello



è in grado di interpretare perfettamente gli andamenti sperimentali di reiezioni in funzione del flusso di volume  $J_V$ .

La Figura 13 riporta i contributi, espressi in percentuale, al trasporto di ciascuna ione all'interno del poro per due diversi valori di flusso di volume, rispettivamente 2 e  $200 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ .

Come è possibile evincere dalla Figura 13 a), per lo ione cloruro il termine che domina il trasporto è quello diffusivo, sia a valori elevati del flusso di volume che a valori più bassi. Anche nel caso di  $\text{Ca}^{2+}$  (Figura 13 b)) il contributo dominante è la diffusione, ma in questo caso è rilevante anche il contributo convettivo a ridosso dell'imbocco dello ione in membrana quando il  $J_V$  è pari a  $200 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ . Questo andamento è indicativo di un elevato gradiente di concentrazione dello ione lungo la coordinata  $x$  del poro. Nel caso del sodio (c), invece, i meccanismi che dominano sono rispettivamente il termine convettivo, ad elevati valori di flusso, e l'effetto del campo elettrico a più bassi valori di  $J_V$ . Questo andamento è facilmente spiegabile se si analizzano attentamente i valori dei parametri del modello: infatti una carica di membrana negativa come in questo caso genera un campo elettrico all'interno della membrana che favorisce il passaggio dei cationi e frena quello degli anioni. Agevola inoltre l'ingresso degli ioni caricati positivamente ed ostacola quella del cloro per effetto dell'esclusione di Donnan; ora, poichè sia la convezione che la migrazione sotto campo elettrico sono direttamente proporzionali alla concentrazione dello ione lungo la coordinata del poro, è chiaro come questi meccanismi favoriscano il passaggio del sodio mentre siano meno rilevanti nel caso degli altri due ioni. Infatti la concentrazione dell' $\text{Ca}^{2+}$  in membrana sarà inferiore rispetto a quella dell' $\text{Na}^+$  in virtù delle sue maggiori dimensioni e della doppia valenza che favoriscono una maggiore ripartizione interfacciale.

Questa analisi permette quindi anche di interpretare la reiezione negativa del sodio osservata sperimentalmente per bassi valori di flusso, condizione in cui la migrazione sotto campo elettrico è il fenomeno di trasporto dominante.

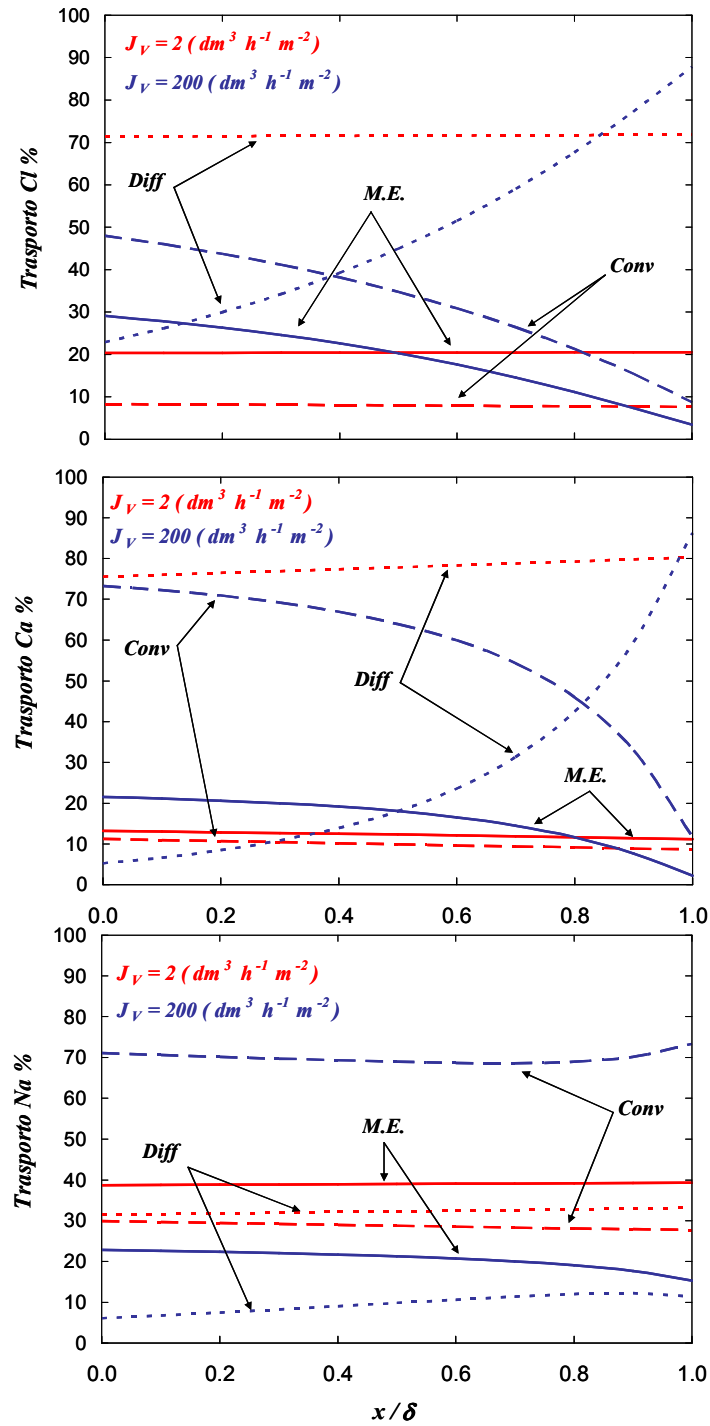


Figura 13 Fenomeni di trasporto in membrana: convezione (- · -), diffusione (· · ·), migrazione elettrica (—) per due distinti valori di flusso di volume  $J_V$ . I contributi al trasporto sono riportati in %. a)  $\text{Cl}^-$ ; b)  $\text{Ca}^{2+}$ ; c)  $\text{Na}^+$ .

### III.5 CONCLUSIONI

Nel presente capitolo, è stata presentata una soluzione rivista e generalizzata del modello DSP&DE, che deriva da un approccio alternativo all'equazione di trasporto di Nernst-Planck per l'espressione del gradiente di potenziale,  $\Delta\psi$ . Questa razionalizzazione ha permesso di ottenere, nel caso di soluzioni contenenti elettroliti singoli, una soluzione analitica implicita dell'equazione di Nernst-Planck che fornisce al modello DSP&DE la possibilità di risolvere un sistema di equazioni algebriche, di notevole interesse per scopi predittivi, per l'ottimizzazione di processo e qualora si intraprendano degli studi di fattibilità.

Inoltre è stato presentato un algoritmo di soluzione numerica del problema particolarmente conveniente per facilitare la soluzione del sistema di equazioni differenziali con metodi Runge-Kutta, di particolare interesse per i sistemi multicomponenti; nel fare ciò il sistema generale di  $4n+3$  equazioni costituenti il modello è stato rielaborato e suddiviso in tre sotto sistemi di più semplice soluzione. Per ciascuno di questi sotto sistemi sono state analizzate le proprietà e le caratteristiche principali al fine di giungere a definire delle relazioni tra le grandezze di input e le incognite del problema; il risultato di questo studio ha condotto alla definizione di alcuni intervalli di variabilità per le grandezze di tearing del problema che posso garantire la convergenza dell'algoritmo risolutivo.

In particolare, l'applicazione del II principio della termodinamica al sistema in esame ha permesso, non solo di vincolare le grandezze caratteristiche del problema, ma ci ha condotti alla dimostrazione teorica della reiezione asintotica come riportato nella (III.50).

Successivamente è stato riportato un breve accenno alle versioni semplificate del modello con riferimento al loro campo di applicabilità ed infine si è passati all'applicazione del modello; questa parte ci ha permesso di ottenere importanti informazioni relative alla carica di membrana per la membrana CSM NE70. Dall'elaborazione dei dati sperimentali di reiezione è stato possibile ottenere risultati interessanti per  $X$ , nel caso di soluzioni elettrolitiche contenenti di volta in volta NaCl, CaCl<sub>2</sub> o Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

I risultati ottenuti mostrano trend analoghi a quelli ottenuti per membrane Desal

DK in tutti i casi analizzati il che fa presupporre che il fenomeno di formazione della carica sia notevolmente influenzato dalla tipologia del materiale che costituisce la barriera selettiva. Nel caso di soluzioni contenenti NaCl si riscontra un aumento della carica di membrana all'aumentare della forza ionica in soluzione ed è osservato una variazione nel segno di  $X$  al variare del pH che mette in evidenza il comportamento anfotero della membrana.

Differenti sono stati i risultati ottenuti nel caso di sali asimmetrici; ciò che salta maggiormente agli occhi è la presenza di un estremo per la carica al variare della concentrazione. Questo risultato può essere facilmente correlato alla tipologia di interazioni tra i siti attivi della membrana e gli ioni divalenti in soluzione ed alla intensità di queste interazioni. Oltretutto risulta essere molto importante anche il segno dello ione divalente: infatti nel caso di catione divalente la carica mostra un massimo con la concentrazione mentre nel caso di anione divalente il trend è tale per cui  $X$  presenta un minimo con la quantità di sale in soluzione.

Successivamente è stata testata la capacità del modello, nella sua versione differenziale, di interpretare e fittare i dati di reiezione nel caso di miscele contenenti tre ioni. I risultati sono stati molto soddisfacenti ed hanno messo in evidenza una volta di più la generalità del modello DSP&DE e la facilità con cui può essere esteso al caso di miscele multicomponenti.

Infine il modello è stato utilizzato per mettere in evidenza la sua capacità di interpretare i risultati sperimentali in funzione dei differenti contributi al trasporto presi in considerazione nell'equazione di Nerst-Planck.

### APPENDICE III.A

In questa sezione verrà dimostrata la validità della relazione (III.43) e come essa rappresenti un vincolo per il profilo di concentrazione degli ioni in membrana dall'applicazione del quale viene garantita la convergenza dell'algoritmo numerico risolutivo del sistema di equazioni costituenti il sistema.

Consideriamo un generico volumetto di membrana lungo la direzione della coordinata  $x$ , compreso tra  $x$  e  $x+dx$  (come riportato nella figura seguente) vincolato alle condizioni di isothermicità e sotto l'effetto di un fissato gradiente di pressione:

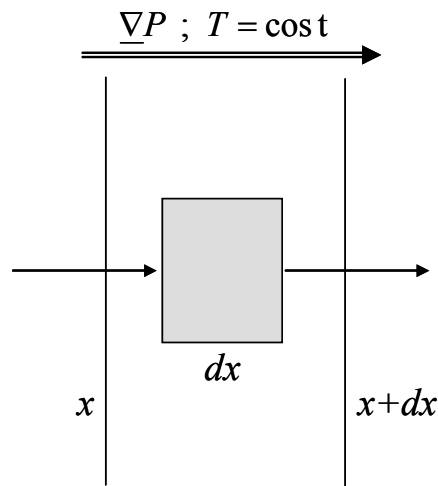


Fig. 1 Elemento infinitesimo di membrana isotermo e sotto l'effetto di un fissato gradiente di pressione.

Applichiamo al volume in esame il I ed il II principio della termodinamica:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{(III.A 1)} \quad \frac{dU}{dt} = \dot{H}_x - \dot{H}_{x+dx} + \dot{Q} - p \frac{dV}{dt} \\ \text{(III.A 2)} \quad \frac{dS}{dt} = \dot{S}_x - \dot{S}_{x+dx} + \frac{\dot{Q}}{T} + \dot{S}_g \end{array} \right.$$

Ora, poichè

$$\text{(III.A 3)} \quad dU = dH - \frac{d(pV)}{dt}$$

possiamo sostituire la (III.A 3) nella (III.A 1) che nell'ipotesi di condizioni stazionarie, poiché il sistema è vincolato alla condizione di gradiente di pressione costante, può essere riscritta nella seguente maniera:

$$(III.A 4) \quad \dot{Q} = \dot{H}_{x+dx} - \dot{H}_x$$

Sostituendo la (III.A 4) nell'espressione del II principio e accoppiando i diversi termini si ottiene:

$$(III.A 5) \quad \dot{G}_{x+dx} - \dot{G}_x + T\dot{S}_g = 0$$

o in maniera analoga:

$$(III.A 6) \quad \frac{d\dot{G}}{dx} \leq 0.$$

Per cui come risultato dell'applicazione del I e II principio della Termodinamica al nostro sistema vincolato ad essere isoterma e sotto l'effetto di un gradiente di pressione costante si ottiene che l'evoluzione spontanea del processo di nanofiltrazione è rappresentata dalle condizioni che portano ad una diminuzione dell'energia libera di Gibbs.

Dall'applicazione del bilancio di materia al medesimo volume in esame nell'ipotesi di condizioni stazionarie e in assenza di reazioni chimiche si ottiene:

$$(III.A 7) \quad \frac{d\dot{n}_i}{dx} = 0$$

Accoppiando questo risultato alla relazione (III.A 6) (espressa in termini di grandezza parziali molari) e ricordando che  $\overline{G}_i \equiv \mu_i$  si arriva a scrivere:

$$(III.A 8) \quad \dot{n}_w \frac{d\mu_w}{dx} + \dot{n}_s \frac{d\mu_s}{dx} \leq 0$$

Avendo indicato con il pedice  $w$  il solvente (acqua) e con  $s$  il generico soluto in soluzione. Fissando come stato di riferimento per il solvente quello di composto puro, liquidi alla pressione di 1 atm e per il soluto quello in miscela ideale alla concentrazione di riferimento di  $c = 1 \text{ mol/m}^3$  alla  $T$  del sistema e  $p = 1 \text{ atm}$  è possibile riscrivere la relazione (III.A 8) come segue:

$$(III.A 9) \quad \dot{V} \nabla P + \dot{n}_s RT \nabla \ln a_s \leq 0 \quad \text{in cui } \dot{V} = \sum_i \dot{n}_i \overline{V}_i.$$

In considerazione della natura porosa della membrana, il flusso può essere considerato soggetto alla legge di Hagen-Poiseuille e sotto l'ipotesi di gradiente di pressione costante lungo i pori della membrana si ottiene:

$$(III.A 10) \quad \dot{V} \nabla P = J_V A_l \nabla P \stackrel{H-P}{=} L_p A_l \nabla^2 P \equiv 0$$

A questo punto, facendo l'ipotesi di soluzione diluita possiamo confondere

l'attività del soluto con la sua concentrazione e la (III.A 9) si potrà esprimere come:

$$(III.A 11) \quad \frac{dc_s}{dx} \leq 0$$

Nel caso di singolo elettrolita forte la (III.A 11) risulta valida anche ciascun ione in soluzione, in virtù della condizione di elettroneutralità all'interno della membrana, che sotto l'ipotesi di carica uniformemente distribuita sull'intera membrana, vincola i gradienti di concentrazione dei singoli ioni ad avere lo stesso segno. Per cui il risultato a cui si giunge è riportato nella (III.A 12):

$$(III.A 12) \quad \frac{dc_s}{dx} = \frac{dc_1}{dx} = \frac{dc_2}{dx} \leq 0$$

in cui i pedici 1 e 2 si riferiscono rispettivamente al catione ed all'anione.

Dunque nel caso di sale singolo in soluzione, i gradienti di concentrazione dei singoli ioni in soluzione possono essere facilmente legati al gradiente del sale all'interno della membrana (che chiaramente rappresenta una sorta di sale "virtuale") e sulla base della condizione di elettroneutralità si ricava facilmente il vincolo espresso dalla (III.44).

NOTAZIONE

$0^-$	interfaccia alimentazione/membrana, lato alimentazione	
$0^+$	interfaccia alimentazione/membrana, lato membrana	
$\delta^-$	interfaccia membrana/permeato, lato membrana	
$\delta^+$	interfaccia membrana/permeato, lato permeato	
$c$	concentrazione molare	$\text{mol m}^{-3}$
$C_{eq}$	concentrazione di equivalenti	$\text{mol m}^{-3}$
$D_{eff}$	coefficiente di diffusione effettivo	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$D_{ip}$	diffusività ostcolata all'interno dei pori	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$D_{i\infty}$	diffusività di bulk a diluzione infinita	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$e$	carica elementare ( $=1.602 \cdot 10^{-19}$ )	C
$F$	costante di Faraday ( $=96485$ )	$\text{C mol}^{-1}$
$I$	$= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n z_i^2 c_i$ forza ionica	$\text{mol m}^{-3}$
$I_{el}$	densità di corrente elettrica	$\text{A m}^{-2}$
$j$	flusso molare del soluto	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
$J_V$	flusso di volume totale	$\text{m s}^{-1}$
$k_B$	costante di Boltzmann ( $=1.381 \cdot 10^{-23}$ )	$\text{J K}^{-1}$
$K_{ic}$	fattore di ostacolo alla convezione	(-)
$K_{id}$	fattore di ostacolo alla diffusione	(-)
$K_{eff}$	coefficiente di convezione effettivo	(-)
$K_{ieff}$	coefficiente di convezione effettivo	(-)
$k_L$	coefficiente di trasporto di materia	$\text{m s}^{-1}$
$L_p$	permeabilità idraulica della membrana	$\text{m s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$
$n$	numero di specie ioniche	
$N_A$	numero di Avogadro ( $= 6.023 \cdot 10^{23}$ )	$\text{mol}^{-1}$
$P$	pressione	Pa
$Pe$	numero di Peclet ostcolato	(-)
$r_i$	raggio di Stokes	m
$r_p$	raggio medio dei pori	m
$R_i$	= reiezione	(-)
$X$	densità di carica volumetrica	$\text{mol m}^{-3}$
$x$	coordinata assiale all'interno della membrana	m
$z$	valenza ionica	(-)

Lettere greche

$\gamma_i$	coefficiente di attività	
$\delta$	spessore effettivo della membrana, che tiene in conto della tortuosità e della porosità	m
$\Delta$	differenza	
$\Delta P$	differenza di pressione attraverso la membrana	Pa
$\Delta P_{eff}$	differenza di pressione effettiva	Pa
$\Delta W_{DE}$	energia di eccesso dovuta all'esclusione dielettrica	(-)
$\Delta W_{im}$	energia di eccesso dovuta alla forza immagine	(-)



$\Delta W_{\text{Born}}$	energia di eccesso dovuta alla partizione di Born	(-)
$\Delta \psi_D$	potenziale di Donnan	(-)
$\Gamma$	coefficiente di ripartizione interfacciale	(-)
$\epsilon_0$	permittività del vuoto ( $=8.854 \cdot 10^{-12}$ )	$\text{C}^2 \text{J}^{-1} \text{m}^{-1}$
$\epsilon_r$	costante dielettrica	(-)
$\epsilon_{rm}$	costante dielettrica della membrana	(-)
$\epsilon_{rp}$	costante dielettrica della soluzione all'interno dei pori	(-)
$\epsilon_{rs}$	costante dielettrica nel bulk della soluzione	(-)
$\kappa^{-1}$	lunghezza di Debye	m
$\lambda_i$	$= r_i / r_p$	(-)
$\phi_i$	coefficiente di partizione sterica	(-)
$\eta$	viscosità dinamica dell'acqua all'interno dei pori	Pa s
$\eta_0$	viscosità dinamica dell'acqua nella soluzione esterna	Pa s
$\psi$	potenziale elettrostatico adimensionale	(-)
$\Psi$	potenziale elettrostatico	V
$\pi$	pressione osmotica	Pa

*Apici e pedici*

$i$	ione o soluto neutro
0	interfaccia alimentazione/membrana
$\delta$	interfaccia membrana/permeato
<i>asym</i>	condizioni asintotiche
1	catione
2	anione
$S$	impedimento sterico
$D$	equilibrio di Donnan
$id$	non idealità della soluzione
$DE$	esclusione dielettrica
$im$	forza immagine
$Born$	partizione di Born

## BIBLIOGRAFIA

1. Vezzani, D. Aspetti termodinamici e di trasporto nella caratterizzazione di membrane da Nanofiltrazione, Tesi di dottorato, **XVI Ciclo**.
2. Bandini, S. Vezzani, D. *Chem. Eng. Sci.* **2003**, 58, 3303-3326.
3. Bandini, S. Bruni, L. *Transport phenomena in nanofiltration membranes*, submitted a *Comprehensive membrane science and engineering*, **2009**.
4. Déon, S. Dutournié, P. Bourseau, P. *A.I.Ch.E. Journal* **2007**, 53 (8), <http://europa.sim.ucm.es/compludoc/AA?a=Bourseau%2c+P&donde=otras&zfr=01952-1969>.
5. Palmeri, J. Sandeaux, J. Sandeaux, R. Lefebvre, X. David, R. Guizard, C. Amblard, P. Diaz, J.-F. Lamaze, B. *Desalination* **2002**, 147, 231-236
6. Lefebvre, X. Palmeri, J. Sandeaux, J. Sandeaux, R. David, P. Maleyre, B. Guizard, C. Amblard, P. Diaz, J.-F. Lamaze, B. *Sep. Purif. Technol.* **2003**, 32, 117-126
7. NanoFlux programme web sites: [www.frinnow.com](http://www.frinnow.com) / [www.iemm.univ-montp2.fr](http://www.iemm.univ-montp2.fr).
8. Geraldes, V. Brites Alves, A.M. *J. Membr. Sci* **2008**, 321, 172-181.
9. Hagemeyer, G. Gimbel, R. *Desalination* **1998**, 117, 247-256.
10. Bowen, W. R. Welfoot, J. Williams, P. M. *A.I.Ch.E Journal* **2002**, 48, 760-773
11. Bowen, W.R. Mukhtar, H. *J. Membr. Sci.* **1996**, 112, 263-274.
12. Bowen, W. R. Mohammad, A. W., Hilal, N. *J. Membr. Sci.* **1997**, 126, 91-105.
13. Bowen, W. R. Mohammad, A. W. *Chem. Eng. Res & Des., Institution of Chemical Engineers*, **1998**, 76A, 885-893
14. Schaep, J. Vandecasteele, C. Mohammad, A.W. Bowen, W.R. *Sep. Purif. Technol.* **2001**, 22-23, 169-179
15. Bowen, W.R. Welfoot, J.S. *Chem. Eng. Sci.* **2002**, 57, 1121-1137.
16. Bowen, W. R. Welfoot, J. S. *Chem. Eng. Sci.* **2002**, 57, 1393-1407.
17. Szymczyk, A. Fievet, P. *J. Membr. Sci.* **2005**, 252, 77-88.
18. Murrone, D. *Analisi e simulazione dei fenomeni di partizione e di trasporto nel processo di nanofiltrazione di soluzioni elettrolitiche*, Tesi di laurea A.A. **2006-2007**.
19. Ariza, M.J. Benavente, J. *J. Membr. Sci.* **2001**, 190, 119-132.
20. Takagi, R. Nakagaki, M. *J. Membr. Sci.* **1990**, 53, 19-35.
21. Takagi, R. Nakagaki, M. *J. Membr. Sci.* **1992**, 71, 189-200.
22. Tsuru, T. Nakao, S. Kimura, S. *J. Chem. Eng. Jpn* **1991**, 24, 511-517.
23. Takagi, R. Nakagaki, M. *Sep. Purif. Technol.* **2003**, 32, 65-71.
24. Bandini, S. *J. Membr. Sci.* **2005**, 264, 75-86.
25. Bruni, L. Bandini, S. *J. Membr. Sci.* **2008**, 308, 136-151.

26. Bandini, S. Bruni, L. On the mechanism of charge formation in nanofiltration membranes, in "Surface Electrical Phenomena in Membranes and Microchannels", Anthony Szymczyk (Ed), Transworld Research Network, **2008**, 1-30.
27. Bandini, S.; Mazzoni, C. *Desalination* **2005**, *184*, 327.
28. Mazzoni, C.; Bandini, S. *Sep. Purif. Technol.* **2006**, *52*, 232.
29. Teixeira, M. R. Rosa, M. J. Nystrom, M. *J. Membr. Sci.* **2005**, *265*, 160–166.
30. Afonso, M.D. de Pinho, M.N. *J. Membr. Sci.* **2000**, *179*, 137-154.
31. Camera-Roda G et al., *Int. J. Heat Mass Transfer.* **1994**, *37*, 2145–2153

---

# CAPITOLO IV

---

## **FENOMENI ELETTROSTATICI: LA CARICA DI MEMBRANA**

*Per correre miglior acque alza le vele  
omai la navicella del mio ingegno,  
che lascia dietro a sé mar sì crudele”*

## **IV.1 STATO DELL'ARTE: LA CARICA DI MEMBRANA**

### ***IV.1.1 Aspetti generali***

Le membrane da nanofiltrazione possono essere usate per rimuovere selettivamente ioni da soluzioni acquose elettrolitiche; l'efficienza della separazione nella nanofiltrazione è legata alle proprietà della membrana e i meccanismi di ripartizione che entrano in gioco sono diversi a seconda della natura della soluzione da trattare. Se la soluzione contiene soluti neutri l'effetto di separazione dominante è quello sterico, se invece contiene elettroliti entrano in gioco, oltre agli effetti sterici, interazioni di tipo elettrostatico fra la membrana e gli elettroliti in soluzione. Dal momento che queste membrane sono generalmente costituite da pori con dimensioni maggiori rispetto alle dimensioni degli ioni idrati, la separazione è dovuta principalmente alle interazioni tra gli ioni nella soluzione elettrolitica e la carica sulla superficie della membrana. A causa di queste interazioni, gli ioni possono essere ritenuti efficientemente, mentre il trasporto del solvente, privo di carica, (in genere acqua) non viene influenzato. Molto importante perciò in questo caso è la carica di membrana, che in parte è dovuta alla presenza di elettroliti nella soluzione con essa a contatto, ma che dipende anche dalla natura del materiale con cui la membrana è costituita e dalle interazioni delle specie ioniche con la superficie.

Nel caso di soluzioni elettrolitiche, è stato riconosciuto che la formazione della carica superficiale è tra i fattori che maggiormente caratterizzano le proprietà di separazione delle membrane da Nanofiltrazione (NF). Essa gioca un ruolo importante nei processi di trasporto ed influenza la sua selettività nella separazione di molecole caricate; infatti la carica di membrana interagisce elettrostaticamente con gli ioni ed influenza l'efficienza di separazione degli stessi attraverso la partizione degli elettroliti dalla soluzione esterna all'interno dei pori del materiale. In sostanza, la carica delle membrane da NF è indotta dalle caratteristiche acide delle soluzioni elettrolitiche poste in contatto con la membrana stessa, nonché dal tipo e dalla concentrazione delle specie ioniche.

### ***IV.1.2 Caratterizzazione delle membrane***

La caratterizzazione della membrana, utile per prevedere le potenzialità della separazione, può essere svolta con diversi metodi: si possono utilizzare misure sperimentali di reiezione oppure misure elettrocinetiche. Le misure di reiezione rivelano una forte dipendenza delle prestazioni della membrana dalla concentrazione di elettroliti e dal pH dell'alimentazione. Le misure elettrocinetiche di potenziale di corrente mettono in evidenza che la superficie della membrana assume una carica che dipende dal pH dell'alimentazione e dal tipo e concentrazione degli elettroliti presenti.

Negli ultimi anni molti ricercatori hanno focalizzato l'attenzione allo studio della carica di membrana e del relativo meccanismo di formazione. La comprensione dei fenomeni chimici ed elettrostatici che determinano la formazione della carica, e l'introduzione di quest'ultima nel modello di trasporto, consentirebbero di ottenere, regolando opportunamente le condizioni operative della soluzione in alimentazione, la carica ottimale per una data separazione. Per valutare la carica sono stati utilizzati due diversi approcci: un approccio indiretto, che si basa sulla elaborazione di dati sperimentali di reiezione, ed uno diretto, attraverso misure di potenziale di membrana, potenziale elettrocinetico e titolazione.

Il potenziale di membrana dà una caratterizzazione delle proprietà elettriche di una membrana sottoposta ad un certo gradiente di concentrazione. Viene misurato infatti un potenziale che nasce fra due celle contenenti soluzioni a diverse concentrazioni, separate da una membrana<sup>1,2,3</sup>; una membrana che assorbe ioni selettivamente subirà delle variazioni nella carica superficiale al cambiare della concentrazione all'interno dei pori e la ripartizione degli ioni all'interno della membrana varierà dal semplice equilibrio di Donnan. In questo modo l'adsorbimento selettivo di ioni è in grado di influenzare in maniera significativa il potenziale di membrana, e di conseguenza la carica ad esso legata. Le misure di potenziale di membrana sono molto importanti perché rispecchiano le proprietà elettriche all'interno dei pori della membrana, tuttavia è difficile utilizzare i valori stimati con questo metodo per la carica di membrana poiché il potenziale di membrana non nasce in seguito ad una differenza di pressione ma a causa di un fissato gradiente di concentrazione.

Le titolazioni permettono un'analisi del comportamento anfotero della membrana discriminando tra siti positivi e negativi presenti sulla superficie della membrana, misurando il numero totale di siti acidi e basici, ma non danno indicazioni sulla carica totale che contraddistingue la superficie della membrana.

Si ha infine un metodo di caratterizzazione basato su misure di potenziale elettrocinetico: è il metodo più largamente impiegato dagli studiosi, e questo è dovuto alla semplicità di interpretazione dei risultati ed alla sua efficacia sia per comprendere gli effetti della soluzione sulla carica di membrana, sia per quantificare la carica stessa. Il potenziale elettrocinetico o  $\zeta$ -potential è il potenziale misurato sul piano di taglio (shear plane).

Quando sono in contatto con un mezzo polare, le membrane da nanofiltrazione assumono una carica superficiale attraverso vari meccanismi. Questa carica influenza la distribuzione degli ioni all'interfaccia soluzione-membrana. A seguito di interazioni Coulombiane e ad interazioni chimico-fisiche di natura non elettrostatica si ha una riorganizzazione non casuale degli ioni a ridosso della superficie carica della membrana che porta alla formazione del doppio strato costituito da due strati distinti:

- uno "strato compatto" (*compact double layer*), prossimo alla superficie della membrana, nel quale sono presenti gli ioni adsorbiti disposti lungo il piano di Stern. Il piano di Stern è una superficie fittizia che passa per il centro degli ioni immobili ed ha una distanza dalla membrana pari al raggio dello ione idrato;
- uno "strato diffuso" (*diffuse layer*) in cui le specie ioniche sono solvate e distribuite in funzione delle interazioni elettrostatiche dovute agli ioni presenti sul piano di Stern. Qui gli ioni hanno una maggiore mobilità.

All'interno dello strato diffuso è posizionato il piano di taglio che è un piano immaginario che separa le cariche mobili da quelle più rigide perché legate elettrostaticamente al piano di Stern; la sua posizione è di difficile determinazione poiché è soggetta a spostamenti sotto l'azione delle forze esterne; tipicamente si assume in prossimità di una distanza dalla superficie pari alla lunghezza di Debye e quindi variabile anche con la concentrazione.

Nella Figura 1 è raffigurato uno schema del doppio strato elettrico ed una sua versione semplificata <sup>4</sup>.

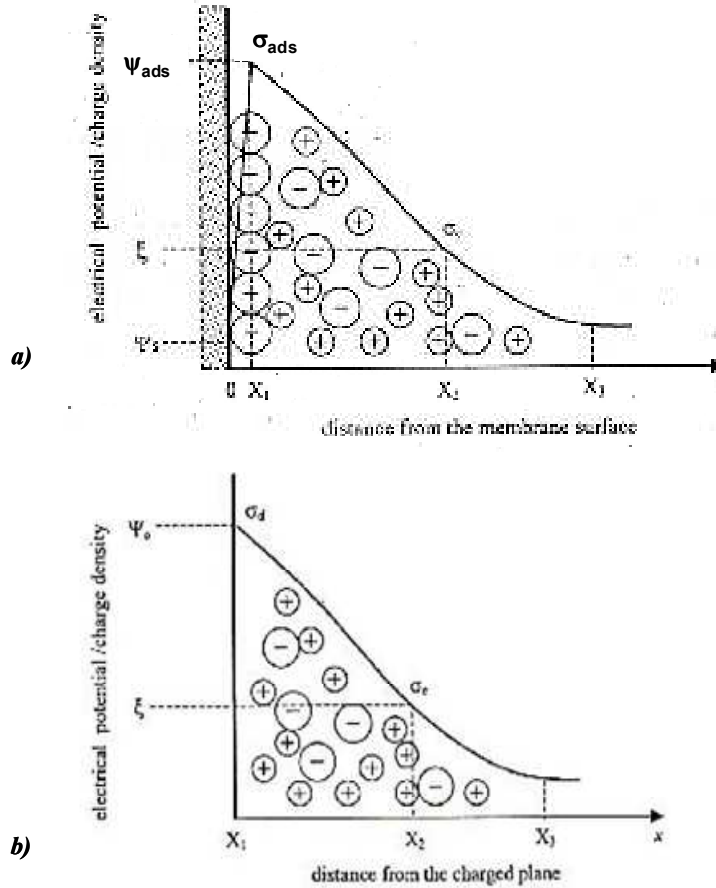


Figura 1 (a) Struttura del doppio strato elettrico ed andamento del potenziale in funzione della distanza dalla superficie carica; (b) Struttura "semplificata" del doppio strato elettrico ed andamento del potenziale in funzione della distanza dalla superficie carica

L'interfaccia soluzione-membrana, come si vede dalle Figura 1, risulta formata da:

- la superficie della membrana ( $x=0$ ) con il potenziale  $\psi_0$  e densità di carica propria  $\sigma_0$ .
- Il piano di Stern ( $0 < x < X_1$ ) con densità superficiale di carica  $\sigma_{ads}$  e potenziale elettrostatico  $\psi_{ads}$ .
- Lo strato diffuso ( $X_1 < x < X_3$ ) di cui fa parte la soluzione per la quale la distribuzione degli ioni è determinata dalla condizione di elettroneutralità, che



porta ad avere una densità di carica totale pari a  $\sigma_d$  e un potenziale elettrico (a  $x=X_1$ )  $\psi_d$ .

Poiché risulta difficile separare le proprietà elettriche della membrana da quelle dello strato compatto, la struttura di Figura 1(a) viene semplificata come mostrato in Figura 1(b) considerando la membrana coincidente col piano di Stern; questa unica superficie avrà un potenziale  $\Psi_0$  e una densità di carica superficiale  $\sigma_d$  che rappresenta la somma dei due contributi: densità di carica fissa di membrana ( $\sigma_s$ ) e densità di cariche adsorbite sul piano di Stern ( $\sigma_{ads}$ ). Si ottengono quindi sotto queste ipotesi le seguenti relazioni:

$$(IV.1) \quad \zeta = \psi_d$$

$$(IV.2) \quad \sigma_d = \sigma_0 + \sigma_{ads}$$

cioè la densità superficiale di carica totale è uguale alla somma della densità di carica dovuta all'adsorbimento e della densità superficiale di carica propria.

I valori di potenziale elettrocinetico vengono calcolati tramite misure di potenziale di corrente; quest'ultimo rappresenta il potenziale indotto quando una soluzione elettrolitica scorre tangenzialmente ad una superficie carica. Gli elettroliti presenti in soluzione, in vista della carica superficiale, si dispongono secondo la teoria del doppio strato elettrico; applicando una differenza di pressione, la soluzione scorre e le cariche che si trovano nel piano di taglio formano una corrente (*streaming current*) che genera appunto il potenziale di corrente. La relazione che lega il potenziale di corrente al potenziale elettrocinetico è la relazione di Helmholtz-Smoluchowsky<sup>5</sup>.

### ***IV.1.3 Osservazioni sperimentali***

È riconosciuto sperimentalmente che le membrane polimeriche, così come quelle inorganiche, mostrano prestazioni di separazione differenti a seconda del tipo di elettrolita con cui sono messe in contatto. Nel caso di soluzioni contenenti un unico sale simmetrico monovalente, come NaCl o KCl, in genere la reiezione diminuisce all'aumentare della concentrazione, a fissati valori di pH, ed inoltre passa attraverso un valore minimo all'aumentare del pH dell'alimentazione<sup>1-13</sup>. Nel caso di elettroliti non-

simmetrici, al contrario, gli andamenti osservati sono spesso invertiti <sup>7-9,11,14-19</sup>. Con  $MgCl_2$ , nonché con soluzioni di  $CaCl_2$ -acqua, la reiezione di membrane poliammidiche aumenta notevolmente con la concentrazione e diminuisce con l'aumento del pH in alimentazione; con membrane Desal 5-DK, Mazzoni et al. <sup>18, 19</sup> hanno ottenuto un valore massimo di reiezione all'aumentare della concentrazione di sale a pH costante.

D'altro canto, le misure elettrocinetiche di streaming potenzial <sup>20-24</sup> mettono chiaramente in evidenza che le interazioni fisico-chimiche degli ioni plurivalenti con la membrana sono più forti rispetto a quanto ottenuto con elettroliti monovalenti. Nel caso di soluzioni contenenti  $CaCl_2$ -acqua, appare evidente come il calcio interagisca con i siti ionizzati della membrana in maniera notevole, tanto che il potenziale zeta passa da valori negativi a positivi come la concentrazione aumenta e i punti di carica nulla dipendono dalla concentrazione di sale, come osservato da Teixeira et al. <sup>23</sup> con membrane in poliammide NFT50.

In linea generale, possiamo affermare che la maggior parte delle membrane da NF mostrano comportamento anfotero: valore e segno della carica di membrana sono il risultato macroscopico dell'adsorbimento degli ioni sulle pareti dei pori che sono dotati di una sorta di carica fissa correlata ai gruppi funzionali esistenti sulla membrana. Le cariche superficiali sono strettamente dipendenti dal pH, dalla concentrazione così come dal tipo di elettroliti presenti in soluzione <sup>4,25-30</sup>. Tali effetti vengono analizzati con particolare efficacia in Bandini et al. in <sup>12, 18, 19</sup>, in cui sono presentati i valori di carica di membrana volumetrica calcolati per membrane in poliammide Desal 5-DK ottenuti con soluzioni acquose contenenti NaCl o  $CaCl_2$  e riportati in [18,19].

In contatto con soluzioni di NaCl-acqua, la carica di membrana è data da una funzione crescente sia con il pH che con la concentrazione di elettroliti nella soluzione in alimentazione; ad alti valori di pH sono stati calcolati valori negativi, mentre il punto di carica nulla è stato ottenuto per valori del pH prossimi a 4.2, indipendentemente dalla concentrazione di sale <sup>12</sup>. Al contrario, a contatto con soluzioni acquose di cloruro di calcio, la carica mostra un comportamento unimodale (un solo punto di massimo) nell'intervallo di concentrazione analizzato <sup>18</sup>: a basse concentrazioni la carica di membrana risulta negativa, passa poi a valori positivi in conseguenza dell'aumento della concentrazione ed infine torna nuovamente a valori negativi a concentrazioni più

elevate. I punti di carica nulla in questo caso dipendono notevolmente dalla concentrazione di sale e dal pH dell'alimentazione.

La maggior parte degli autori sono in buon accordo riguardo all'interpretazione qualitativa di questi fenomeni; è opinione comune ritenere che l'adsorbimento del cloruro sulla membrana è prevalente rispetto all'assorbimento di sodio, in quanto gli anioni sono caratterizzati da raggi di idratazione inferiori rispetto ai cationi <sup>21-4,25-25</sup>. Tuttavia, il comportamento osservato con  $\text{CaCl}_2$  non può essere spiegato tenendo conto solo dell'adsorbimento del cloruro.

#### ***IV.1.4 Aspetti di modellazione***

Il problema relativo alla modellazione del meccanismo di formazione della carica di membrana è noto da molti anni; in vari modelli di partizione e trasporto, la carica volumetrica di membrana è assunta come parametro aggiustabile e viene calcolato esclusivamente dall'elaborazione dei dati di reiezione tramite le equazioni dello stesso modello <sup>3,14,15,5-37</sup>. Bowen et al. <sup>5-34</sup> considerano la carica come una funzione empirica crescente con la concentrazione degli elettroliti in alimentazione in base ad una isoterma tipo Freundlich, che è indipendente dal tipo di sale e non tiene in alcuna considerazione l'effetto del pH. In [15] gli autori hanno dimostrato che questo semplice ed interessante modello risulta utile nel caso di sali singoli così come in alcuni casi di miscele multicomponente per alcuni tipi di membrane, mentre non è adatto per essere utilizzato con membrane Desal DK nel caso di soluzioni di  $\text{CaCl}_2$ -acqua, ad esempio, per cui è stata ottenuta per la carica di membrana una funzione decrescente con la concentrazione di sale.

Il problema da risolvere è, perciò, la corretta comprensione del meccanismo di formazione della carica; alcuni autori hanno proposto di risolvere il problema attraverso il calcolo della carica superficiale di membrana in funzione della forza ionica in alimentazione e del pH, mediante l'elaborazione di dati di  $\zeta$ -potenzial, attraverso l'utilizzo di semplici fitting <sup>20-37</sup> o di modelli semi-empirici <sup>4</sup>. Altri autori <sup>3,25-27,38,38</sup> hanno sviluppato modelli chimico-fisici per descrivere il meccanismo responsabile della formazione, con riferimento a semplici casi specifici analizzati. La caratteristica comune riguarda l'utilizzo di reazioni chimiche di equilibrio in maniera tale da modellare la

dissociazione acido/base dei gruppi funzionali che caratterizzano la carica propria di membrana. Hall et al.<sup>38</sup> hanno sviluppato un modello matematico per descrivere la formazione della carica in membrane da osmosi inversa costituite di acetato di cellulosa supponendo che la dipendenza della carica dalla concentrazione dell'elettrolita fosse essenzialmente dovuta al site-binding dei cationi. Ariza & Benavente<sup>1</sup> hanno proposto di calcolare la carica superficiale della membrana attraverso l'elaborazione di dati di  $\zeta$ -potenzial sulla base di un modello che tenesse in conto sia della dissociazione dei siti costituenti i gruppi funzionali acido/base, nonché dell'adsorbimento specifico degli ioni (sia di tipo Langmuir che di tipo Freundlich), attraverso l'utilizzo di un modello che contiene, nel caso generale, sei parametri aggiustabili; gli autori hanno applicato il modello ad una membrana in polisulfone ed hanno ottenuto indicazioni relative ai parametri fondamentali della membrana, quali il numero dei siti in grado di adsorbire gli ioni e di quelli che possono dissociarsi, oltre ad informazioni relative all'energia di adsorbimento e alla costante di equilibrio acido.

Takagi et al.<sup>2,3,26</sup> hanno applicato il modello "advanced amphoteric" sia su membrane polimeriche che inorganiche, in casi in cui o il contributo correlato al pH<sup>2,25</sup> oppure all'adsorbimento degli elettroliti<sup>26</sup> potesse essere trascurato; il calcolo dei parametri è stato effettuato attraverso un fitting di dati relativi al potenziale di membrana. Nel caso in cui entrambi i fenomeni vengano presi in considerazione, il modello contiene un elevato numero di parametri aggiustabili<sup>33</sup>. In tutti i casi oggetto dell'indagine effettuata da parte di Takagi, i principali fenomeni identificati quali i maggiori responsabili della formazione della carica di membrana sono stati la dissociazione acido/base dei gruppi funzionali e l'adsorbimento del cloruro sui siti attivi.

Il problema cruciale di tutti i modelli può essere individuato nel fatto che essi considerano e classificato come generico adsorbimento tutti i tipi di interazioni chimico-fisica tra il materiale della membrana e gli ioni disciolti in soluzione. Il comportamento osservato con gli ioni calcio non può essere spiegato senza tener conto di fenomeni di adsorbimento competitivo e/o di effetti di screening della carica propria della membrana. Per rendere possibile ciò è stato sviluppato il modello "adsorption-amphoteric" (ADS-AMF)<sup>28-39</sup> in maniera tale da essere in grado di descrivere il

meccanismo responsabile della formazione della carica in membrane da nanofiltrazione di poliammide. Recentemente, è stata sviluppata una semplice versione del modello ADS-AMF per descrivere il meccanismo di formazione della carica in membrane da NF<sup>28-39</sup>. Nel modello la membrana viene schematizzata come un insieme di siti attivi di due specie: il gruppo di siti idrofobici e quello dei siti idrofilici, in grado di supportare le cariche derivanti da differenti meccanismi chimici e fisici. I principali fenomeni presi in considerazione nel determinare la carica volumetrica di membrana sono:

- i)* la dissociazione acido/base dei siti idrofilici;
- ii)* il site-binding dei contro-ioni sui siti idrofilici dissociati;
- iii)* l'adsorbimento competitivo degli ioni in soluzione sui gruppi funzionali idrofobici.

La struttura del modello è del tutto generale ed è in grado di mettere in evidenza quali sono i fenomeni rilevanti che intervengono nel determinare la carica di membrana; per questo motivo il modello permette di indagare il contributo di ciascun meccanismo considerato in funzione delle condizioni operative.

Tuttavia, nonostante le equazioni molto semplici ottenute per la carica di membrana, la soluzione delle equazioni di base ha sofferto di alcuni errori e approssimazioni. L'effetto delle reazioni di site-binding è stato in parte trascurato ed è stata data un'interpretazione poco corretta della carica propria che ha portato a delle equazioni generali errate per la carica totale. D'altro canto, tutti gli effetti dei potenziali presenti nel doppio strato elettrico a ridosso dell'interfaccia liquido/membrana sono stati inclusi nelle costanti di adsorbimento. Sebbene queste approssimazioni permettano di ottenere equazioni molto semplici contenenti pochi parametri aggiustabili, i risultati ottenuti non erano in grado di spiegare la notevole influenza del pH<sup>28</sup>. Successivamente l'approssimazione è stata in parte rimossa<sup>29</sup> in quanto è stato assunto un profilo di concentrazione ionica nell'EDL sulla base di una distribuzione di Boltzmann che contiene solo il contributo del potenziale elettrostatico sulla superficie della membrana.

Fermo restando ciò, l'applicazione del modello a membrane Desal DK-5 è stata in grado di mettere in evidenza, nel caso di soluzioni di NaCl-acqua, che l'adsorbimento degli elettroliti su siti idrofobici (che si verifica in base ad un meccanismo di tipo

Langmuir) è dominante rispetto all'effetto del site-binding dei contro-ioni sui siti idrofilici dissociati <sup>28</sup>. Inoltre, l'adsorbimento competitivo del cloruro sui siti idrofobici è dominante rispetto a quello del sodio, in particolar modo per elevati valori di pH in alimentazione <sup>29</sup>. Il modello non è tuttavia valido a basse concentrazioni di sale come pure per valori molto bassi di pH.

In seguito, la disponibilità di dati sperimentali con soluzioni di CaCl<sub>2</sub>-acqua <sup>18,19</sup>, e il loro confronto con i dati ottenuti con NaCl con le stesse membrane ha permesso di capire meglio le cause dei principali aspetti fisici del problema; per descrivere correttamente questi fenomeni è stata richiesta una revisione generale delle equazioni di base del modello ADS-AMF, insieme ad una descrizione più dettagliata dei fenomeni elettrici interfacciali.

La revisione generale è effettuata mediante l'applicazione di una semplice e rigorosa modellazione termodinamica che ha portato allo sviluppo di una struttura generale del modello che può essere applicato a qualsiasi miscela binaria acqua-sale come pure a qualsiasi tipo di membrana anfotera.

In questo capitolo verranno presentati gli aspetti chiave e le equazioni di base del modello ADS-AMF e verranno messe in evidenza le caratteristiche principali del modello correlate al suo intrinseco carattere generale. Verrà considerato soltanto il caso di soluzioni acquose contenenti un unico elettrolita binario; Il modello viene infine applicato al caso di membrane in poliammide (Desal DK) per il caso di soluzioni acquose contenenti NaCl o CaCl<sub>2</sub>, per i quali la carica di membrana mostra comportamenti molto differenti tra di loro con la concentrazione del sale ed il pH come messo in evidenza in [18,19]. Come verrà dimostrato, il modello è in grado di prevedere e spiegare il meccanismo responsabile della formazione della carica di membrana facendo riferimento agli stessi fenomeni fisico-chimici.

## IV.2 TEORIA: IL MODELLO ADSORPTION-AMPHOTERIC

Il modello “adsorption-amphoteric” (ADS-AMF model) è un modello teorico sviluppato per descrivere il meccanismo responsabile della formazione della carica in membrane polimeriche. Qui è riportata una revisione delle equazioni di base in cui i fondamenti della termodinamica dei fenomeni coinvolti sono descritti in maniera accurata, ed è messa in evidenza la validità generale delle equazioni. Il modello viene poi applicato ai casi di soluzioni di NaCl-acqua e CaCl<sub>2</sub>-acqua.

### *IV.2.1 Impostazione del problema:fenomeni di base*

Una membrana polimerica da NF tipicamente è costituita da un insieme di gruppi funzionali idrofobici (catene alchiliche o aromatiche) che si alternano a gruppi funzionali idrofilici ( $-\text{CONH}_2$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{SO}_3^-$ ,  $-\text{R}_3\text{N}^+$ , etc); le caratteristiche di acidità dei gruppi funzionali ovviamente sono differenti e il loro grado di dissociazione è fortemente dipendente dal pH; inoltre ulteriori trattamenti chimici con additivi diversi possono modificare le caratteristiche di acidità di base del materiale polimerico.

Quando una membrana da NF è immersa in una soluzione elettrolitica a un ben definito valore del pH, può insorgere sulla sua superficie una carica a causa di una simultanea dissociazione acido/base dei gruppi funzionali idrofilici. La contemporanea presenza di gruppi carichi negativamente e positivamente sulla superficie della membrana dà luogo a fenomeni di interazione elettrostatica tra la superficie e gli ioni disciolti. Questo fenomeno è noto come site-binding dei contro-ioni<sup>30-5</sup> e può essere classificato come una sorta di adsorbimento ionico sulla superficie della membrana principalmente legato a interazioni a lungo raggio. Le superfici ionizzate in genere tendono ad assorbire preferenzialmente contro-ioni e l'adsorbimento di ioni con un elevato numero di carica può causare perfino un'inversione di carica<sup>5,33</sup>.

D'altro canto, può accadere che a causa di interazioni non-elettrostatiche sulla superficie della membrana si verifichi l'adsorbimento di ioni, nonostante la presenza di repulsioni elettrostatiche<sup>5</sup>; alcuni autori hanno ampiamente individuato, quale adsorbimento preferenziale più probabile su superfici idrofobiche quello legato agli

anioni <sup>21,22</sup> rispetto ai cationi, in considerazione del minore raggio di idratazione dei primi rispetto ai secondi. Di conseguenza, oltre agli effetti di site-binding, devono essere presi in considerazione anche fenomeni di adsorbimento competitivo su superfici non polari (relative ai gruppi funzionali idrofobici della membrana) di ioni positivi e negativi. La carica superficiale di membrana complessiva è, quindi il risultato di differenti fenomeni, derivanti dalle interazioni chimiche e fisiche tra il materiale della membrana e l'elettrolita in soluzione.

Nel modello ADS-AMF la membrana viene schematizzata come un insieme di siti attivi. La parte attiva del polimero coinvolta nella formazione della carica è modellata come la somma di due diversi gruppi di siti: il gruppo di siti funzionali idrofobici, indicati con RH, e il gruppo di siti funzionali idrofilici, indicati con R<sub>1</sub>H. Una rappresentazione schematica è riportata in Figura 2, con riferimento al caso di soluzioni di NaCl in acqua in condizioni di pH acido: viene presa in considerazione una generica interfaccia membrana/liquido che può rappresentare l'interfaccia alimentazione/membrana o, in alternativa, la generica interfaccia tra la parete del poro e la fase liquida che scorre all'interno della membrana.

L'interfaccia è modellata come un doppio strato elettrico in cui si considera i protoni localizzati sulla superficie della membrana e  $\varphi_0$  rappresenta il corrispondente valore del potenziale elettrico. La Figura 2a) mostra schematicamente il caso in cui avvenga solo l'adsorbimento competitivo sui siti idrofobici;  $\varphi^{ADS}$  è il potenziale elettrico esistente al piano in cui il generico ione è adsorbito. La Figura 2b) è la raffigurazione schematica del caso in cui il site-binding dei contro-ioni sui siti idrofilici dissociati rappresenta il meccanismo prevalente e  $\varphi^{SB}$  è il potenziale elettrico esistente al piano in cui il generico ione è situato in conseguenza del legame. La Figura 2c), infine, rappresenta schematicamente il caso in cui il site-binding e l'adsorbimento competitivo siano verificati contemporaneamente nel doppio strato elettrico; per semplicità, i piani in cui gli ioni si trovano come "adsorbiti" sono considerati coincidenti,  $\psi$  rappresenta il corrispondente valore del potenziale elettrico. La carica volumetrica della membrana ( $X$ )



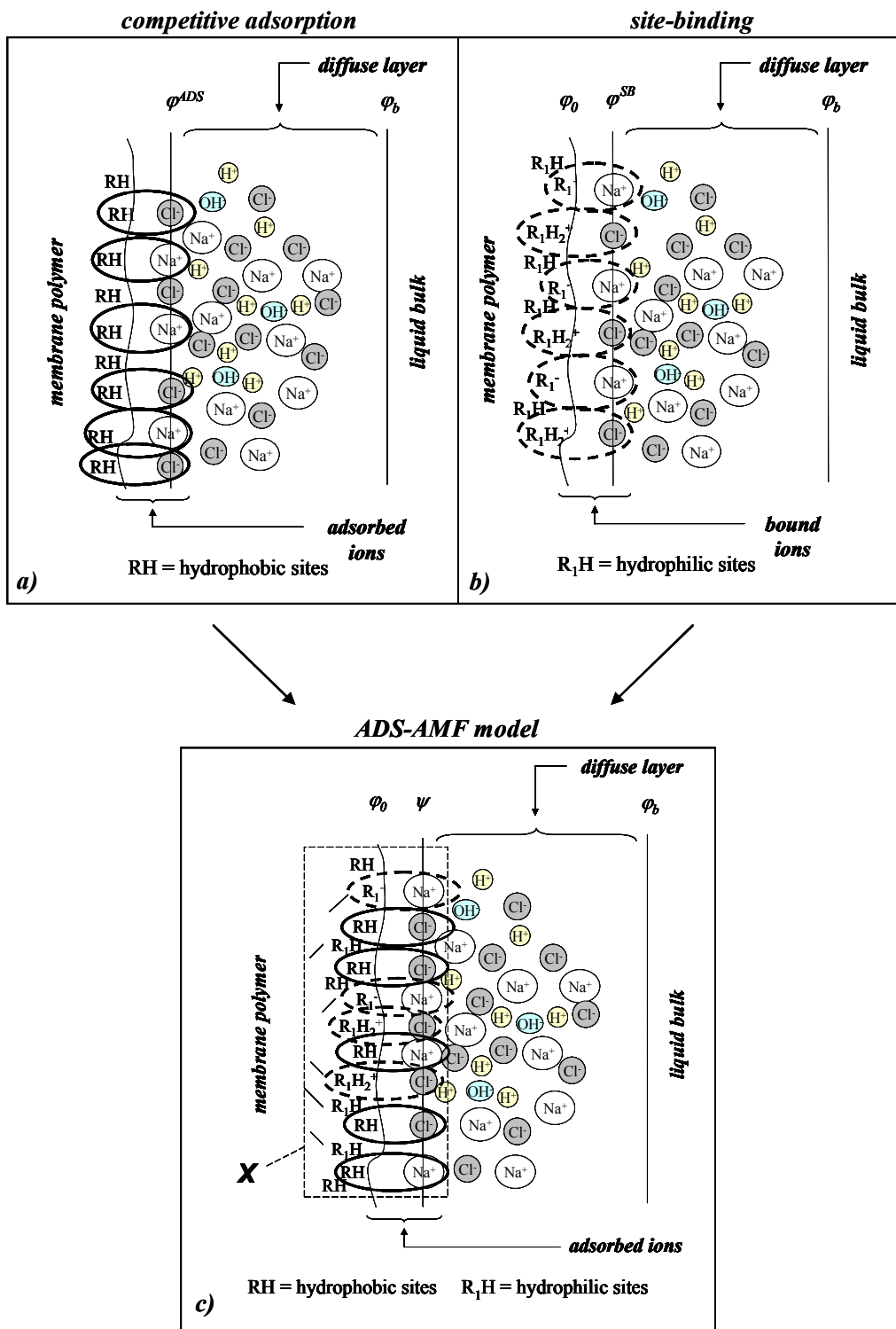


Figura 2 Rappresentazione dei siti di una membrane da NF e del doppio strato elettrico alla generica interfaccia tra la membrana e la fase liquida. Nella figura si è fatto riferimento al caso di soluzioni acquose di NaCl in condizioni di pH acido. Schematizzazione della carica di membrane:

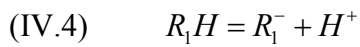
- a) adsorbimento competitivo;
- b) site-binding dei contro ioni;
- c) il modello ADS-AMF.

$RHCl$ ,  $RHNa^+$  = "complessi adsorbiti";  $R_1H_2^+Cl^-$ ,  $R_1^-Na^+$  = "ion-pairs".

è assunto coincidente con la parte complementare della carica caratterizzante la parte diffusa dell'EDL.

#### IV.2.1.1 Dissociazione acido/base

La dissociazione acido/base dei siti funzionali idrofilici  $R_1H$  è considerata dipendente soltanto dal pH; nelle condizioni di pH acido, è rappresentato dalle reazioni (IV.3) e (IV.4):



in cui  $R_1H_2^+$ ,  $R_1^-$  e  $R_1H$  rappresentano i siti drofilici protonati, deprotonati e indissociati, rispettivamente. Le condizioni di equilibrio chimico per le reazioni (IV.3) e (IV.4), sotto l'ipotesi di miscela ideale, sono rappresentati dalle relazioni (IV.5) e (IV.6), in cui le corrispondenti costanti di equilibrio sono definite semplicemente:

$$(IV.5) \quad K_B c_{R_1H} c_{H^+} = c_{R_1H_2^+}$$

$$(IV.6) \quad K_A c_{R_1H} / c_{H^+} = c_{R_1^-}$$

Dato che le reazioni avvengono sulla superficie della membrana, tutti i valori di concentrazione devono essere calcolati all' interfaccia liquido/membrana; di conseguenza,  $c_{H^+}$  può essere correlato al corrispondente valore nel seno della fase all'interno dei pori,  $c_{H^+}^b$ , attraverso una distribuzione di tipo Boltzmann:

$$(IV.7) \quad c_{H^+} = c_{H^+}^b \exp\left[-\frac{F}{RT}(\varphi_0 - \varphi_b)\right] = c_{H^+}^b e^{-\varphi'_0}$$

in cui  $\varphi_0$  rappresenta il potenziale medio sulla superficie della membrana (Figura 2), mentre  $\varphi'_0$  rappresenta il potenziale adimensionale relativo al valore nel seno della fase liquida; si può a buon diritto supporre che esso dipenda solo dal pH, così facendo, i protoni sono considerati quali ioni determinanti il potenziale sulla superficie della membrana. Va osservato inoltre che il valore dalla concentrazione nel bulk dipende dalle

coordinate radiali nonché da quelle assiali del poro della membrana.

Nella schematizzazione, tutti i gruppi funzionali idrofilici sono considerati come un singolo gruppo anfotero in grado di comportarsi come un acido o come una base. L'effetto degli ioni idrossile è stato trascurato, poiché ci si riferisce a membrane polimeriche da NF che in genere mostrano punti di carica nulla corrispondenti a valori di pH ben al di sotto di 7<sup>7,21,4,34,35</sup>. In condizioni di pH basici, dovrà essere presa in considerazione anche la dissociazione dell'acqua con il suo corrispondente prodotto ionico.

Dal momento che il grado di dissociazione del polimero è solo pH-dipendente, le concentrazioni totali dei siti idrofilici dissociati,  $c_{R_1^-}^{tot}$  e  $c_{R_1H_2^+}^{tot}$ , dipendono a loro volta soltanto dal pH. Assumendo che la concentrazione totale dei siti idrofilici caricabili,  $X_{IMAX}$ , sia un valore costante, dalle Eq.<sup>ni</sup> (IV.5) - (IV.7) possono essere facilmente ottenute le seguenti relazioni:

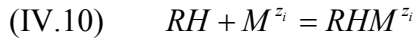
$$(IV.8) \quad X_{IMAX} = c_{R_1H} + c_{R_1^-}^{tot} + c_{R_1H_2^+}^{tot} = c_{R_1H} \left( 1 + \frac{K_A}{c_{H^+}^b e^{-\phi_0'}} + K_B c_{H^+}^b e^{-\phi_0'} \right)$$

$$(IV.9) \quad c_{R_1^-}^{tot} = \frac{X_{IMAX} K_A / (c_{H^+}^b e^{-\phi_0'})}{1 + K_A / (c_{H^+}^b e^{-\phi_0'}) + K_B c_{H^+}^b e^{-\phi_0'}} \quad c_{R_1H_2^+}^{tot} = \frac{X_{IMAX} K_B (c_{H^+}^b e^{-\phi_0'})}{1 + K_A / (c_{H^+}^b e^{-\phi_0'}) + K_B c_{H^+}^b e^{-\phi_0'}}$$

I valori relativi di  $c_{R_1^-}^{tot}$  e  $c_{R_1H_2^+}^{tot}$  determinano il valore e il segno della carica propria localizzata sulla superficie della membrana e, di conseguenza, determinano il valore e il segno di  $\phi_0$ . Come ulteriore considerazione si può anche osservare che la dissociazione acido/base non è influenzata dai fenomeni di site-binding, né da parte dell'adsorbimento competitivo; il site-binding può soltanto influire sul grado di screening della carica propria della membrana causata dagli ioni disciolti.

IV.2.1.2 *Adsorbimento competitivo sui siti idrofobici*

L'equilibrio di adsorbimento tra uno ione libero  $M^{z_i}$  e lo stesso ione  $RHM^{z_i}$  adsorbito sul sito idrofobico  $RH$  è rappresentata come una pseudo-reazione chimica (Eq. <sup>ne</sup> (IV.10)):



in cui  $RHM^{z_i}$  è la rappresentazione chimica di un sito idrofilico carico (Figura 2a)), che rappresenta una sorta di complesso fisico-chimico che tiene in conto delle interazioni tra la superficie della membrana e lo ione adsorbito situato nel piano a ridosso della membrana.  $RH$  rappresenta il sito idrofobico non carico. Per un generico ione  $i$  il potenziale elettrochimico,  $\mu_i$ , può essere scritto come:

$$(IV.11) \quad \mu_i = \mu_i^{RS} + RT \ln a_i^{RS} + z_i F \varphi_i$$

in cui RS rappresenta lo stato di riferimento rispetto al quale  $\mu_i$  e l'attività  $a_i$  sono calcolati;  $\varphi_i$  rappresenta il potenziale elettrico al piano in cui lo ione  $i$  si trova. Con riferimento al Figura 2a), si può supporre che lo ione adsorbito che dà il complesso ( $RHM^{z_i}$ ) si trovi posizionato in un piano il cui potenziale è  $\varphi_i^{ADS}$ ; per analogia, lo ione non legato è situato nel bulk della fase liquida libera al potenziale corrispondente  $\varphi_b$ . In assenza di trasferimento di elettroni, la condizione di equilibrio per la reazione (IV.10) porta alla seguente relazione:

$$(IV.12) \quad \sum_r \nu_r \mu_r = 0 \Rightarrow \sum_r \nu_r \mu_r^{RS} + RT \ln \frac{a_{RHM^{z_i}}^{RS}}{a_{RH}^{RS} a_{M^{z_i}}^{RS}} + z_i F (\varphi_i^{ADS} - \varphi_b) = 0$$

in cui  $r$  rappresenta la generica specie che figura nella reazione chimica. Assumendo come stato di riferimento lo ione in soluzione ideale a  $c^{RS} = 10^3 \text{ mol/m}^3$ , sotto l'ipotesi di miscela ideale, l'Eq.ne (IV.12) può essere facilmente riscritta come segue:

$$(IV.13) \quad \frac{c_{RHM^i}}{c_{RH}^b c_{M^i}^b} = \frac{K_{iADS}}{c^{RS}} \exp\left[-\frac{z_i F}{RT} (\varphi_i^{ADS} - \varphi_b)\right] ; K_{iADS} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{iADS}^0}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\sum_r \nu_r \mu_r^{RS}}{RT}\right)$$

$K_{iADS}$  rappresenta la costante di adsorbimento dello ione  $i$  e rappresenta il contributo chimico all'adsorbimento competitivo; qualitativamente parlando, si tratta di una misura della affinità chimica tra lo ione ed il sito idrofobico RH, in quanto tiene conto di tutte le interazioni non Coulombiane che, al contrario, sono contenute nel termine esponenziale. In considerazione dell'usuale definizione di stato di riferimento,  $K_{iADS}$  può essere considerata principalmente come una funzione della temperatura e contiene tutte le informazioni relative alla natura chimica dello ione, mentre la dipendenza da pH e concentrazione è contenuta nel termine esponenziale. Si deve osservare inoltre che il termine  $c_{RH}$  che figura nella Eq.<sup>ne</sup> (IV.13) deve essere calcolato sulla base di condizioni di equilibrio, deve cioè essere tenuto in conto del grado di avanzamento della reazione (IV.10).

Per ogni specie ionica presente in soluzione, l'adsorbimento competitiva su siti idrofobici può essere descritto utilizzando una pseudo reazione chimica, come l'Eq.<sup>ne</sup> (IV.10), e la sua corrispondente condizione di equilibrio, come l'Eq.<sup>ne</sup> (IV.13).

Nel semplice caso in cui ci sia solo adsorbimento di uno ione su di una superficie neutra (assenza di siti idrofilici sulla membrana), la carica di membrana volumetrica ( $X_{ADS}$ ) è data dal contributo della concentrazione equivalente a tutti i siti caricati  $RHM^{z_i}$ .

Supponendo che:

- la concentrazione totale dei siti idrofobici caricabili,  $X_{MAX}$ , sia un valore costante;
  - ciascuna specie ionica possa assorbire solo su un sito;
- si possono ottenere dall'Eq.<sup>ne</sup> (IV.13) le seguenti relazioni per descrivere la frazione ricoperta della membrana:

$$(IV.14) \quad \frac{X_{ADS}}{X_{MAX}} = \frac{z_i k_{iADS} e^{-z_i \phi_i^{ADS}} c_{M^{z_i}}^b}{1 + k_{iADS} e^{-z_i \phi_i^{ADS}} c_{M^{z_i}}^b}$$

$$k_{iADS} = \frac{K_{iADS}}{c^{RS}} ; \quad \phi_i^{ADS} = \frac{F}{RT} (\phi_i^{ADS} - \phi_b)$$

in cui

$$(IV.15) \quad X_{ADS} = z_i c_{RHM^{z_i}} ; \quad X_{MAX} = c_{RH} + c_{RHM^{z_i}}$$

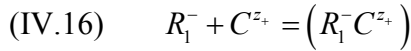
È evidente che è possibile ottenere un'isoterma di adsorbimento tipo Langmuir nel caso in cui il potenziale al piano di adsorbimento sia una funzione del solo pH. Al contrario, nel caso in cui il potenziale elettrico sia anche una funzione della concentrazione di sale, l'Eq.<sup>ne</sup> (IV.14) ricorda l'equivalente elettrostatico dell'equazione di Frumkin-Fowler-Guggenheim<sup>5</sup> e potrebbe essere facilmente rielaborata anche in un'isoterma di Freundlich.

Infine, sono doverose alcune osservazioni sulla posizione degli ioni adsorbiti. Anche se non è fondamentale per il completo sviluppo del modello di carica qui presentato, così come appare nella sezione seguente, si presume che il fenomeno dell'adsorbimento competitivo coinvolga interazioni non elettrostatiche a corto raggio e quindi gli ioni potrebbero essere situati nell'Inner Helmholtz Plane del doppio strato elettrico<sup>33</sup>.

#### IV.2.1.3 Site-binding dei contro-ioni

Come conseguenza della dissociazione acido/base dei gruppi funzionali idrofilici, possono verificarsi interazioni elettrostatiche tra i siti ionizzati e gli ioni derivanti dalla dissociazione elettrolitica. Questo fenomeno è qui descritto come site-binding dei contro-ioni. In genere la forza del legame dipende dalla valenza dello ione, dalla sua concentrazione, nonché dalla natura chimica.

Utilizzando anche in questo caso l'approccio delle pseudo reazioni chimiche, il site-binding di un catione libero  $C^{z+}$  sul sito idrofilico ionizzato è rappresentato dalla reazione (IV.16):



in cui  $(R_1^- C^{z_+})$  indica il catione legato (il catione situato nelle vicinanze della membrana);  $(R_1^- C^{z_+})$  rappresenta una sorta di complesso fisico-chimico, spesso chiamato “ion-pair”<sup>30,32</sup>.  $R_1^-$  rappresenta il sito dissociato non legato. Con riferimento al sistema riportati in Figura 2b), si può supporre che il catione legato si trovi vincolato ad un piano il cui potenziale è  $\varphi_+^{SB}$ , per analogia, lo ione libero viene considerato localizzato nel bulk della fase libera al valore di potenziale  $\varphi_b$ . In assenza di trasferimento di elettroni, seguendo la stessa procedura riportata nella sezione precedente, la condizione di pseudo-equilibrio per la reazione (IV.16) porta alle seguente relazione:

$$(IV.17) \quad \sum_r \nu_r \mu_r = 0 \Rightarrow \sum_r \nu_r \mu_r^{RS} + RT \ln \frac{a_{(R_1^- C^{z_+})}^{RS}}{a_{R_1^-}^{RS} a_{C^{z_+}}^{RS}} + F \left[ (z_+ \varphi_+^{SB} - z_{R_1^-} \varphi_0) - z_+ \varphi_b \right] = 0$$

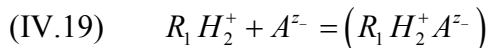
in cui  $r$  rappresenta la generica specie che figura nella reazione chimica.

Assumendo come stato di riferimento lo ione in soluzione ideale a  $c^{RS}=10^3$  mol/m<sup>3</sup>, sotto l'ipotesi di miscela ideale, l'Eq.<sup>ne</sup> (IV.17) può essere facilmente riorganizzata nell'Eq.<sup>ne</sup> (IV.18):

$$(IV.18) \quad \frac{c_{(R_1^- C^{z_+})}}{c_{R_1^-} c_{C^{z_+}}^b} = \frac{k_{C^{z_+}SB}}{c^{RS}} \exp \left[ -\frac{z_+ F}{RT} (\bar{\varphi}_+^{SB} - \varphi_b) \right]$$

$$k_{C^{z_+}SB} = \exp \left( -\frac{\Delta G_{+SB}^0}{RT} \right) = \exp \left( -\frac{\sum_r \nu_r \mu_r^{RS}}{RT} \right); \quad \bar{\varphi}_+^{SB} = \varphi_+^{SB} - \frac{z_{R_1^-}}{z_+} \varphi_0$$

Analogamente, la corrispondente relazione per il site-binding di un anione libero  $A^{z_-}$  sul sito idrofilico ionizzato può essere rappresentata come:



in cui  $(R_1 H_2^+ A^{z_-})$  indica l'anione legato che dà luogo al corrispondente "ion-pair" tra il sito ionizzato e lo ione “adsorbito”. La condizione di equilibrio pseudo-chimico si

ottiene semplicemente come espresso nell'Eq.<sup>ne</sup> (IV.20):

$$(IV.20) \quad \frac{c_{(R_1 H_2^+ A^{\pm-})}}{c_{R_1 H_2^+} c_{A^{\pm-}}^b} = \frac{k_{A^{\pm-}SB}}{c^{RS}} \exp \left[ -\frac{z_- F}{RT} (\bar{\varphi}_-^{SB} - \varphi_b) \right]$$

$$k_{A^{\pm-}SB} = \exp \left( -\frac{\Delta G_{-SB}^0}{RT} \right) = \exp \left( -\frac{\sum_r \nu_r \mu_r^{RS}}{RT} \right) ; \quad \bar{\varphi}_-^{SB} = \varphi_-^{SB} - \frac{z_{R_1 H_2^+}}{z_-} \varphi_0$$

I termini  $k_{+SB}$  e  $k_{-SB}$  che figurano nelle Eq.<sup>ni</sup> (IV.18) e (IV.20) sono una sorta di costanti di site-binding per cationi e anioni rispettivamente, e rappresentano l'affinità chimica tra lo ione e il corrispondente sito idrofilico. Tutte le interazioni Coulombiane sono contenute nel termine esponenziale. Come si può osservare, l'effetto di schermatura della carica propria da parte del site-binding dei contro-ioni sono chiaramente contenute nel termine  $\varphi_{\pm}^{SB}$  che potrebbe essere visto come una sorta di energia elettrostatica dello "ion-paire". Inoltre, l'Eq.<sup>ne</sup> (IV.17) così come l'Eq.<sup>ne</sup> (IV.18), che rappresentano la condizione di equilibrio tra il catione "libero" ed il catione "legato" rappresentata dalla reazione (IV.16), è in grado di tenere in conto anche della situazione in cui si verifichi un'inversione di segno della distribuzione di potenziale nell'EDL, fenomeno tipicamente connesso ai contro-ioni multivalenti. Anche in questo caso, data la scelta per lo stato di riferimento,  $k_{\pm SB}$  può essere considerata principalmente come una funzione della temperatura e contiene tutte le informazioni circa la natura chimica degli ioni, mentre la dipendenza dal pH e dalla concentrazione è contenuta nel termine esponenziale. Le Eq.<sup>ni</sup> (IV.16) e (IV.19) descrivono le interazioni tra i singoli ioni e i siti carichi, trascurando le interazioni ione-ione; in linea di principio, esse possono essere utilizzate tal quale per descrivere fenomeni di site-binding anche nel caso di miscele multicomponenti. Infine, si può osservare che le Eq.<sup>ni</sup> (IV.18) e (IV.20) sono simili alle corrispondenti espressioni ottenute da Yates & Levine<sup>30</sup> per descrivere fenomeni di site-binding sulla superficie ossido di metallo/acqua.

Anche in questo caso, il problema della localizzazione degli "ion-pair" non è banale. Anche se non è importante per il completo sviluppo del modello di carica, così come si vedrà nella sezione seguente, si presume che il fenomeno del site-binding sia dovuto principalmente alle interazioni a lungo raggio, e quindi potrebbe essere situato



probabilmente nell'Outer Helmholtz Plane del doppio strato elettrico<sup>30, 33</sup>.

I valori di concentrazione  $c_{R_1^-}$  e  $c_{R_1 H_2^+}$  che figurano nella Eq.<sup>ni</sup> (IV.18) e (IV.20), rispettivamente, devono essere calcolati in condizioni di equilibrio, cioè devono essere tenute in conto i corrispondenti gradi di avanzamento delle reazioni (IV.16) e (IV.19). Infatti, esse rappresentano la concentrazione dei siti idrofilici non legati.

Nel caso in cui:

- si verifichi solo il site-binding dei contro-ioni tra la membrana e la soluzione;
- la soluzione contenga un elettrolita forte, dissociato in anioni  $A^{z-}$  e cationi  $C^{z+}$ ; la carica volumetrica netta negativa associata ai siti idrofilici ( $-X_{FIX}$ ) è data dalla combinazione algebrica della concentrazione di ciascun sito in grado di supportare una carica come espresso dalla Eq.<sup>ne</sup> (IV.21):

$$(IV.21) \quad -X_{FIX} = c_{R_1^-} - c_{R_1 H_2^+} - (z_+ - 1)c_{(R_1^- C^{z+})} - (z_- + 1)c_{(R_1 H_2^+ A^{z-})}$$

sotto l'ipotesi che ciascuna specie ionica possa impegnare solo su un sito dissociato.

Supponendo che:

- La concentrazione totale dei siti idrofilici caricabili,  $X_{I MAX}$ , sia costante e correlata alla concentrazione di ciascun sito in base alle Eq.<sup>ne</sup> (IV.8);
- Gli ioni legati si trovino allo stesso piano in cui il potenziale elettrico vale  $\varphi^{SB}$  (Figura 2b));

si ottengono le seguenti relazioni; le Eq.<sup>ni</sup> (IV.18) e (IV.20) possono essere riscritte come:

$$(IV.22) \quad c_{(R_1^- C^{z+})} = k_{+SB} e^{-z_+ \varphi^{SB}} c_{R_1^-}^b c_{C^{z+}}^b \quad ; \quad k_{+SB} = \frac{k_{C^{z+} SB}}{c^{RS}} \quad \varphi_+^{SB} = \frac{F}{RT} (\bar{\varphi}_+^{SB} - \varphi_b)$$

$$(IV.23) \quad c_{(R_1 H_2^+ A^{z-})} = k_{-SB} e^{-z_- \varphi^{SB}} c_{R_1 H_2^+}^b c_{A^{z-}}^b \quad ; \quad k_{-SB} = \frac{k_{A^{z-} SB}}{c^{RS}} \quad \varphi_-^{SB} = \frac{F}{RT} (\bar{\varphi}_-^{SB} - \varphi_b)$$

Tenendo conto della stechiometria delle reazioni (IV.16) e (IV.19), delle relazioni riportate nelle Eq.<sup>ni</sup> (IV.9), (IV.22) e (IV.23), le concentrazioni di siti idrofili non legati,  $c_{R_1^-}$  e  $c_{R_1H_2^+}$ , possono essere ottenute come segue:

$$(IV.24) \quad c_{R_1^-} = c_{R_1^-}^{tot} - c_{(R_1^-C^{z_+})} = \frac{c_{R_1^-}^{tot}}{1 + k_{+SB} e^{-z_+ \varphi_{\pm}^{SB}} c_{C^{z_+}}^b}$$

$$(IV.25) \quad c_{R_1H_2^+} = c_{R_1H_2^+}^{tot} - c_{(R_1H_2^+A^{z_-})} = \frac{c_{R_1H_2^+}^{tot}}{1 + k_{-SB} e^{-z_- \varphi_{\pm}^{SB}} c_{A^{z_-}}^b}$$

Facendo uso dell'Eq.<sup>ne</sup> (IV.8), le equazioni (IV.22), (IV.23), (IV.24) e (IV.25) possono essere finalmente inserite nella Eq.<sup>ne</sup> (IV.21) e la relazione generale che descrive la membrana carica dovuta al site-binding dei contro-ioni può essere ottenuta come indicato dalla Eq.<sup>ne</sup> (IV.26).

$$(IV.26) \quad -X_{FIX} = \frac{X_{IMAX}}{1 + K_A / (c_{H^+}^b e^{-\varphi_b}) + K_B c_{H^+}^b e^{-\varphi_b}} \times \left[ \frac{K_A / (c_{H^+}^b e^{-\varphi_b})}{1 + k_{+SB} e^{-z_+ \varphi_{\pm}^{SB}} c_{C^{z_+}}^b} (1 - (z_+ - 1) k_{+SB} e^{-z_+ \varphi_{\pm}^{SB}} c_{C^{z_+}}^b) - \frac{K_B (c_{H^+}^b e^{-\varphi_b})}{1 + k_{-SB} e^{-z_- \varphi_{\pm}^{SB}} c_{A^{z_-}}^b} (1 + (z_- + 1) k_{-SB} e^{-z_- \varphi_{\pm}^{SB}} c_{A^{z_-}}^b) \right]$$

$$\varphi'_0 = \frac{F}{RT} (\varphi_0 - \varphi_b) \quad ; \quad \varphi_{\pm}^{SB} = \frac{F}{RT} (\bar{\varphi}_{\pm}^{SB} - \varphi_b) \quad \bar{\varphi}_{\pm}^{SB} = \varphi_{\pm}^{SB} + \frac{1}{|z_{\pm}|} \varphi_0$$

Come si evince dalla relazione (IV.26), il site-binding dei contro-ioni può portare ad un  $X_{FIX}$  che è diverso, in valore e in segno rispetto al corrispondente valore della carica propria esistente sulla superficie della membrana come conseguenza della dissociazione acido/base. Di questo effetto se ne tiene in conto attraverso i termini contenuti nelle parentesi quadre, e dipende strettamente dalla concentrazione di elettroliti. Nel caso di sali simmetrici monovalenti, all'aumentare della concentrazione di sale, il site-binding scherma la carica propria e il contributo di  $X_{FIX}$  tende a zero. Al contrario, nel caso di ioni multivalenti, l'effetto del site-binding dei contro-ioni può causare un'inversione di segno della carica propria, mentre l'effetto del site-binding dei co-ioni conduce sempre ad un aumento del valore assoluto della carica propria (in questo caso contro-ioni e co-ioni sono identificati in conformità con il segno della carica propria).

La relazioni base del modello ADS-AMF ottenibili nel caso di generico elettrolita forte  $M_{V^+} X_{V^-}$  sono riassunte in Tabella 1.

L'equazione generale del modello, riportata si seguito, si ottiene facilmente rielaborando le relazioni (g)-(l) riportate in tabella:

$$\begin{aligned}
 (IV.27) \quad -X = -(X_{FIX} + X_{ADS}) &= \frac{X_{IMAX}}{1 + K_A / (c_{H^+}^{fb} e^{-\phi_b}) + K_B c_{H^+}^{fb} e^{-\phi_b}} \times \\
 &\left[ \frac{K_A / (c_{H^+}^{fb} e^{-\phi_b})}{1 + k_{+SB} e^{-z_+ \phi'} c_{M^{z_+}}^{fb}} \left( 1 - (z_+ - 1) k_{+SB} e^{-z_+ \phi'} c_{M^{z_+}}^{fb} \right) - \frac{K_B c_{H^+}^{fb} e^{-\phi_b}}{1 + k_{-SB} e^{-z_- \phi'} c_{X^{z_-}}^{fb}} \left( 1 + (z_- + 1) k_{-SB} e^{-z_- \phi'} c_{X^{z_-}}^{fb} \right) \right] \\
 &+ \frac{X_{MAX} \left( -z_- k_{-ADS} e^{-z_- \psi'} c_{X^{z_-}}^{fb} - z_+ k_{+ADS} e^{-z_+ \psi'} c_{M^{z_+}}^{fb} \right)}{1 + k_{-ADS} e^{-z_- \psi'} c_{X^{z_-}}^{fb} + k_{+ADS} e^{-z_+ \psi'} c_{M^{z_+}}^{fb}} \\
 \psi' &= \frac{F}{RT} (\psi - \phi_b); \quad \phi' = \frac{F}{RT} (\bar{\phi}_-^{SB} - \phi_b); \quad \phi'' = \frac{F}{RT} (\bar{\phi}_+^{SB} - \phi_b); \quad \bar{\phi}_\pm^{SB} = \psi + \frac{1}{|z_\pm|} \phi_b
 \end{aligned}$$

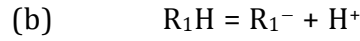
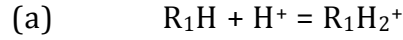
Le specifiche equazioni per i singoli elettroliti si ottengono semplicemente sostituendo a  $M^{z_+}$  e  $X^{z_-}$  i rispettivi cationi ed anioni componenti il sale.

$X_{FIX}$  e  $X_{ADS}$  rappresentano il contributo dei gruppi idrofilici ed idrofobici alla carica totale di membrana, rispettivamente.

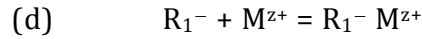
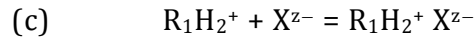
Il modello contiene otto parametri ( $K_A$ ,  $K_B$ ,  $X_{IMAX}$ ,  $k_{+SB}$ ,  $k_{-SB}$ ,  $k_{+ADS}$ ,  $k_{-ADS}$ ,  $X_{MAX}$ ), che in accordo con il loro significato fisico rappresentano grandezze non negative, ma possono essere considerati come parametri aggiustabili e si possono determinare attraverso procedure di fitting di dati sperimentali. Tuttavia, i parametri  $K_A$ ,  $K_B$ ,  $X_{IMAX}$ ,  $X_{MAX}$  rappresentano caratteristiche correlate al materiale della membrana e possono essere considerati indipendenti dalla concentrazione dell'elettrolita in soluzione; ad esempio,  $X_{IMAX}$  potrebbe essere determinato autonomamente mediante misure di titolazione indipendenti<sup>36</sup>. L'effetto del pH e della concentrazione sui fenomeni

**Generico elettrolita forte**  $M_{\nu_+} X_{\nu_-} = \nu_+ M^{z_+} + \nu_- X^{z_-}$

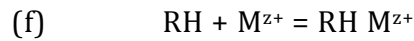
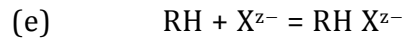
**dissociazione acido/base dei siti idrofilici  $R_1H$**



**site-binding dei contro ioni**



**adsorbimento competitivo**



**condizioni di equilibrio**

(g)  $K_B c_{R_1H} c_{H^+}^b e^{-\phi_0} = c_{R_1H_2^+}^{tot}$

(h)  $K_A c_{R_1H} / (c_{H^+}^b e^{-\phi_0}) = c_{R_1^-}^{tot}$

(i)  $k_{+SB} e^{-z_+ \phi''} c_{R_1^-} c_{M^{z_+}}^b = c_{(R_1^- M^{z_+})}$

(j)  $k_{-SB} e^{-z_- \phi'} c_{R_1H_2^+} c_{X^{z_-}}^b = c_{(R_1H_2^+ X^{z_-})}$

(k)  $k_{-ADS} e^{-z_- \psi'} c_{RH} c_{X^{z_-}}^b = c_{RHX^{z_-}}$

(l)  $k_{+ADS} e^{-z_+ \psi'} c_{RH} c_{M^{z_+}}^b = c_{RHM^{z_+}}$

in cui

$$k_{-SB} = \frac{k_{CI-SB}}{c^{RS}} \quad k_{+SB} = \frac{k_{Ca^{2+}SB}}{c^{RS}} \quad k_{-ADS} = \frac{K_{CI-ADS}}{c^{RS}} \quad k_{+ADS} = \frac{K_{Ca^{2+}ADS}}{c^{RS}}$$

$$\phi'_0 = \frac{F}{RT} (\phi_0 - \phi_b) \quad \psi' = \frac{F}{RT} (\psi - \phi_b)$$

$$\phi' = \frac{F}{RT} \left[ \left( \psi + \frac{z_{R_1H_2^+}}{z_-} \phi_0 \right) - \phi_b \right] \quad \phi'' = \frac{F}{RT} \left[ \left( \psi + \frac{z_{R_1^-}}{z_+} \phi_0 \right) - \phi_b \right]$$

Tabella 1

Equazioni base del modello ADS-AMF per soluzioni acquose di un generico elettrolita  $M_{\nu_+} X_{\nu_-}$ .

superficiali è rappresentato attraverso i potenziali  $\phi'_0, \psi', \phi'$  e  $\phi''$ ; in linea di principio, potrebbero essere correlati alle proprietà elettriche e dielettriche nel doppio strato elettrico a ridosso dell'interfaccia membrana/fase liquida; in questa trattazione sono considerati come ulteriori parametri aggiustabili e, come semplificazione, sono ritenuti funzione del solo pH.

A bassi valori di concentrazione di sale, l'Eq.<sup>ne</sup> (IV.27) prevede valori per la carica di membrana diversi dal valore nullo, dipendenti solo dal pH. Valori dell'intercetta (INT) della funzione  $(-X)$  con l'asse y, per fissati valori del pH, possono essere calcolati attraverso la relazione (IV.28), valida nell'ipotesi di  $c_{H^+} \ll c_{Na^+}$ ; questi valori corrispondono ai valori della carica propria di membrana dovuta alla dissociazione dei siti idrofilici  $R_1H$ : un segno negativo di INT indica la prevalenza di siti  $R_1^-$  rispetto agli  $R_1H_2^+$ . In questo modo risulta favorito il site-binding del sodio rispetto a quella del cloruro.

$$(IV.28) \quad INT(pH) = \lim_{c_s \rightarrow 0} (-X) \Big|_{c_{H^+}} = \frac{X_{1MAX} (K_A / (c_{H^+}^{fb} e^{-\phi'_0}) - K_B c_{H^+}^{fb} e^{-\phi'_0})}{1 + K_A / (c_{H^+}^{fb} e^{-\phi'_0}) + K_B c_{H^+}^{fb} e^{-\phi'_0}} = c_{R_1^-}^{tot} - c_{R_1H_2^+}^{tot}$$

Ad elevate concentrazioni di sale l'Eq.<sup>ne</sup> (IV.27) prevede un valore asintotico per la carica di membrana indipendente dal pH della soluzione:

$$(IV.29) \quad -X_\infty = \lim_{c_s \rightarrow \infty} (-X) \Big|_{c_{H^+}} = \frac{X_{1MAX} [(1 - z_+) K_A / (c_{H^+}^{fb} e^{-\phi'_0}) - (1 + z_-) K_B c_{H^+}^{fb} e^{-\phi'_0}]}{1 + K_A / (c_{H^+}^{fb} e^{-\phi'_0}) + K_B c_{H^+}^{fb} e^{-\phi'_0}} + \frac{X_{MAX} (-z_- k_{-ADS} e^{-z_- \psi'} - z_+ k_{+ADS} e^{-z_+ \psi'})}{k_{-ADS} e^{-z_- \psi'} + k_{+ADS} e^{-z_+ \psi'}}$$

Tutti i siti caricabili, in questo caso, vengono considerati completamente ricoperti; il valore della carica asintotica è determinato dall'effetto relativo del site-binding e dell'adsorbimento competitivo e il valore risultante dipende dalla valenza dell'elettrolita. Nel caso sale simmetrico monovalente, la carica asintotica è il risultato del solo effetto dell'adsorbimento su siti idrofobici, poiché il site-binding tende ad annullare la carica propria di membrana. Nel caso di sali non simmetrici, quando tutti i siti idrofilici dissociati sono ricoperti, il site-binding porta ad un valore di carica

opposto rispetto alla carica propria di membrana; tale effetto può essere accentuato o ampliato dall'adsorbimento competitivo, a seconda del suo contributo.

#### IV.2.1.4 Frazione dei siti coperti.

Lo studio può essere completato con l'introduzione di alcuni parametri per descrivere la frazione dei siti ricoperti, come riportato di seguito.

Con riferimento al caso di un unico elettrolita completamente dissociato, generalmente indicato come  $M_{\nu_+} X_{\nu_-} = \nu_+ M^{z_+} + \nu_- X^{z_-}$ , per l'adsorbimento competitivo sui siti idrofobici, utilizzando l'Eq.<sup>ne</sup> (IV.13), possiamo definire la frazione di copertura totale  $\Gamma_{RH}$  e la frazione di copertura parziale ionica, come descritto nella Eq.<sup>ni</sup> (IV.30) e (IV.31).

$$(IV.30) \quad \Gamma_{RH, M^{z_+}} = \frac{c_{RHM^{z_+}}}{X_{MAX}} = \frac{k_{+ADS} e^{-z_+ \psi'} c_{M^{z_+}}^{fb}}{1 + \sum_{\pm} k_{\pm ADS} e^{-z_{\pm} \psi'} c_{M^{z_{\pm}}}^{fb}}$$

$$(IV.31) \quad \Gamma_{RH} = \frac{c_{RHM^{z_+}} + c_{RHX^{z_-}}}{X_{MAX}}$$

Analogamente, con riferimento ai siti idrofilici, abbiamo bisogno di descrivere la frazione di copertura totale  $\Gamma_{R_i H}$  dei siti ionici dissociati e la frazione di copertura ionica parziale  $\Gamma_{R_i H, i}$ , utilizzando le Eq.<sup>ni</sup> (IV.18) e (IV.20), come riportato nelle Eq.<sup>ni</sup> (IV.32) e (IV.33).

$$(IV.32) \quad \Gamma_{R_i H, M^{z_+}} = \frac{c_{(R_i^- M^{z_+})}}{c_{R_i^-}^{tot}} = \frac{k_{+SB} e^{-z_+ \phi''} c_{M^{z_+}}^{fb}}{1 + k_{+SB} e^{-z_+ \phi''} c_{M^{z_+}}^{fb}}; \quad \Gamma_{R_i H, X^{z_-}} = \frac{c_{(R_i H_2^+ X^{z_-})}}{c_{R_i H_2^+}^{tot}} = \frac{k_{-SB} e^{-z_- \phi''} c_{X^{z_-}}^{fb}}{1 + k_{-SB} e^{-z_- \phi''} c_{X^{z_-}}^{fb}}$$

$$(IV.33) \quad \Gamma_{R_i H} = \frac{c_{(R_i^- M^{z_+})} + c_{(R_i H_2^+ X^{z_-})}}{c_{R_i^-}^{tot} + c_{R_i H_2^+}^{tot}}$$

#### IV.2.1.5 Osservazioni generali

Il modello riportato nelle sezioni precedenti presenta alcune caratteristiche interessanti.

Dal momento che ogni fenomeno può essere descritto specificatamente, è possibile esaminare, caso per caso, il contributo di ciascun meccanismo e il ruolo che esso può assumere nella determinazione della carica di membrana. I meccanismi sono descritti facendo uso dell'approccio delle pseudo-reazioni chimiche, attraverso una semplice modellazione termodinamica; per questo motivo si sono ottenute semplici relazioni per descrivere l'adsorbimento competitivo sui siti idrofobici e il site-binding dei contro-ioni. Le equazioni ottenute per i due fenomeni sono del tutto simili; in realtà, entrambi possono essere classificati come fenomeni di adsorbimento, poiché in tutti e due i casi l'energia libera di Gibbs contiene:

- uno specifico termine in grado di tener conto di tutte le informazioni sull'affinità chimica tra gli ioni e la membrana
- un termine puramente elettrostatico che prende in considerazione la valenza degli ioni, che è indipendente delle dimensioni, nonché dalla natura chimica dell'ione stesso.

Si potrebbe presumere che su siti idrofobici prevalga l'affinità chimica, mentre per quanto riguarda i siti idrofilici, i fenomeni di attrazione e repulsione elettrostatica siano più rilevanti. Di conseguenza, si preferisce distinguere i due fenomeni riferendoci a loro rispettivamente come adsorbimento competitivo sui siti idrofobici e come site-binding dei contro-ioni sui siti idrofilici.

Il modello contiene diversi parametri con un ben definito significato fisico; tuttavia, il problema della loro determinazione attraverso misure adeguate è tutt'altro che banale. Nel seguito del capitolo, il modello sarà adattato a due semplici casi in cui sono considerate soluzioni di NaCl-acqua e CaCl<sub>2</sub>-acqua, e saranno effettuate alcune semplificazioni al fine di ridurre il numero dei parametri necessari per descrivere il meccanismo responsabile della formazione della carica.

### IV.3 APPLICAZIONI DEL MODELLO ADS-AMF

La struttura generale del modello ADS-AMF permette di descrivere il meccanismo di formazione della carica nel caso di soluzioni di NaCl-acqua, nonché di CaCl<sub>2</sub>-acqua, considerando la dissociazione acido/base, il site-binding dei contro-ioni sui siti idrofilici dissociati e l'adsorbimento competitivo sui siti idrofobici quali fenomeni prevalenti.

#### IV.3.1.1 Soluzioni acquose di NaCl

Una sintesi delle corrispondenti equazioni del modello ADS-AMF per il caso di soluzioni di NaCl-acqua è riportata nella Tabella 2. Lo schema di reazioni rappresentato nella sezione precedente può essere utilizzato semplicemente sostituendo gli ioni  $C^{z+}$  e  $A^{z-}$  con  $Na^+$  e  $Cl^-$ , rispettivamente. L'appropriato set di reazioni è rappresentato dalle equazioni (a) - (f) riportate nella Tabella 2. Le corrispondenti condizioni di equilibrio chimico possono essere ottenute semplicemente dalle relazioni (IV.5) - (IV.7), (IV.13), (IV.22) e (IV.23). Tuttavia, a causa della complessità del problema, viene effettuata un'ulteriore semplificazione sul profilo del potenziale elettrico all'interno del doppio strato elettrico a ridosso della superficie della membrana: i piani su cui gli ioni si trovano come "adsorbiti" sono considerati coincidenti, senza alcuna distinzione tra il piano relativo al site-binding e quello relativo all'adsorbimento competitivo, come indicato nella Figura 2c). Così facendo, con riferimento alla notazione riportata in Figura 2c), diventano valide le relazioni riportate nell'Eq.<sup>ne</sup> (IV.34):

$$(IV.34) \quad \bar{\varphi}_{Na^+}^{SB} = \bar{\varphi}_{Cl^-}^{SB} = \psi + \varphi_0 \quad \longrightarrow \quad \varphi_+^{SB} = \varphi_-^{SB} = \frac{F}{RT} [(\psi + \varphi_0) - \varphi_b] = \varphi'$$

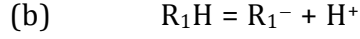
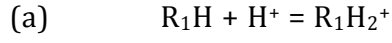
che consentono di ottenere le condizioni di equilibrio chimico per il caso di NaCl, riportate nella Tabella 2.

La carica volumetrica netta negativa di membrana ( $-X$ ) è data dalla combinazione algebrica delle concentrazioni di ciascun sito in grado di supportare una carica come espresso delle Eq.<sup>ni</sup> (IV.15) e (IV.21), rispettivamente:

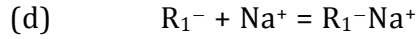
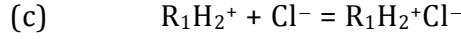
$$(IV.35) \quad -X = -(X_{FIX} + X_{ADS}) = c_{R_1^-} - c_{R_1H_2^+} + c_{RHCl^-} - c_{RHNa^+}$$



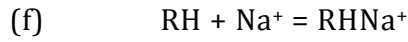
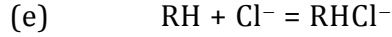
**Dissociazione acido/base dei siti idrofilici  $R_1H$**



**site-binding dei contro ioni**



**adsorbimento competitivo**



**condizioni di equilibrio**

(g)  $K_B c_{R_1H} c_{H^+}^b e^{-\phi_0} = c_{R_1H_2^+}^{tot}$

(h)  $K_A c_{R_1H} / (c_{H^+}^b e^{-\phi_0}) = c_{R_1^-}^{tot}$

(i)  $k_{+SB} e^{-\phi'} c_{R_1^-} c_{Na^+}^b = c_{(R_1^-Na^+)}$

(j)  $k_{-SB} e^{\phi'} c_{R_1H_2^+} c_{Cl^-}^b = c_{(R_1H_2^+Cl^-)}$

(k)  $k_{-ADS} e^{\psi'} c_{RH} c_{Cl^-}^b = c_{RHCl^-}$

(l)  $k_{+ADS} e^{-\psi'} c_{RH} c_{Na^+}^b = c_{RHNa^+}$

in cui

$$k_{-SB} = \frac{k_{Cl^-SB}}{c^{RS}} \quad k_{+SB} = \frac{k_{Na^+SB}}{c^{RS}} \quad k_{-ADS} = \frac{K_{Cl^-ADS}}{c^{RS}} \quad k_{+ADS} = \frac{K_{Na^+ADS}}{c^{RS}}$$

$$\phi_0' = \frac{F}{RT} (\phi_0 - \phi_b) \quad \psi' = \frac{F}{RT} (\psi - \phi_b) \quad \phi' = \frac{F}{RT} [(\psi + \phi_0) - \phi_b]$$

Tabella 2 Equazioni base del modello ADS-AMF per soluzioni acquose di NaCl.

sotto l'ipotesi che ciascuna specie ionica possa impegnare o assorbire solo su un sito.

Supponendo che:

- La concentrazione totale dei siti idrofilici in grado di supportare una carica,  $X_{IMAX}$ , sia un valore costante e sia legata alla concentrazione di ciascun sito in base alla Eq.<sup>ne</sup> (IV.8);
- La concentrazione totale dei siti idrofobici in grado di supportare una carica,  $X_{MAX}$ , sia un valore costante legato alla concentrazione di ciascun siti come espresso dalla Eq.<sup>ne</sup> (IV.36);

$$(IV.36) \quad X_{MAX} = c_{RH} + c_{RHCl^-} + c_{RHNa^+}$$

Il set di Eq.<sup>ni</sup> sopra presentato può essere rielaborato per ottenere la carica netta negativa di membrana in funzione della concentrazione ionica nella generica fase liquida di bulk, come segue:

$$(IV.37) \quad -X = -(X_{FIX} + X_{ADS}) =$$

$$\frac{X_{IMAX}}{1 + K_A / (c_{H^+}^b e^{-\phi_0}) + K_B c_{H^+}^b e^{-\phi_0}} \left[ \frac{K_A / (c_{H^+}^b e^{-\phi_0})}{1 + k_{+SB} e^{-\phi'} c_{Na^+}^b} - \frac{K_B c_{H^+}^b e^{-\phi_0}}{1 + k_{-SB} e^{\phi'} c_{Cl^-}^b} \right]$$

$$+ \frac{X_{MAX} (k_{-ADS} e^{\psi'} c_{Cl^-}^b - k_{+ADS} e^{-\psi'} c_{Na^+}^b)}{1 + k_{-ADS} e^{\psi'} c_{Cl^-}^b + k_{+ADS} e^{-\psi'} c_{Na^+}^b}$$

L'Eq.<sup>ne</sup> (IV.37), valida nell'ipotesi di  $c_{H^+} \ll c_{Na^+}$ , è la rappresentazione del modello “adsorption-anphoterc” per soluzioni di NaCl-acqua, in cui la carica di membrana è correlata al contributo dei siti idrofilici ionizzabili (contenuto nel termine abbreviato come  $X_{FIX}$ ) e al contributo dei siti idrofobici (contenuto nel termine abbreviato come  $X_{ADS}$ ).

Fondamentalmente, questa equazione è piuttosto generale: la carica può essere espressa come una funzione della posizione attraverso la membrana, attraverso la concentrazione ionica  $c_i^b$ , o, in alternativa, in funzione della concentrazione ionica all'interfaccia alimentazione/membrana  $c_i^{fb}$ . L'ADS-AMF può essere inserito in qualsiasi modello di trasporto sviluppato per descrivere il trasporto di elettroliti attraverso membrane da NF, che richiede come valore di input una relazione tra la carica

di membrana e la concentrazione ionica. È evidente che l'applicazione del modello ADS-AMF è indipendente dalla modalità seguite per ottenere i valori di carica di membrana; ad esempio potrebbe essere utilizzato anche per interpretare le cariche superficiali di membrana calcolate attraverso l'elaborazione di dati di  $\zeta$ -potenzial.

In seguito, come semplificazione si supporrà che gli effetti chimici e fisici responsabili della formazione della carica di membrana siano dovuti principalmente alle interazioni localizzate sulla superficie alimentazione/membrana. Di conseguenza, le concentrazioni ioniche che figurano nella Eq.<sup>ne</sup> (IV.37) devono essere riferite ai valori esistenti nel seno della corrente alimentata,  $c_i^{fb}$ ; analogamente, i potenziali adimensionali saranno relativo al bulk dell'alimentazione e, in linea di principio, possono essere considerati come una funzione del pH e della concentrazione di sale nell'alimentazione. Si giunge, infine, ad ottenere l'Eq.<sup>ne</sup> (IV.38), in cui la carica di membrana ( $-X$ ) è espressa in funzione della concentrazione di sale.

$$(IV.38) \quad -X = -(X_{FIX} + X_{ADS}) =$$

$$\frac{X_{1MAX}}{1 + K_A / (c_{H^+}^b e^{-\phi_0}) + K_B c_{H^+}^b e^{-\phi_0}} \left[ \frac{K_A / (c_{H^+}^b e^{-\phi_0})}{1 + k_{+SB} e^{-\phi'} c_s^{fb}} - \frac{K_B c_{H^+}^b e^{-\phi_0}}{1 + k_{-SB} e^{\phi'} c_s^{fb}} \right]$$

$$+ \frac{X_{MAX} (k_{-ADS} e^{\psi'} - k_{+ADS} e^{-\psi'}) c_s^{fb}}{1 + (k_{-ADS} e^{\psi'} + k_{+ADS} e^{-\psi'}) c_s^{fb}}$$

A questo punto è possibile evidenziare gli aspetti chiave della relazione (IV.38):

- L'adsorbimento competitivo può essere descritto attraverso un'isoterma di tipo Langmuir; la prevalenza dell'adsorbimento del cloruro nei confronti del sodio può determinare una inversione di segno della carica.
- Il contributo del site-binding sulla carica di membrana contenuta in  $X_{FIX}$  può portare solo ad annullare l'effetto della carica propria all'aumentare della concentrazione di sale. L'eventuale aumento del valore assoluto della carica di membrana con la concentrazione di sale può essere attribuito solo all'adsorbimento competitivo sui siti idrofobici, contenuti in  $X_{ADS}$ . Ad elevate concentrazioni di sale, per un ben determinato valore di pH nel lato alimentazione, il segno della carica di membrana dipende solo dall'effetto prevalente tra l'adsorbimento del cloruro e del sodio.

### IV.3.1.2 Soluzioni acquose di $\text{CaCl}_2$

Una sintesi delle corrispondenti equazioni del modello ADS-AMF valido per soluzioni di  $\text{CaCl}_2$ -acqua è riportata nella Tabella 3; il set di reazioni presentate nella sezione precedente può essere utilizzato anche in questo caso semplicemente sostituendo  $\text{C}^{z+}$  e  $\text{A}^{z-}$  e con gli ioni  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Cl}^-$ , rispettivamente. Le corrispondenti condizioni di equilibrio chimico possono essere ottenute semplicemente attraverso le equazioni (IV.5) - (IV.7), (IV.13), (IV.22) e (IV.23). Anche in questo caso, viene fatta la semplificazione secondo la quale i piani in cui gli ioni si trovano come “adsorbiti” sono considerati coincidenti, senza alcuna distinzione tra i piani relativi al site-binding e quelli dell’adsorbimento, come indicato nella Figura 2c).

Le differenze fondamentali con il caso del cloruro di sodio sono legate alla doppia valenza del catione calcio, più precisamente, sono dovute al fatto che ci troviamo di fronte ad un elettrolita non simmetrico (2:1). Con riferimento alla notazione riportata in Figura 2c), i potenziali dimensionali contenuti nelle Eq.<sup>ni</sup> (IV.22) e (IV.23) diventano:

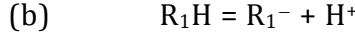
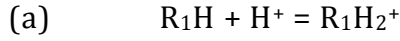
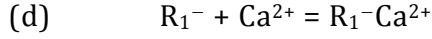
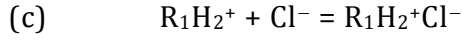
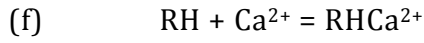
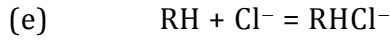
$$(IV.39) \quad \begin{aligned} \bar{\varphi}_{\text{Ca}^{2+}}^{SB} = \psi + \frac{I}{2} \varphi_0 &\longrightarrow \varphi_+^{SB} = \frac{F}{RT} [(\psi + \frac{I}{2} \varphi_0) - \varphi_b] = \varphi'' \\ \bar{\varphi}_{\text{Cl}^-}^{SB} = \psi + \varphi_0 &\longrightarrow \varphi_-^{SB} = \frac{F}{RT} [(\psi + \varphi_0) - \varphi_b] = \varphi' \end{aligned}$$

Il valore della carica volumetrica di membrana netta negativa ( $-X$ ), può essere espresso come segue, secondo l'ipotesi che ciascuna specie ionica possa impegnare o assorbire su di un solo sito:

$$(IV.40) \quad -X = c_{R_1^-} - c_{R_1H_2^+} - c_{(R_1^-Ca^{2+})} + c_{RHCl^-} - 2 c_{RHCa^{2+}}$$

La concentrazione totale dei siti idrofilici caricabili,  $X_{IMAX}$ , e la concentrazione totale dei siti idrofobici caricabili,  $X_{MAX}$ , possono essere ottenute attraverso le Eq.<sup>ni</sup>. (IV.8) e (IV.41), rispettivamente.

$$(IV.41) \quad X_{MAX} = c_{RH} + c_{RHCl^-} + c_{RHCa^{2+}}$$

***Dissociazione acido/base dei siti idrofilici  $R_1H$*** 

***site-binding dei contro ioni***

***adsorbimento competitivo***

***condizioni di equilibrio***

(g)  $K_B c_{R_1H} c_{H^+}^b e^{-\varphi_0} = c_{R_1H_2^+}^{tot}$

(h)  $K_A c_{R_1H} / (c_{H^+}^b e^{-\varphi_0}) = c_{R_1^-}$

(i)  $k_{+SB} e^{-2\varphi^*} c_{R_1^-} c_{Ca^{2+}}^b = c_{(R_1^-Ca^{2+})}$

(j)  $k_{-SB} e^{\varphi'} c_{R_1H_2^+} c_{Cl^-}^b = c_{(R_1H_2^+Cl^-)}$

(k)  $k_{-ADS} e^{\psi'} c_{RH} c_{Cl^-}^b = c_{RHCl^-}$

(l)  $k_{+ADS} e^{-2\psi'} c_{RH} c_{Ca^{2+}}^b = c_{RHCa^{2+}}$

in cui

$$k_{-SB} = \frac{k_{Cl^-SB}}{c^{RS}} \quad k_{+SB} = \frac{k_{Ca^{2+}SB}}{c^{RS}} \quad k_{-ADS} = \frac{K_{Cl^-ADS}}{c^{RS}} \quad k_{+ADS} = \frac{K_{Ca^{2+}ADS}}{c^{RS}}$$

$$\varphi_0' = \frac{F}{RT}(\varphi_0 - \varphi_b) \quad \psi' = \frac{F}{RT}(\psi - \varphi_b)$$

$$\varphi' = \frac{F}{RT}[(\psi + \varphi_0) - \varphi_b] \quad \varphi'' = \frac{F}{RT}\left[\left(\psi + \frac{1}{2}\varphi_0\right) - \varphi_b\right]$$

 Tabella 3 Equazioni base del modello ADS-AMF per soluzioni acquose di  $CaCl_2$ .

Infine, seguendo la stessa procedura utilizzata nel caso di soluzioni di NaCl-acqua, la carica netta negativa della membrana può essere correlata al pH ed alla concentrazione del sale nel seno della fase attraverso la relazione (IV.42):

$$(IV.42) \quad -X = -(X_{FIX} + X_{ADS}) = \frac{X_{1MAX}}{1 + K_A / (c_{H^+}^b e^{-\phi_0}) + K_B c_{H^+}^b e^{-\phi_0}} \left[ \frac{K_A / (c_{H^+}^b e^{-\phi_0})}{1 + k_{+SB} e^{-\phi'} c_s^{fb}} (1 - k_{+SB} e^{-\phi'} c_s^{fb}) - \frac{K_B c_{H^+}^b e^{-\phi_0}}{1 + k_{-SB} e^{\phi'} c_s^{fb}} \right] + \frac{2X_{MAX} (k_{-ADS} e^{\psi'} - k_{+ADS} e^{-\psi'}) c_s^{fb}}{1 + (2k_{-ADS} e^{\psi'} + k_{+ADS} e^{-\psi'}) c_s^{fb}}$$

in cui il significato di ciascun termine, appare evidente se l'Eq.<sup>ne</sup> (IV.42) viene confrontata con le Eq.<sup>ni</sup> (IV.26) e (IV.15); il significato di ciascun parametro è riportato nella Tabella 3. Di nuovo la validità di questa relazione è limitata al vincolo di  $c_{H^+} \ll c_{Ca^{2+}}$

Gli aspetti chiave di questa relazione sono riportati di seguito.

- L'Eq.<sup>ne</sup> (IV.42) è molto simile all'Eq.<sup>ne</sup> (IV.38), anche se in questo caso il contributo di ciascun meccanismo che porta alla formazione della carica di membrana è piuttosto diverso da quello ottenuto nel caso di NaCl. Con soluzioni contenenti cloruro di calcio, il site-binding del  $Ca^{2+}$  sui siti idrofilici è rilevante ed influenza sia il valore sia il segno di  $X_{FIX}$ , il quale tende ad un valore costante positivo all'aumentare della concentrazione di sale. Con riferimento allo stesso valore di concentrazione e pH nella soluzione alimentata, il site-binding del calcio porta ad un aumento di  $X_{FIX}$  rispetto al corrispondente valore ottenuto con soluzioni di NaCl.
- La struttura dell'Eq.<sup>ne</sup> 0 può anche prevedere un'inversione di segno della carica di membrana totale vs l'aumento della concentrazione di sale, rispetto al corrispondente valore della carica propria dovuta alla dissociazione acido/base dei siti idrofilici; tale fenomeno è stato messo in evidenza da alcuni autori basandosi su misure di potenziale di streaming nel caso di soluzioni di  $CaCl_2$ -acqua con membrane in poliammide<sup>23</sup>.

- L'espressione dell'effetto legato all'adsorbimento competitivo, contenuto in  $X_{ADS}$ , è dello stesso tipo di quello osservato per NaCl, confermando così un meccanismo di tipo Langmuir. Tuttavia, nel caso  $CaCl_2$ , all'aumentare della concentrazione di sale in soluzione, il segno della carica di membrana non è soltanto riconducibile alla prevalenza dell'adsorbimento competitivo sui siti idrofobici di uno ione sull'altro; anche il risultato dei differenti andamenti tra il site-binding del calcio e l'adsorbimento competitivo può dare un'inversione di carica.
- I valori di intercetta (INT) della funzione  $(-X)$  con l'asse y, a fissati valori del pH, possono essere calcolati attraverso la relazione (IV.28).

#### IV.4 RISULTATI

In questo paragrafo viene analizzata la capacità del modello ADS-AMF di interpretare i dati di carica attraverso le equazioni (IV.38) e 0; il modello viene applicato al caso delle membrane Desal DK. Per queste membrane, una dettagliata caratterizzazione delle proprietà di separazione è stata effettuata nel caso di soluzioni di NaCl-acqua<sup>12,19</sup>, come pure nel caso di  $CaCl_2$ -acqua<sup>18,19</sup>, al fine di comprendere il ruolo del pH e la concentrazione di sale nell'alimentazione. I valori di carica volumetrica di membrana corrispondenti a ciascuna condizione operativa sono stati calcolati attraverso l'elaborazione di dati di reiezione con il modello Donnan Steric Pore e Dielectric Exclusion (DSP&DE), come riportato per esteso in [15,18,19,30].

Al fine di testare la validità del modello, per determinare quali sono i fenomeni prevalenti e qual è il loro ruolo nel meccanismo di formazione della carica, abbiamo bisogno della preventiva determinazione dei parametri che figurano nelle Eq.<sup>ni</sup> (IV.38) e (IV.41).

La stima dei parametri contenuti nelle Eq.<sup>ni</sup> (IV.38) e (IV.41) viene eseguita attraverso una procedura di fitting applicata per ottenere la carica "sperimentale". Si fa uso della deviazione standard,  $Dev_j$ , definita come una funzione del pH come riportato di seguito:

$$(IV.43) \quad Dev_j = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^{N_{obs}} (X_{k,cal} - X_{k,exp})^2}{N_{obs} - 1}}$$

in cui  $N_{obs}$  rappresenta il numero delle osservazioni sperimentali per diverse concentrazioni di sale disponibili per lo stesso valore del pH nella corrente in alimentazione,  $j$ ;  $X_{k,exp}$  e  $X_{k,cal}$  rappresentano il valore sperimentali e il valore calcolato in base alle Eq.<sup>ne</sup> (IV.38) (o alle Eq.<sup>ne</sup> (IV.41)), rispettivamente, per l'osservazione  $k$ . Per ogni membrana, i parametri sono calcolati come i valori che minimizzano la somma di tutte le funzioni  $Dev_j$ .

Poiché la maggior parte dei parametri compaiono nelle relazioni (IV.38) e (IV.41) come prodotti di loro fattori, siamo in grado di eseguire la procedura di fitting solo dopo la prima definizione di alcuni di essi.

In realtà il problema relativo al calcolo dei parametri, utilizzando solo i dati di carica di membrana, non è univocamente determinato. Il fitting di tutti i potenziali dimensionali può essere facilmente realizzato una volta noti i valori delle costanti di dissociazione acido/base, delle costanti di site-binding e di quelle di adsorbimento, o, in alternativa, si può procedere al fitting di tutte le costanti di equilibrio, nell'eventualità in cui abbiamo a disposizione misure indipendenti del potenziale, o, infine, si può procedere con una qualsiasi combinazione di queste procedure di fitting. Tuttavia, in questo caso il problema legato alla determinazione dei parametri passa in secondo piano, poiché l'obiettivo del presente lavoro è prevalentemente quello di indagare quali sono i fenomeni che determinano il meccanismo di formazione della carica e di capire se e quale di essi risulta essere il fenomeno controllante. A questo scopo, sono fissati a priori per alcuni parametri caratteristici del materiale della membrana dei valori ragionevoli, mentre per tutti gli altri viene determinato solo il valore del prodotto e non quello di ogni singolo parametro.



I dati si riferiscono a diversi campioni di membrane Desal DK, presi da due diversi lotti di produzione rispettivamente del 1999 e del 2002 e qui abbreviate come DK99 e DK02, rispettivamente. Per quanto riguarda i comportamenti riportati nelle Figura 3 e Figura 4, nel caso di soluzioni di NaCl-acqua è evidente che l'andamento della carica di membrana con la concentrazione può essere adeguatamente descritto

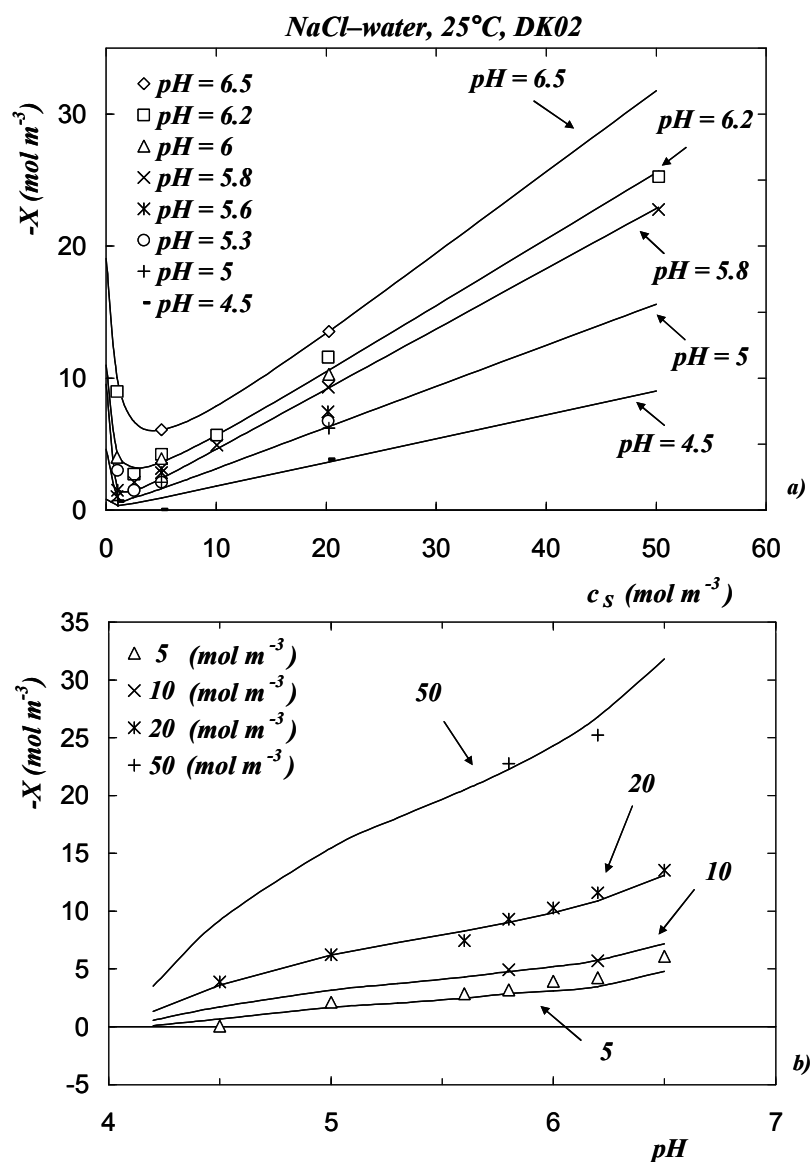


Figura 3 NF di soluzioni acquose contenenti NaCl con membrane DK02 a 25 °C: confronto tra cariche di membrana "sperimentali" (simboli)<sup>12</sup> e la carica di membrana teorica (linee) calcolata attraverso il fittino realizzato con l'Eq.<sup>ne</sup> (IV.38) (i valori dei parametri sono riportati nella Tabella 4). I dati sono riportati (a) vs. la concentrazione di sale in alimentazione e (b) vs. il pH in alimentazione.

[  $r_p = 0.59$  nm,  $\delta = 23.7$   $\mu$ m ]

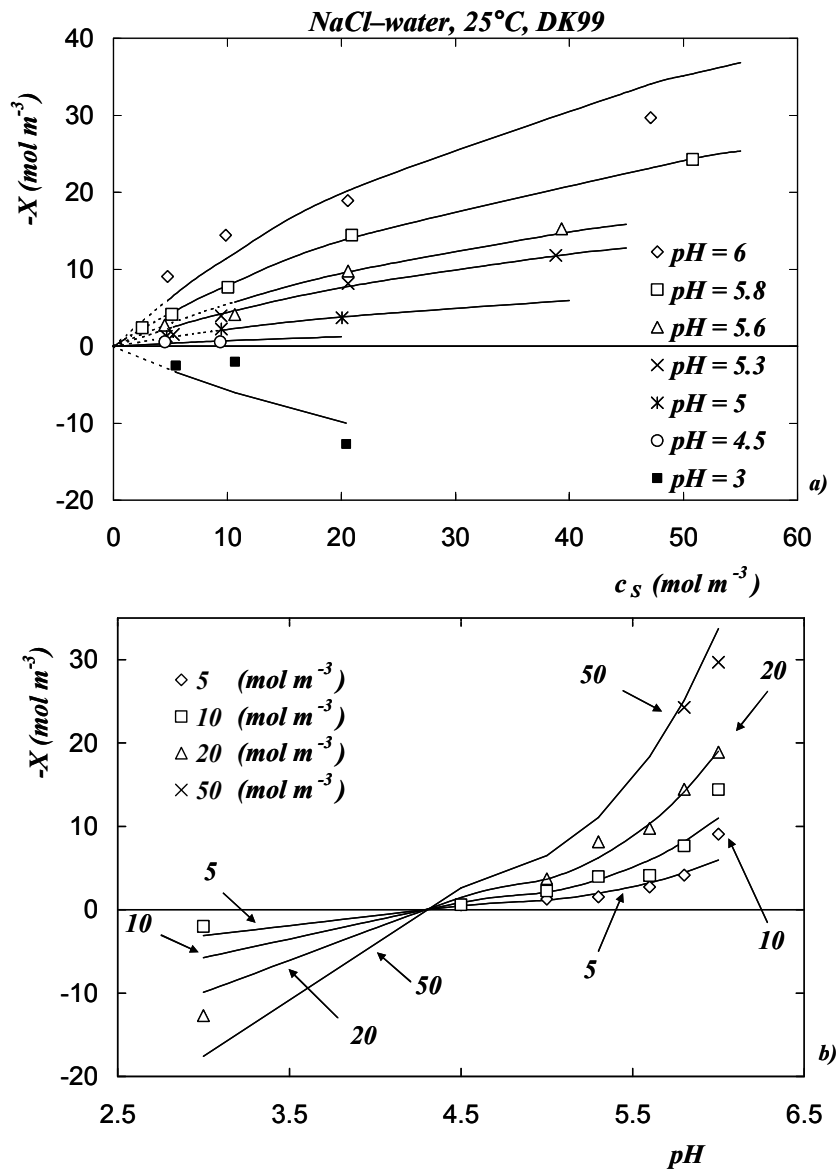


Figura 4 NF di soluzioni acquose contenenti NaCl con membrane DK99 a 25 °C: confronto tra cariche di membrana “sperimentali” (simboli)<sup>12</sup> e la carica di membrana teorica (linee) calcolata attraverso il fittine realizzato con l’Eq.<sup>ne</sup> (IV.38) (i valori dei parametri sono riportati nella Tabella 4). I dati sono riportati (a) vs. la concentrazione di sale in alimentazione e (b) vs. il pH in alimentazione. [ $r_p = 0.57 \text{ nm}$ ,  $\delta = 19.3 \text{ }\mu\text{m}$ ]

dal modello ADS-AMF rappresentato, in questo caso, dall’Eq.<sup>ne</sup> (IV.38). In particolare, da un confronto tra i dati di carica e le equazioni del modello, si può presumere che il ruolo dell’adsorbimento competitivo risulta essere dominante.

Analogamente, per quanto riguarda il comportamento riportato nella Figura 5, anche nel caso di CaCl<sub>2</sub>-acqua gli andamenti osservati possono essere adeguatamente

descritti dal modello ADS-AMF rappresentato dall'Eq.<sup>ne</sup> 0. Dal confronto tra i dati, riportati come punti in figura, e le equazioni del modello, possiamo concludere che il ruolo del site-binding del calcio è dominante rispetto all'adsorbimento competitivo sui siti idrofobici nel determinare la carica di membrana, soprattutto a bassi valori di concentrazione.

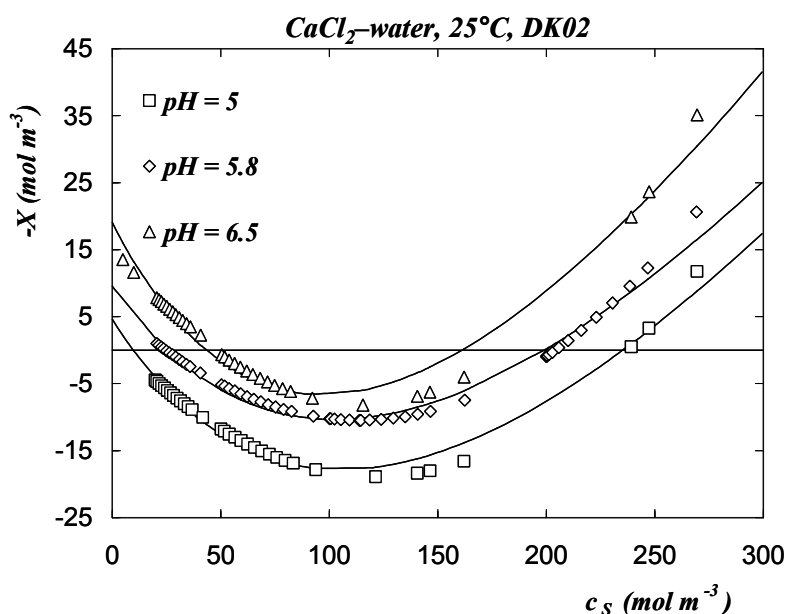


Figura 5 NF di soluzioni acquose contenenti  $\text{CaCl}_2$  con membrane DK02 a 25 °C: confronto tra cariche di membrana “sperimentali” (simboli)<sup>12</sup> e la carica di membrana teorica (linee) calcolata attraverso il fitting realizzato con l’Eq.<sup>ne</sup> (IV.41) (i valori dei parametri sono riportati nella Tabella 4). I dati sono riportati (a) vs. la concentrazione di sale in alimentazione e (b) vs. il pH in alimentazione.  
[  $r_p = 0.59 \text{ nm}$ ,  $\delta = 23.7 \text{ }\mu\text{m}$  ]

I risultati del fitting sono riportati nella Tabella 4 e Tabella 5; i parametri stimati indipendentemente dalla procedura di fitting sono riportati in grassetto. I valori per la carica di membrana previsti attraverso le Eq.<sup>ni</sup>. (IV.38) e (IV.41) del modello sono rappresentati dalle linee riportate nelle Figura 3, Figura 4 e Figura 5.

Una rappresentazione grafica della qualità della procedura di fitting, nonché della capacità previsionale del modello è riportata nella Figura 6.

I punti chiave della procedura di fitting dei dati sperimentali e dei principali risultati ottenuti sono riassunti come segue.

†  $K_A, K_B, X_{IMAX}, \varphi'_0$

La stima dei parametri della membrana relativi alle caratteristiche idrofiliche del materiale polimero è possibile con un' accettabile precisione solo nel caso della membrana DK02, dal momento che siamo in grado di ottenere informazioni circa i valori di intercetta solo per questa membrana (vedi Eq.<sup>ne</sup> (IV.28). Figura 3 e Figura 5).

- $X_{IMAX}$  è stimato pari a  $10.000 \text{ mol/m}^3$ , prossimo ai valori ottenuti da Shaep et al.<sup>36</sup> da prove di titolazione con varie membrane da NF. Basandosi sul confronto tra i dati di  $\zeta$ -potenzial ottenuti per membrane Desal da Hagemeyer<sup>35</sup> e Mänttari<sup>24</sup> con KCl-acqua e i dati riportati nella Figura 3b), si può stimare un punto di carica zero vicino a 4,2. Poiché sembra indipendente dalla concentrazione di NaCl, si può presumere che possa essere vicino al punto isoelettrico della membrana; di conseguenza, imponendo che  $c_{R_1^-}^{tot} = c_{R_1H_2^+}^{tot}$ , assumendo  $\varphi'_0=0$  a pH=4,2 come valore di riferimento, da rapporti riportati nell'Eq.<sup>ne</sup> (IV.9), il valore del rapporto  $K_B/K_A$  è ottenuto prossimo a  $250 \text{ (m}^3/\text{mol)}^2$ . Infine,  $K_A = 10^{-3} \text{ mol/m}^3$  è scelto in modo da ottenere un valore ragionevole per il grado di dissociazione del polimero<sup>37</sup> (i valori sono riportati nella Tabella 4).

$$X_{IMAX} \text{ (mol/m}^3\text{)} = \mathbf{10000} \quad K_B/K_A \text{ (m}^3/\text{mol)}^2 = \mathbf{250} \quad X_{IMAX}K_A \text{ (mol/m}^3\text{)}^2 = \mathbf{10} \quad IEP = \mathbf{4.2} \text{ (}\varphi'_0 = 0\text{)}$$

pH	$\varphi'_0 \frac{RT}{F}$ (mV)	NaCl			CaCl <sub>2</sub>		
		$k_{-SB}e^{+\varphi'}$ (m <sup>3</sup> /mol)	$k_{+SB}e^{-\varphi'}$ (m <sup>3</sup> /mol)	$X_{MAX} (k_{-ADS}e^{\psi'} - k_{+ADS}e^{-\psi'})$ (-)	$k_{-SB}e^{+\varphi'}$ (m <sup>3</sup> /mol)	$k_{+SB}e^{-2\varphi'}$ (m <sup>3</sup> /mol)	$X_{MAX}k_{-ADS}e^{\psi'}$ (-)
4.5	-47.0	1.73	1.74	0.18	—	—	—
5.0	-64.7	1.71	1.76	0.31	$1 \times 10^{-4}$	$4.1 \times 10^{-3}$	0.300
5.6	-82.3	1.70	1.77	0.38	—	—	—
5.8	-93.9	1.68	1.79	0.46	$1 \times 10^{-4}$	$3.4 \times 10^{-3}$	0.301
6.0	-105.8	1.71	1.75	0.50	—	—	—
6.2	-117.5	1.73	1.74	0.51	—	—	—
6.5	-134.6	1.73	1.74	0.63	$1 \times 10^{-4}$	$4.1 \times 10^{-3}$	0.353

Tabella 4. Membrana DK02: Parametri aggiustabili del modello ADS-AMF per soluzioni di NaCl (Eq.ne (IV.38)) e di CaCl<sub>2</sub> (Eq.ne (IV.40)).

- La dipendenza dal pH dell'alimentazione può essere ottenuta dalle elaborazione dei dati disponibili per soluzioni di CaCl<sub>2</sub>-acqua con membrane DK02 (Figura 5). In questo caso, con valori di intercetta con l'asse y può essere stimata con buona precisione in funzione del pH e l'Eq.<sup>ne</sup> (IV.28) può essere usata per calcolare i valori di  $\varphi'_0$  a pH=5, 5,8, 6,5; tali valori vengono poi fittati attraverso una relazione adeguata, al fine di stimare i corrispondenti valori all'interno dell'intervallo di pH compreso tra 4,2 e 6,5 (i risultati sono riportati nella Tabella 4).

<i>pH</i>	<i>NaCl</i>	
	$X_{MAX} (k_{-ADS}e^{\psi'} - k_{+ADS}e^{-\psi'})$ (-)	$(k_{-ADS}e^{\psi'} + k_{+ADS}e^{-\psi'})$ (m <sup>3</sup> /mol)
3.0	-0.68	0.019
4.5	0.09	0.019
5.0	0.26	0.019
5.3	0.52	0.019
5.6	0.65	0.019
5.8	0.94	0.019
6.0	1.36	0.019

Tabella 5 .Membrana DK99: Parametri aggiustabili del modello ADS-AMF per soluzioni di NaCl (Eq.<sup>ne</sup> (IV.38))

- Come conseguenza di questi calcoli, una prima semplificazione può essere effettuata sull'equazioni generale: dato che il denominatore che figurano nella relazione (IV.9) (così come in Eq.<sup>ne</sup> (IV.28)) tende all'unità nell'intervallo di pH analizzato. Gli altri parametri di membrana di importanza rilevante, sono i prodotti ( $X_{IMAX}K_A$ ) e ( $X_{IMAX}K_B$ ) come indicato nell'Eq.<sup>ne</sup> (IV.44).

†  $k_{+ADS}, k_{-ADS}, X_{MAX}, \psi'$

Nel caso delle membrane DK99 (soluzioni di NaCl-acqua), confrontando l'andamento dei dati sperimentali (Figura 4) e la corrispondente equazione del modello ADS-AMF (Eq.<sup>ne</sup>

(IV.38)), possiamo concludere che l'adsorbimento del cloruro sui siti idrofobici prevale sull'adsorbimento del sodio per valori di pH basici. Al diminuire del pH, l'adsorbimento del sodio diventa più forte, poiché le pendenze delle curve diminuisce chiaramente. L'antagonismo tra l'adsorbimento del cloruro e del sodio è rappresentato dalla differenza  $(k_{-ADS}e^{\psi'} - k_{+ADS}e^{-\psi'})$  che dipende dal pH. I risultati riportati nella Tabella 5 sono stati ottenuti mantenendo costanti i valori di  $k_{+ADS}$  e  $k_{-ADS}$ . Apparentemente, anche se l'effetto del pH sull'adsorbimento competitivo è notevole, il ruolo del pH sul termine  $(k_{-ADS}e^{\psi'} + k_{+ADS}e^{-\psi'})$  è praticamente trascurabile; l'andamento osservato indica che la frazione di ricoprimento dei siti idrofobici sono indipendenti dalle condizioni di acidità.

- Nel caso di membrane DK02 (soluzioni di NaCl-acqua), è possibile trarre le stesse conclusioni in merito alla competitività tra l'adsorbimento del cloruro e dello ione sodio (Figura 3a)). Tuttavia, dal momento che ad elevati valori di concentrazione si osserva una tendenza lineare di  $(-X)$  (la quale suggerisce un basso livello di copertura della frazione di siti idrofobici), il contributo di  $(-X_{ADS})$  nell'equazione (IV.38) può essere semplificato in una funzione lineare della concentrazione di sale. In questo caso, solo un parametro è necessario per descrivere la carica di adsorbimento che è rappresentato dalla differenza  $(X_{MAX}(k_{-ADS}e^{\psi'} - k_{+ADS}e^{-\psi'}))$  a seconda del pH, come indicato nell'Eq.<sup>ne</sup> (IV.44) (i risultati sono riportati nella Tabella 4).
- Nel caso di soluzioni CaCl<sub>2</sub>-acqua (Figura 5), possiamo osservare che le pendenze delle curve sperimentali sono approssimativamente costanti nell'intervallo di concentrazione in cui  $(-X)$  è una funzione crescente. Di conseguenza, attraverso il confronto con il corrispondente termine  $(-X_{ADS})$  del modello (Eq.<sup>ne</sup> (IV.42)), possiamo concludere che il contributo dell'adsorbimento del calcio sui siti idrofobici è trascurabile rispetto all'adsorbimento del cloro, per i valori di pH analizzati. In questo caso, il parametro importante per descrive l'adsorbimento sui siti idrofobici rimane il prodotto  $(X_{MAX}k_{-ADS}e^{\psi'})$ , come indicato nella Eq.<sup>ne</sup> (IV.46) (i risultati sono riportati nella Tabella 4).

†  $k_{+SB}, k_{-SB}, \varphi', \varphi''$

I parametri di site-binding possono essere facilmente calcolati per le membrane DK02, sia per soluzioni di NaCl che di CaCl<sub>2</sub>-acqua, infatti in questi casi abbiamo dati accurati anche a basse concentrazioni di sale. Per le membrane DK99, al contrario, la stima non è possibile, in quanto i dati a basse concentrazioni non sono sufficienti per calcolare la carica propria (che rappresenta i valori di intercetta). Il fitting dei risultati sono stati ottenuti mantenendo i valori dei parametri K<sub>1</sub> e K<sub>2</sub> costanti.

- Per quanto riguarda il caso di NaCl (Tabella 4), i parametri del site-binding ( $k_{-SB}e^{+\varphi'}$ ) e ( $k_{+SB}e^{-\varphi'}$ ) mantengono un valore pressoché costante con il pH, nell'intervallo di valori analizzato. Il comportamento suggerisce che la frazione ricoperta dei siti idrofilici dissociati è indipendente dalle condizioni d'acidità. D'altro canto, si possono ottenere anche informazioni più generali; sembra, infatti, che l'energia elettrostatica degli "ion-pair" sia indipendente del pH.
- Anche nel caso CaCl<sub>2</sub> (Tabella 4), i parametri corrispondenti al site-binding, ( $k_{-SB}e^{+\varphi'}$ ) e ( $k_{+SB}e^{-2\varphi''}$ ), sono all'incirca costanti con nel campo di pH studiato.

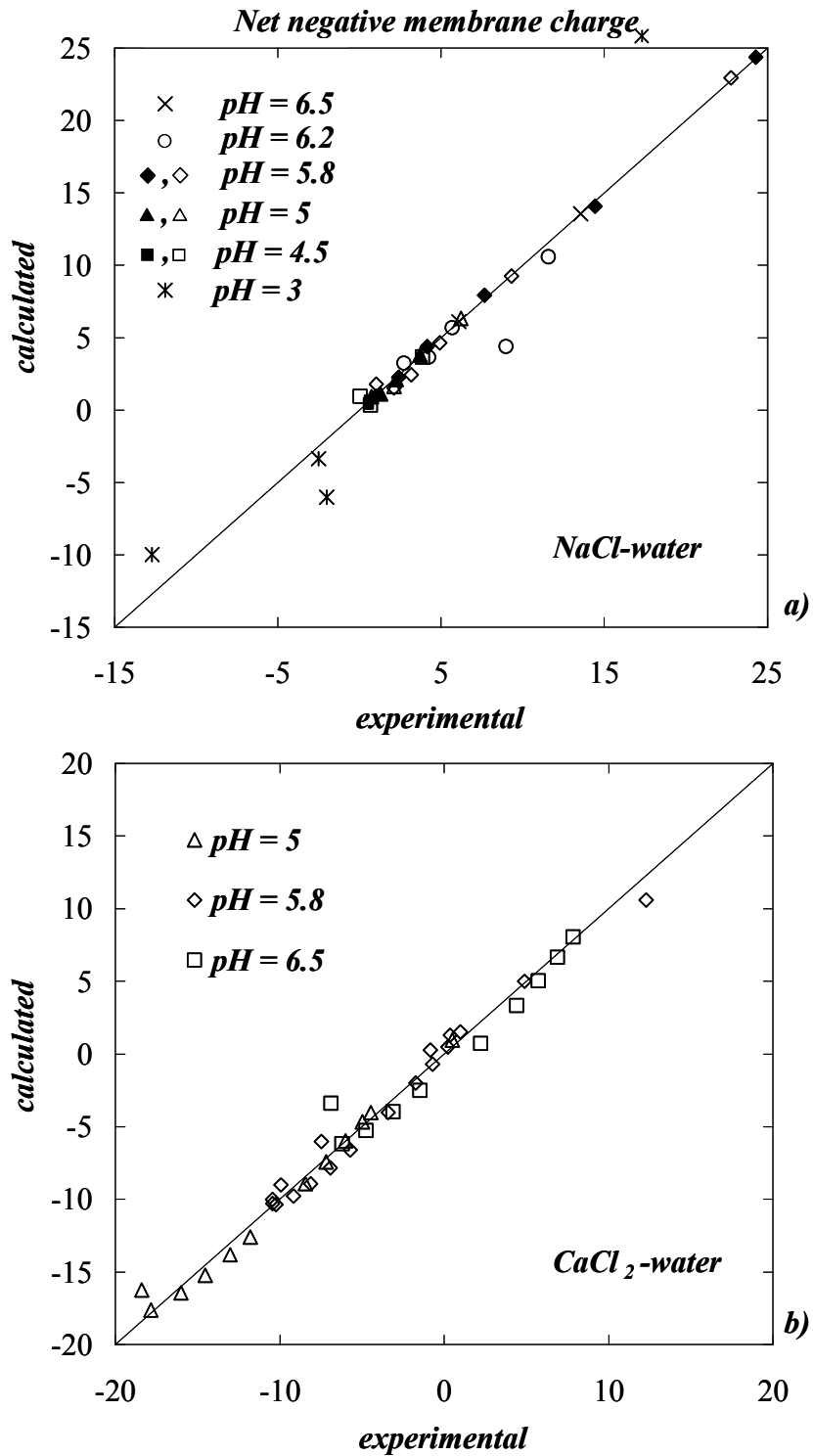


Figura 6 Confronto tra i risultati del fitting (“calculated”) effettuato con il modello “ADS-AMF” ed i corrispondenti valori “sperimentali” (a) NaCl-acqua (i simboli chiusi e si riferiscono a DK99; i simboli aperti, × e ○ si riferiscono a DK02). (b) CaCl<sub>2</sub>-acqua.



## IV.5 DISCUSSIONE DEI RISULTATI E CONCLUSIONI

In questo capitolo è stata presentata una versione rigorosa dell'“adsorption-amphoteric model” ed è stata utilizzata per descrivere il comportamento della carica di membrana per il caso di membrane poliammidiche da NF operanti con soluzioni di NaCl-acqua o CaCl<sub>2</sub>-acqua.

Con riferimento ai risultati riportati nelle Figure da 2 a 4, si può trarre la semplice conclusione che per le membrane Desal DK, la carica è il risultato di effetti opposti causati dal site-binding dei contro-ioni sui siti idrofilici dissociati e dall'adsorbimento competitivo sui siti idrofobici.

I fenomeni sono evidenti nel caso di membrane DK02; con soluzioni acquose di NaCl e di CaCl<sub>2</sub>, a fissato valore di pH, questi sono responsabili della presenza di un punto di minimo ( $-X$ ) in funzione della concentrazione di sale, come appare nella Figura 3a) e Figura 5, rispettivamente. Tuttavia, sia la posizione sia il valore del punto di minimo assumono un significato e una rilevanza molto diversa nei due casi.

Nel caso di soluzioni di NaCl-acqua, l'adsorbimento competitivo sui siti idrofobici è dominante rispetto agli effetti del site-binding dei contro-ioni, in tutto in campo di concentrazione analizzato, con l'eccezione dei valori di concentrazione più bassi. Per concentrazioni di sale superiori a 5 mol/m<sup>3</sup> di NaCl, gli effetti del site-binding del cloruro e del sodio sono così forti da coprire tutti i siti idrofilici dissociati; in altre parole, la carica propria di membrana, dovuta alla dissociazione acido/base dei siti idrofilici, è completamente schermata dagli ioni che interagiscono elettrostaticamente con i siti superficiali carichi. Di conseguenza, il contributo di ( $-X_{FIX}$ ) sulla carica totale è trascurabile e la carica negativa di membrana totale coincide con il contributo legato ai siti idrofobici ( $-X_{ADS}$ ). Il comportamento anfotero della membrana, funzione del pH, è

controllata dall'effetto competitivo dell'adsorbimento del cloruro rispetto a quello del sodio su siti idrofobici (Figura 3b). Anche i punti di carica nulla risultano sostanzialmente indipendenti dalla concentrazione di sale. (Figura 3b)).

La stessa conclusione può essere tratta nel caso dei campioni di DK99 (Figura 4), per i quali siamo in grado di evidenziare l'intervallo di concentrazione in cui l'adsorbimento competitivo risulta essere il meccanismo controllante. I punti di carica nulla, anche in questo caso, sono previsti essere indipendenti dalla concentrazione di sale. In linea di principio possiamo affermare che le membrane DK99 e DK02 si comportano alla stessa maniera, anche se è possibile effettuare un confronto soltanto ad alta concentrazione di sale in soluzione, in quanto non sono disponibili dati per valutare la carica propria per le DK99. Tuttavia possiamo affermare con fiducia che ci si aspetta lo stesso comportamento; quest'idea è sostenuta dall'andamento dei dati sperimentali osservati a  $\text{pH} = 3$  (Figura 4a)).

Nel caso di soluzioni di  $\text{CaCl}_2$ -acqua (Figura 5), al contrario, il site-binding del calcio sui siti idrofilici carichi influenza notevolmente la membrana carica, mentre il contributo del cloruro è trascurabile. A fissato  $\text{pH}$ , per basse concentrazioni di sale il meccanismo controllante la formazione della carica è il site-binding del calcio. L'effetto è così notevole che può portare ad un'inversione del segno rispetto a quello della carica propria: il comportamento anfotero della membrana dipende della concentrazione di sale. All'aumentare della concentrazione dell'elettrolita, l'adsorbimento del cloruro sui siti idrofobici diventa il meccanismo dominante e la carica di membrana assume il tipico comportamento osservato nel caso di soluzioni di  $\text{NaCl}$ -acqua (in cui la carica netta negativa di membrana aumenta man mano che cresce la concentrazione di sale).

La conclusione di questo studio porta quindi ad una notevole semplificazione nelle equazioni generali del modello ADS-AMF, che può essere ottenuta come conseguenza delle considerazioni presentate nelle sezioni precedenti.

- Nel caso di soluzioni di  $\text{NaCl}$ -acqua, l'Eq.<sup>ne</sup> (IV.38) può essere approssimata dall'Eq.<sup>ni</sup> (IV.44) e (IV.45) per la DK02 e la DK99, rispettivamente:

**membrana DK02**

$$\begin{aligned}
 -X &= -(X_{FIX} + X_{ADS}) \cong \\
 &\left[ \frac{X_{IMAX} K_A / (c_{H^+}^{fb} e^{-\phi_0})}{1 + k_{+SB} e^{-\phi'} c_s^{fb}} - \frac{X_{IMAX} K_B (c_{H^+}^{fb} e^{-\phi_0})}{1 + k_{-SB} e^{+\phi'} c_s^{fb}} \right] + X_{MAX} (k_{-ADS} e^{\psi'} - k_{+ADS} e^{-\psi'}) c_s^{fb} \\
 \text{(IV.44)} \quad &0 < c_s^{fb} < 50 \text{ mol/m}^3 \quad 4 < \text{pH} \leq 6.5 \\
 &\cong X_{MAX} (k_{-ADS} e^{\psi'} - k_{+ADS} e^{-\psi'}) c_s^{fb} \\
 &5 < c_s^{fb} < 50 \text{ mol/m}^3 \quad 4 < \text{pH} \leq 6.5
 \end{aligned}$$

**membrana DK99**

$$\begin{aligned}
 -X &= -(X_{FIX} + X_{ADS}) \cong \\
 \text{(IV.45)} \quad &\cong \frac{X_{MAX} (k_{-ADS} e^{\psi'} - k_{+ADS} e^{-\psi'}) c_s^{fb}}{1 + (k_{-ADS} e^{\psi'} + k_{+ADS} e^{-\psi'}) c_s^{fb}} \\
 &5 < c_s^{fb} < 50 \text{ mol/m}^3 \quad 3 \leq \text{pH} < 6.5
 \end{aligned}$$

- Nel caso di soluzioni di CaCl<sub>2</sub>-acqua, l'Eq.<sup>ne</sup> (IV.42) può essere approssimata dall'Eq.<sup>ne</sup> (IV.46):

**membrana DK02**

$$\begin{aligned}
 -X &= -(X_{FIX} + X_{ADS}) \cong \\
 \text{(IV.46)} \quad &\left[ \frac{X_{IMAX} K_A / (c_{H^+}^{fb} e^{-\phi_0})}{1 + k_{+SB} e^{-2\phi'} c_s^{fb}} (1 - k_{+SB} e^{-2\phi'} c_s^{fb}) - X_{IMAX} K_B (c_{H^+}^{fb} e^{-\phi_0}) \right] \\
 &+ 2 X_{MAX} k_{-ADS} e^{\psi'} c_s^{fb} \\
 &0 < c_s^{fb} < 300 \text{ mol/m}^3 \quad 5 \leq \text{pH} < 6.5
 \end{aligned}$$

È quindi evidente il vantaggio che si ottiene per la modellazione; nel caso di soluzioni di NaCl-acqua, per concentrazioni di sale superiori a 5 mol/m<sup>3</sup>, è sufficiente una relazione di tipo Langmuir per descrivere con adeguata precisione la dipendenza della carica di membrana dalla concentrazione salina e dal pH. La relazione contiene, al

massimo, tre parametri aggiustabili che tengono in conto dell'adsorbimento competitivo tra il cloruro ed il sodio. Le differenze osservate tra la DK99 e la DK02 sembrano essere legate principalmente ad un valore inferiore di  $X_{MAX}$  per la prima membrana.

Nel caso di soluzioni  $\text{CaCl}_2$ -acqua, sono necessari quattro parametri aggiustabili per descrivere la carica di membrana: la coppia di parametri relativi alle caratteristiche idrofiliche del materiale costituente la membrana ( $(X_{IMAX}K_A)$  e  $(X_{IMAX}K_B)$ ), il parametro relativo al site-binding del calcio ( $k_{+SB}e^{-2\phi}$ ) che può essere assunto come valore costante, e parametro relativo all'adsorbimento del cloruro ( $X_{MAX}k_{-ADS}e^{\psi'}$ ).

Come ultima conclusione, si può osservare che le potenzialità del modello ADS-AMF sono dovute principalmente alla sua semplicità e versatilità.

Il modello è in grado di descrivere andamenti della carica di membrana in funzione della concentrazione di sale e del pH che possono sembrare molto differenti tra loro ad una prima occhiata. In ogni caso, la carica di membrana è principalmente dovuta alla concomitanza degli effetti di tre meccanismi fisico-chimici di base che sono descritti in modo semplice, utilizzando l'approccio delle pseudo-reazioni chimiche. Tipicamente, la carica di membrana totale è data dal contributo di una carica propria sulla superficie della membrana, che è schermata degli ioni disciolti in soluzione, i quali danno luogo a fenomeni di site-binding sui siti idrofilici dissociati, e dal contributo di una carica adsorbita sui siti idrofobici della membrana.

L'aspetto più innovativo è rappresentato dalla possibilità di descrivere ogni fenomeno individualmente; ciò permette a sua volta di studiare l'effetto di ogni meccanismo sulla formazione della carica di membrana in maniera specifica.

Infine, risulta evidente come il modello sia in grado di predire il comportamento anfotero della membrana e, corrispondentemente, i punti carica nulla, i quali possono dipendere dal pH, nonché dalla concentrazione di elettroliti. Inoltre, la struttura del modello ADS-AMF è così semplice e versatile che può essere facilmente estesa al caso di soluzioni multicomponente.

## NOTAZIONE

$a$	attività	
$c$	concentrazione molare	$\text{mol m}^{-3}$
$Dev_j$	deviazione standard Eq. <sup>ne</sup> (IV.43)	$\text{mol m}^{-3}$
$F$	costante di Faraday	$\text{C mol}^{-1}$
$\Delta G^0$	energia libera di Gibbs	$\text{J mol}^{-1}$
$k_{-SB}$	costante di site-binding per l'anione Eq. <sup>ne</sup> (IV.23)	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
$k_{+SB}$	costante di site-binding per il catione Eq. <sup>ne</sup> (IV.22)	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
$K_A$	costante di equilibrio acido Eq. <sup>ne</sup> (IV.6)	$\text{mol m}^{-3}$
$K_B$	costante di equilibrio basico Eq. <sup>ne</sup> (IV.5)	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
$k_{C^{z+}SB}$	costante di site-binding per il catione Eq. <sup>ne</sup> (IV.18)	
$k_{A^{z-}SB}$	costante di site-binding per l'anione Eq. <sup>ne</sup> (IV.20)	
$K_{iADS}$	costante di adsorbimento dello ione "i" Eq. <sup>ne</sup> (IV.13)	
$k_{iADS}$	costante di adsorbimento dello ione "i" Eq. <sup>ne</sup> (IV.14)	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
$r_P$	raggio medio della membrana	$\text{m}$
$R$	costante universale dei gas	$\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
$RH ; R_IH$	gruppi funzionali idrofobici/idrofilici	
$RHM^{z_i}$	complesso di adsorbimento sui gruppi idrofobici	
$R_1^- ; R_1H_2^+$	gruppi idrofilici deprotonati/protonati	
$(R_1^- C^{z+}) ; (R_1 H_2^+ A^{z-})$	"ion-pairs" dovuti al site-binding	
$T$	temperatura	$\text{K}$
$X$	densità di carica volumetrica	$\text{mol m}^{-3}$
$X_{ADS} ; X_{FLX}$	contributo dei siti idrofobici/idrofilici alla carica	$\text{mol m}^{-3}$
$X_{MAX} ; X_{IMAX}$	concentrazione totale dei siti idrofobici/idrofilici caricabili	$\text{mol m}^{-3}$
$z$	valenza	
<i>Lettere greche</i>		
$\delta$	spessore effettivo della membrana	$\text{m}$
$\mu$	potenziale elettrochimico	$\text{J mol}^{-1}$
$\nu$	coefficiente stechiometrico	
$\varphi$	potenziale elettrico	$\text{V}$
$\varphi_0$	potenziale elettrico sulla superficie della membrana (Eq. <sup>ne</sup> (IV.7))	$\text{V}$
$\varphi_b$	potenziale elettrico nel seno della fase	$\text{V}$
$\bar{\varphi}$	potenziale di screening definito nelle Eq. <sup>mi</sup> (IV.18) - (IV.20)	$\text{V}$
$\varphi'$	contributo elettrostatico al site-binding relativo al bulk della fase (Eq. <sup>ne</sup> (IV.34))	
$\varphi''$	contributo elettrostatico al site-binding relativo al bulk della fase (Eq. <sup>ne</sup> (IV.39))	
$\psi$	potenziale elettrico definito in Figura 2c)	$\text{V}$

*Apici e pedici*

'	potenziale adimensionale relativo al bulk della fase
1, -	anione
2, +	catione
<i>ADS</i>	adsorbimento competitivo
<i>b</i>	bulk
<i>fb</i>	bulk dell'alimentazione
<i>i</i>	generico ione
<i>r</i>	generico reagente
<i>RS</i>	stato di riferimento
<i>s</i>	sale
<i>SB</i>	site-binding
<i>tot</i>	totale

**BIBLIOGRAFIA**

1. Ariza, M. J. Benavente, J. *J. Membr. Sci.* **2001**, *190*, 119-132.
2. Takagi, R. Nakagaki, M. *J. Membr. Sci.* **1990**, *53*, 19-35.
3. Takagi, R. Nakagaki, M. *J. Membr. Sci.* **2000**, *170*, 19-25.
4. Tay, J. H. Liu, J. Sun, D. D. *Water Research* **2002**, *36*, 585-598.
5. Lyklema, J. **1995**, *Fundamentals of interface and colloid science, Vol II: Solid-Liquid interfaces*. Academic Press, New York and London.
6. Nystrom, M. Kaipia, L. Luque, S. *J. Membr. Sci.* **1995**, *98*, 249-262.
7. Hagemeyer, G. Gimbel, R. *Desalination* **1998**, *117*, 247-256.
8. Xu, Y. Lebrun, R. E. **1999**, *158*, 93-104.
9. Szoke, S. Patzay, G. Weiser, L. *Desalination* **2002**, *151*, 123-129.
10. Quin, J. Oo, M.H. Lee H. Coniglio, B. *J. Membr. Sci.* **2004**, *232*, 53-159.
11. Labbez, C. Fievet, P. Szymczyk, A. Vidonne, A. Foissy, A. Pagetti, J. *Sep. Purif. Technol.* **2003**, *30*, 47-55.
12. Bandini, S. Drei, J. Vezzani, D. *J. Membr. Sci.* **2005**, *264*, 65-74.
13. Van Gestel, T. Vandecasteele, C. Buekenhoudt, A. Dotremont, C. Luyten, J. Leysen, R. Van der Bruggen, B. Maes, G. *J. Membr. Sci.* **2002**, *209*, 379-389.
14. Bowen, W.R. Welfoot, J.S. *Chem. Eng. Sci.* **2002**, *57*, 1121-1137.
15. Bandini, S. Vezzani, D. *Chem. Eng. Sci.* **2003**, *58*, 3303-3326.
16. Wang, X. Wang, W. Wang, D. *Desalination* **2002**, *145*, 115-122.
17. Paugam, L. Taha, S. Dorange, G. Jaouen, P. Quéméneur, F. *J. Membr. Sci.* **2004**, *231*, 37-46.
18. Mazzoni, C. Bandini, S. *Sep. Purif. Technol.* **2006**, *52*, 232-240.
19. Mazzoni, C. Bruni, L. Bandini, S. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46*, 2254-2262.
20. Afonso, M. D. Hagemeyer, G. Gimbel, R. *Sep. Purif. Technol.* **2001**, *22-23*, 529-541.
21. Childress, E. Elimelech, M. *J. Membr. Sci.* **1996**, *119*, 253-268.
22. Peeters, J.M.M. Mulder, M.H.V. Strathmann, H. *Coll. and Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* **1999**, *150*, 247-259.
23. Teixeira, M.R. Rosa, M.J. Nystrom, M. *J. Membr. Sci.* **2005**, *265*, 160-166.
24. Mänttari, M. Pihlajamäki, A. Nyström, M. *J. Membr. Sci.* **2006**, *280*, 311-320.

25. Takagi, R. Nakagaki, M. *J. Membr. Sci.* **1992**, *71*, 189-200.
26. Takagi, R. Nakagaki, *Sep. Purif. Technol.* **2003**, *32*, 65-71.
27. de Lint, W. B. S. Biesheuvel, P. M. Verweij, H. *J. of Coll. & Interface Sci.* **2002**, *251*, 131-142.
28. Bandini, S. *J. Membr. Sci.* **2005**, *264*, 75-86.
29. Bandini, S. Mazzoni, C. *Desalination* **2005**, *184*, 1307-1316.
30. Bruni, L. Bandini, S. *J. Membr. Sci.* **2008**, *308*, 136-151.
31. Yates, D.E. Levine, S. Healy, T.W. *J. Chem. Soc., Faraday Transactions I* **1974**, *70*, 1807-1818.
32. Davis, J.A. James, R.O. Leckie, J.O. *J. of Coll. & Interface Sci* **1978**, *63*, 480-499.
33. Shaw, J.D. **1992**,. *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, Fourth Edition. Butterworth-Heinemann, Oxford.
34. Ernst, M. Bismark, A. Springler, J. Jekel, M. *J. Membr. Sci.* **2000**, *165*, 251-259.
35. Hagemeyer, G. Gimbel, R. *Sep. Purif. Technol.* **1999**, *15*, 19-30.
36. Schaep, J. Vandecasteele, C. *J. Membr. Sci.* , *188*, 129-136.
37. Ariza, M. J. Cañas, A. Malfeito, J. Benavente, J. *Desalination*, **2002**, *148*, 377-382.
38. Hall, M.S., Starov, W.M. Lloyd, D.R. *J. Membr. Sci.* **1997**, *128*, 23.
39. Mafè, S., Ramirez, P. Pellicer, J. *J. Membr. Sci.* **1998**, *138*, 269.



---

# CAPITOLO V

---

## **STUDIO DEI FENOMENI RELATIVI AL MECCANISMO DI FORMAZIONE DELLA CARICA**

*“Io ritornai da la santissima onda  
rifatto sì come piante novelle  
rinnovellate di novella fronda,  
puro e disposto a salire a le stelle”*

## V.1 INTRODUZIONE

Nel capitolo precedente è stato introdotta e presentata una versione rigorosa ed aggiornata del modello teorico “adsorption amphoteric” atto a interpretare e descrivere i principali fenomeni coinvolti nel meccanismo di formazione della carica superficiale in membrane da NF. L’analisi accurata della carica di membrana permette di interpretare in maniera corretta i risultati sperimentali osservati nel caso di NF di soluzioni elettrolitiche; va ribadito, inoltre, che la questione della modellazione del meccanismo di formazione della carica di membrana deve essere distinto dalla questione relativa alla modellazione dei meccanismi di trasporto e partizione all'interno dei pori della membrana.

Come è stato ampiamente discusso, l'aspetto più innovativo del modello è essenzialmente legato alla sua struttura; basandosi su tre fenomeni considerati fondamentali per la formazione della carica, il modello è in grado di descrivere in maniera semplice, comportamenti molto diversi tra loro per la carica di membrana, ottenuti al variare della concentrazione di sale e del pH (osservati per diversi tipi di elettroliti); inoltre il modello è anche in grado di prevedere il comportamento anfotero osservato per le membrane, messo in evidenza da differenti prove sperimentali in funzione del pH e della concentrazione di elettrolita (Figure 3b) e 4b) Cap. IV). In aggiunta, il modello consente di analizzare, al variare delle condizioni operative, il contributo di ciascun meccanismo coinvolto, in modo da poter evidenziare il meccanismo controllante la formazione della carica di membrana. Infine, il modello può essere utilizzato per ottenere delle relazioni analitiche per la carica di membrana in funzione della concentrazione salina e del pH, che può essere usato per interpretare i dati ottenuti da differenti tecniche di misurazione (sia da misurazioni dirette, come i dati di streaming potential, che da misure indirette, quali l'elaborazione di dati di reiezione). In alternativa, le relazioni ottenute possono essere inserite in un qualsiasi modello di trasporto in cui la carica di membrana può essere considerata una funzione locale della concentrazione di sale all'interno del poro o come carica di volume uniformemente distribuita sulla membrana, in funzione della concentrazione di elettrolita e pH nell'alimentazione.

In questo capitolo il modello ADS-AMF è utilizzato come uno strumento predittivo per indagare l'effetto del site-binding dei contro-ioni in relazione all'effetto dell'adsorbimento competitivo, al variare delle condizioni operative. Basandosi sui risultati ottenuti nel caso di soluzioni di NaCl e CaCl<sub>2</sub>-acqua con la membrane Desal DK, è stata effettuata un'analisi della dipendenza dei parametri contenuti nell'espressione generale del modello ADS-AMF dalle condizioni operative, in particolar modo il pH; i risultati di tale studio hanno permesso di prevedere gli andamenti qualitativi della carica di membrana al variare del tipo di elettrolita analizzato nonché del pH e della concentrazione nella soluzione da trattare. Inoltre, viene riportata un'analisi di sensitività attraverso la quale è analizzato il ruolo dell'adsorbimento competitivo.

Sono studiati ed analizzati i casi di soluzioni acquose contenenti un unico elettrolita, sia simmetrico (1:1, 2:2) che non-simmetrico (1:2, 2:1), assumendo come riferimento membrane in poliammide del tipo delle Desal, perdendo come riferimento per i parametri caratteristici del materiale polimerico valori del tutto simili a quelli calcolati per le membrane Desal-5 DK riportati nel capitolo precedente. Il principale obiettivo del presente lavoro è di mostrare che possono esistere diversi andamenti relativi alla carica di membrana in funzione della concentrazione del sale, del tipo di elettrolita e del pH e che il modello ADS-AMF permette di analizzare e discutere il peso relativo dei fenomeni considerati al fine di determinare e interpretare l'effetto macroscopico corrispondente; inoltre si vuole evidenziare come, prendendo in considerazione i medesimi tre meccanismi considerati fondamentali per la formazione della carica, il modello sia in grado di descrivere ed interpretare andamenti apparentemente molto differenti tra loro.

## V.2 PREVISIONI DEL MODELLO ADS-AMF

Di seguito, vengono riportati i risultati ottenuti dall'applicazione del modello quale strumento per analizzare l'effetto del site-binding dei contro-ioni rispetto all'adsorbimento competitivo per diverse condizioni operative, nel caso di soluzioni acquose contenenti singoli elettroliti. Lo studio viene svolto prendendo come riferimento una membrana in poliammide del tipo Desal, assumendo gli stessi valori dei parametri idrofilici caratteristici del materiale polimerico ( $X_{IMAX}$ ,  $K_A$ ,  $K_B$ , IEP).

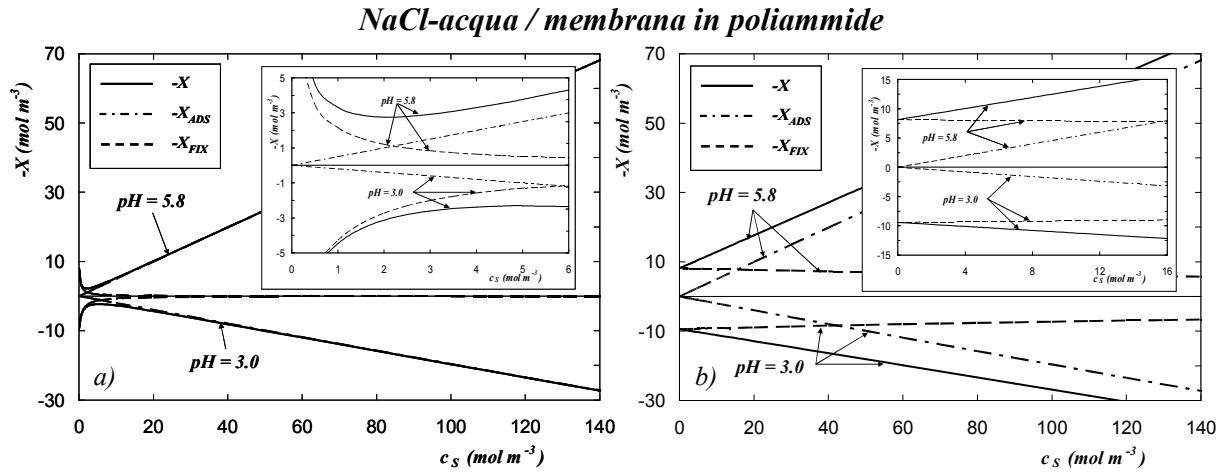
Lo studio è diviso in due parti. In primo luogo, l'indagine viene eseguita per soluzioni acquose di NaCl e CaCl<sub>2</sub>, in condizioni operative per le quali sono disponibili dati sperimentali di carica di membrana. In secondo luogo, viene eseguita un'analisi di sensibilità variando i parametri del site-binding, sia nel caso di sali simmetrici (1:1, 2:2) sia per sali non simmetrici (1:2, 2:1), avvalendosi delle informazioni ottenute dall'applicazione del modello ai casi di studio relativi ad NaCl e CaCl<sub>2</sub>. Si fa notare che i valori dei parametri utilizzati sono riportati, di volta in volta, nella tabella inserita nella corrispondente figura.

Per tutti i casi esaminati, la carica netta negativa totale di membrana ( $-X$ ), nonché i contributi relativi ai siti idrofilici ( $-X_{FIX}$ ) ed ai siti idrofobici ( $-X_{ADS}$ ) sono riportati in funzione della concentrazione di sale in alimentazione, per due diversi valori di pH corrispondenti a valori di carica propria di segno opposto.

Le specifiche equazioni per la carica di membrana valide per i singoli elettroliti in esame si ottengono semplicemente sostituendo a  $M^{z+}$  e  $X^{z-}$ , presenti nell'espressione generale riportata in Tabella 1 del Capitolo IV, i rispettivi cationi ed anioni componenti il sale.

I risultati ottenuti nel caso di NaCl sono riportati nella Figura 1; i parametri relativi all'adsorbimento competitivo sono stati assunti in analogia con quanto ottenuto per le membrane DK99 e DK02 (si vedano le Tabelle 3 e 4 del Cap. IV come confronto). Le curve a pH = 5,8 (Figura 1a)) corrispondono all'incirca al caso sperimentale riportato nella Figura 3 del Cap. IV. Apparentemente, a pH = 5,8, il site-binding è importante nel

determinare la carica di membrana solo per concentrazioni di sale molto basse; all'aumentare della concentrazione di sale, la carica propria di membrana dovuta alla dissociazione acido/base dei siti idrofilici è completamente schermata dal site-binding



<i>pH</i>	a)		b)	
	5.8	3.0	5.8	3.0
$X_{MAX} (k_{-ADS}e^{w'} - k_{+ADS}e^{-w'}) (-)$	0.5	-0.2	0.5	-0.2
$\phi_0 RT/F (mV)$	-94.0	70.0	-94.0	70.0
$k_{-SB}e^{+\phi'} (m^3/mol)$	1.7	1.7	$3 \times 10^{-3}$	$3 \times 10^{-3}$
$k_{+SB}e^{-\phi''} (m^3/mol)$	1.7	1.7	$3 \times 10^{-3}$	$3 \times 10^{-3}$
$X_{IMAX} (mol/m^3) = 10000 \quad K_B/K_A (m^3/mol)^2 = 250 \quad X_{IMAX}K_A (mol/m^3)^2 = 10 \quad IEP = 4.2 (\phi'_0=0)$				

Figura 1 Modello ADS-AMF. L'effetto del site-binding dei contro-ioni ( $-X_{FIX}$ ) in confronto con l'adsorbimento competitivo ( $-X_{ADS}$ ) sulla carica totale di membrana ( $-X$ ) per vari pH e concentrazione di sale nella corrente in alimentazione.

dei contro-ioni ( $-X_{FIX}$  tende rapidamente a zero), e la carica netta di membrana va a coincidere con la carica di adsorbimento. La competizione tra il site-binding dei contro-ioni e l'adsorbimento competitivo è la causa della presenza del punto di minimo nella funzione ( $-X$ ) vs la concentrazione di sale. Lo stesso trend è previsto in maniera rovesciata a pH = 3, in cui un punto di massimo è messo in evidenza a bassi valori di concentrazione; per inciso, si può osservare che questo comportamento appare anche nei dati sperimentali riportati in Figura 4a) del Cap. IV.

Gli andamenti ottenuti in Figura 1a) sono connessi alla intensità del site-binding, prevista dal modello come molto elevata. Come l'intensità del site-binding diminuisce (Figura 1b)), la carica di membrana è data dal contributo della carica di adsorbimento e dalla carica propria, che risulta essere completamente schermata dal site-binding solo a concentrazioni molto elevate. In entrambi i casi riportati in Figura 1, il comportamento anfotero della membrana risulta essere il risultato di un effetto competitivo dell'adsorbimento su siti idrofobici tra il cloruro ed il sodio.

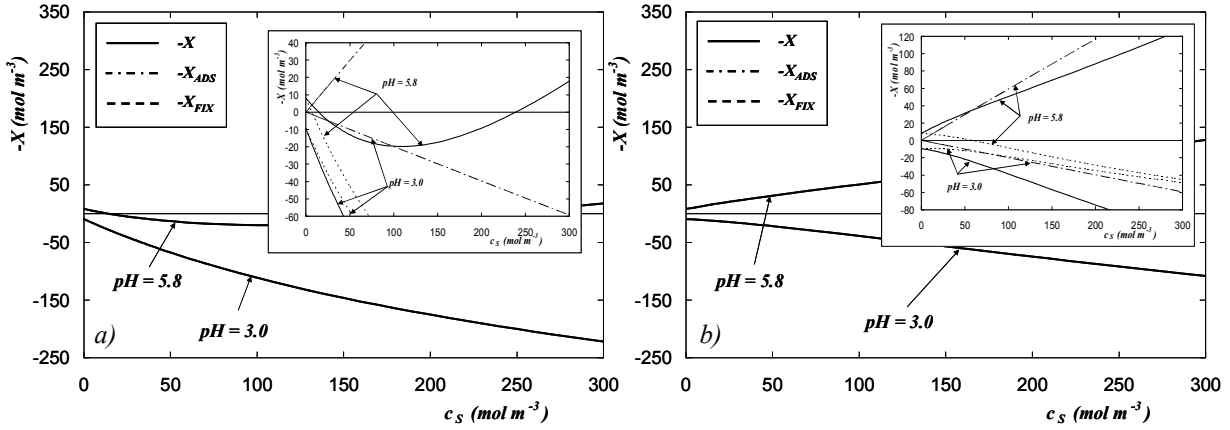
Lo stesso tipo di indagine è effettuata nel caso del  $\text{CaCl}_2$ ; i risultati sono riportati in Figura 2. Le linee a  $\text{pH} = 5,8$  (Figura 2a)) corrispondono all'incirca al caso sperimentale riportate nella Figura 5 del Cap. IV, per il quale si è ottenuto un contributo del site-binding relativo al cloruro trascurabile rispetto allo stesso fenomeno relativo al calcio. Apparentemente, a causa della doppia valenza del catione, lo screening della carica propria da parte del calcio è rilevante e può portare ad un'inversione del segno della carica rispetto a quello esistente per la carica propria ( $-X_{FIX}$  diventa negativa). Di conseguenza, la membrana assume un comportamento anfotero dipendente dalla concentrazione di sale. All'aumentare di quest'ultima, il meccanismo dell'adsorbimento del cloruro sui siti idrofobici diventa prevalente e può verificarsi nuovamente un'inversione di segno della carica totale di membrana.

Sotto l'ipotesi che i parametri di site-binding siano indipendenti dal pH (Tabella 3 Cap. IV), a  $\text{pH} = 3$  l'adsorbimento del catione sui siti idrofobici prevale su quello dell'anione (in analogia con quanto osservato per il caso di  $\text{NaCl}$ ); la corrispondente carica totale di membrana nelle condizioni di pH acido è prevista come una funzione monotona con la concentrazione (Figura 2a)). Nel caso in cui la forza del site-binding del cloro sia comparabile con il site-binding del calcio, non è prevista nessuna inversione di segno ed anche in questo caso la funzione rappresentante la carica di membrana totale è prevista essere monotona anche a  $\text{pH} = 5,8$  (Figura 2b)).

I comportamenti ottenuti in Figura 2 mettono in evidenza che, nel caso di soluzioni  $\text{CaCl}_2$ -acqua, la carica di membrana è il risultato degli effetti concomitanti del site-binding dei contro-ioni vs l'adsorbimento competitivo, ma anche il valore relativo

dei parametri di site-binding possono influenzare il valore e il segno della carica di membrana.

*CaCl<sub>2</sub>-acqua / membrana in pliammide*



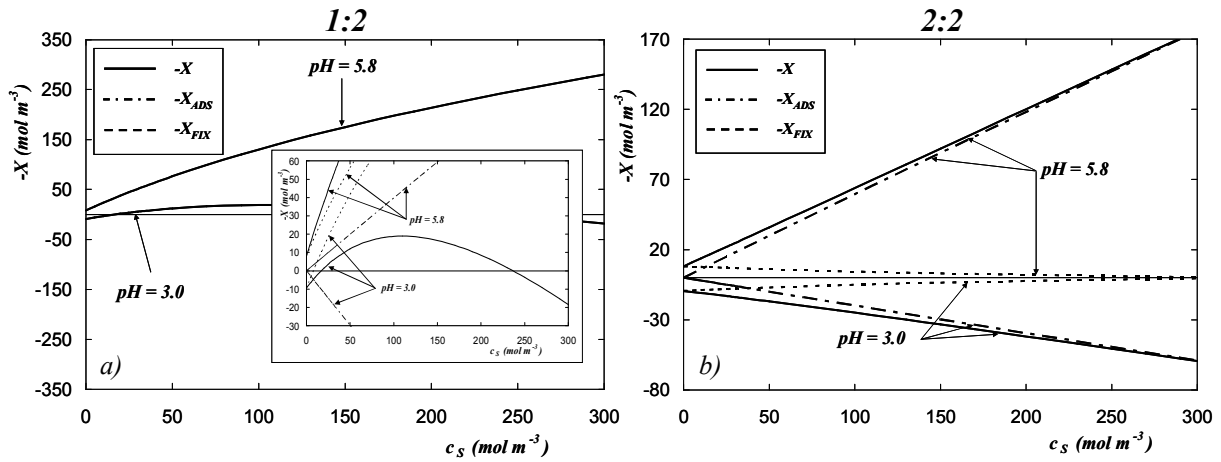
<i>pH</i>	<i>a)</i>		<i>b)</i>	
	5.8	3.0	5.8	3.0
$X_{MAX} (k_{-ADS} e^{\psi'} - k_{+ADS} e^{-2\psi'}) (-)$	0.3	-0.1	0.3	-0.1
$\phi_0 RT/F (mV)$	-94.0	70.0	-94.0	70.0
$k_{-SB} e^{+\phi'} (m^3/mol)$	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$	$3 \times 10^{-3}$	$3 \times 10^{-3}$
$k_{+SB} e^{-2\phi'} (m^3/mol)$	$4 \times 10^{-3}$	$4 \times 10^{-3}$	$3 \times 10^{-3}$	$3 \times 10^{-3}$

$X_{IMAX} (mol/m^3) = 10000 \quad K_B/K_A (m^3/mol)^2 = 250 \quad X_{IMAX} K_A (mol/m^3)^2 = 10 \quad IEP = 4.2 (\phi'_0 = 0)$

Figura 2 Modello ADS-AMF . L'effetto del site-binding dei contro-ioni ( $-X_{FIX}$ ) in confronto con l'adsorbimento competitivo ( $-X_{ADS}$ ) sulla carica totale di membrana ( $-X$ ) per vari pH e concertazione di sale nella corrente in alimentazione.

L'analisi di sensitività relativa al site-binding dei contro-ioni sui siti idrofilici dissociati è completata con la previsione, mediante il modello ADS-AMF, del comportamento della carica di membrana per i casi di soluzioni contenenti elettroliti (1:2) e (2:2); i risultati sono riportati in Figura 3, i parametri sono stati stimati prossimi a quelli ottenuti nei casi precedenti. Nel caso di sale non-simmetrico (1:2) (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ad esempio), riportato in Figura 3a), a prima vista a pH = 3, la carica di membrana totale può subire un'inversione di segno vs la concentrazione di sale. Si ottiene la stessa inversione di tendenza ottenuta nel caso di soluzioni di CaCl<sub>2</sub> (Figura 2a)), sale non-simmetrico (2:1). Buone previsioni sono ottenute anche nel caso di sali bivalenti

## sale-acqua / membrana in poliammide



	a)		b)	
<i>pH</i>	5.8	3.0	5.8	3.0
$X_{MAX} (k_{-ADS} e^{-z-\psi'} - k_{+ADS} e^{-z+\psi'}) (-)$	0.2	-0.3	0.3	-0.1
$\phi'_0 RT/F (mV)$	-94.0	70.0	-94.0	70.0
$k_{-SB} e^{-z-\phi'} (m^3/mol)$	$4 \times 10^{-3}$	$4 \times 10^{-3}$	$3 \times 10^{-3}$	$3 \times 10^{-3}$
$k_{+SB} e^{-z+\phi''} (m^3/mol)$	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$	$3 \times 10^{-3}$	$3 \times 10^{-3}$
$X_{IMAX} (mol/m^3) = 10000 \quad K_B/K_A (m^3/mol)^2 = 250 \quad X_{IMAX} K_A (mol/m^3)^2 = 10 \quad IEP = 4.2 (\phi'_0 = 0)$				

Figura 3 Modello ADS-AMF. NF di soluzioni acquose contenenti singoli elettroliti binari con membrane del tipo Desal. Simulazione della carica volumetrica di membrana per vari valori di pH e di concentrazione di sale nell'alimentazione.

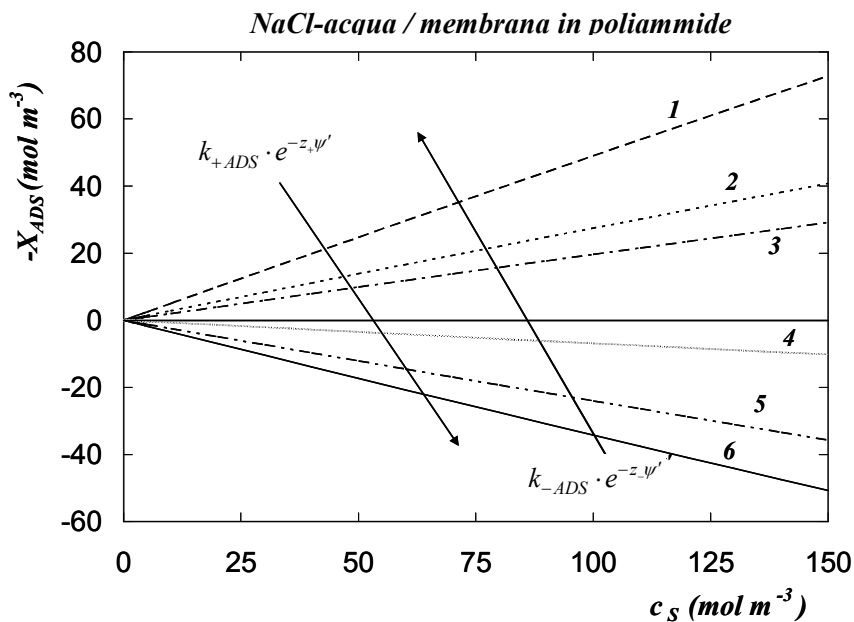
simmetrici (2:2) ( $\text{CaSO}_4$  ad esempio), riportato nella Figura 3b), che mostra un comportamento molto simile a quello ottenuto per il caso del sale simmetrico NaCl riportato in Figura 1b).

Da un punto di vista generale, possiamo affermare che il comportamento della carica totale volumetrica responsabile è dato dalla relazione esistente tra la valenza dello ione multivalente e il segno della carica propria; nel caso in cui lo ione bivalente sia il co-ione, la carica di membrana totale presenta con un andamento monotono con la concentrazione di sale, al contrario, nel caso in cui il sale bivalente è il contro-ione, la carica totale di membrana è data da una funzione unimodale, caratterizzata da un'estremante. In entrambi i casi, la carica risultante è data dalla somma dei contributi di una carica propria, del site-binding e di una carica di adsorbimento. Tuttavia, nel



primo caso, tutti i contributi portano ad un aumento di  $-X$  e il valore assoluto della carica di membrana aumenta man mano che il forza ionica dell'alimentazione aumenta; nel secondo caso gli effetti del site-binding sono opposti a quelli dell'adsorbimento competitivo e il comportamento anfotero dipende dalla concentrazione di sale .

Per finire, l'analisi è completata prendendo in considerazione anche l'effetto dell'adsorbimento competitivo. In Figura 4 è rappresentato il risultato relativo allo studio del ruolo dell'effetto competitivo tra l'adsorbimento dell'anione rispetto a quello del catione sui siti idrofobici ( $-X_{ADS}$ ), per il caso rappresentativo di soluzioni acquose contenenti NaCl. Anche in questo caso, si fa riferimento a una membrana tipo Desal ed i parametri del modello sono stimati sulla base dei risultati ottenuti per i casi reali (si vedano le Figure 3 e 4 del Cap. IV). Lo studio è realizzato modificando il rapporto  $k_{-ADS}e^{-z_-\psi'} / k_{+ADS}e^{-z_+\psi'}$ , al fine di simulare l'effetto del pH e del materiale della membrana sui parametri di adsorbimento.



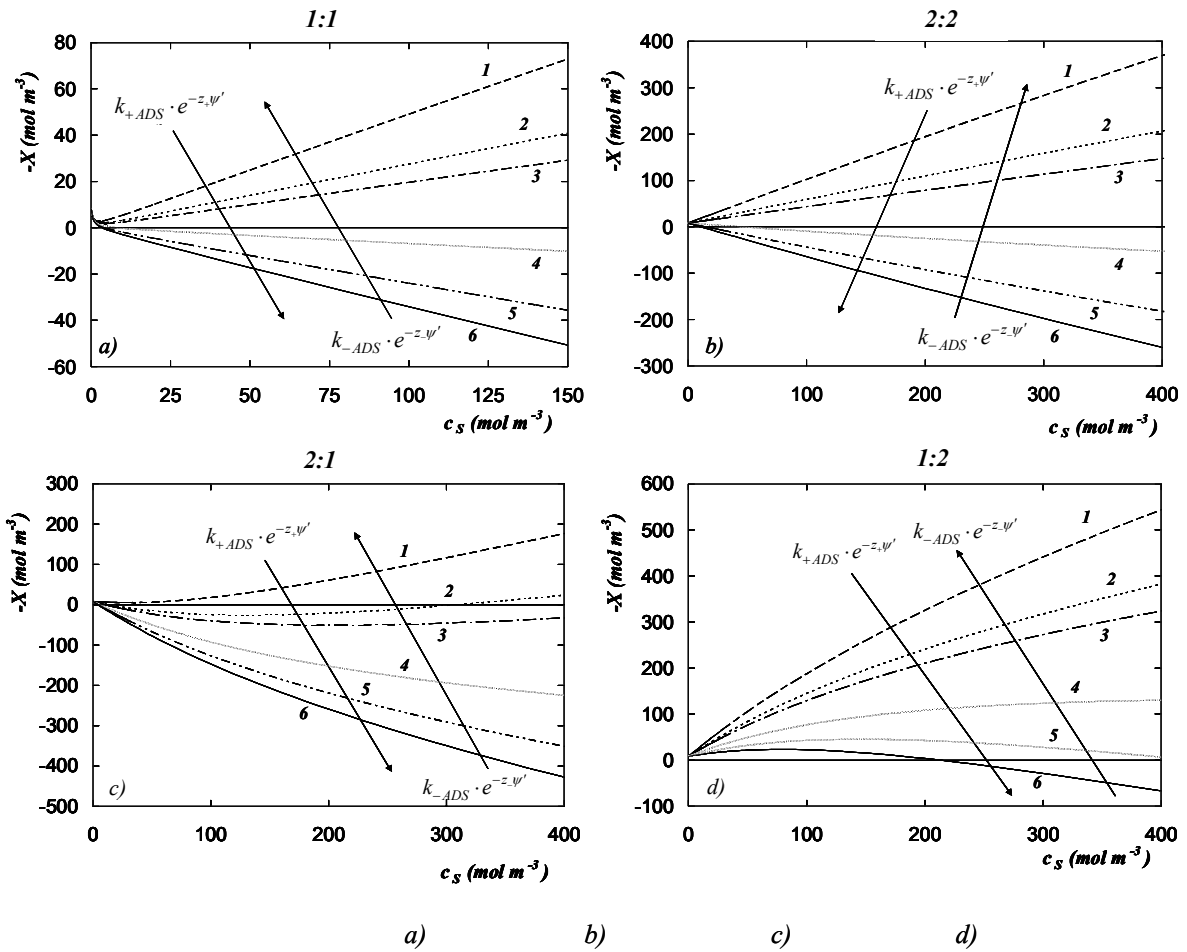
$X_{MAX} = 5000 \text{ mol/m}^3$	1	2	3	4	5	6
$k_{-ADS} e^{-z_-\psi'} (\text{m}^3/\text{mol})$	$1.5 \times 10^{-4}$	$1.3 \times 10^{-4}$	$1.2 \times 10^{-4}$	$9.3 \times 10^{-5}$	$7.5 \times 10^{-5}$	$6.5 \times 10^{-5}$
$k_{+ADS} e^{-z_+\psi'} (\text{m}^3/\text{mol})$	$5.0 \times 10^{-5}$	$7.2 \times 10^{-5}$	$8.0 \times 10^{-5}$	$1.1 \times 10^{-4}$	$1.2 \times 10^{-4}$	$1.3 \times 10^{-4}$

Figura 4 Modello ADS-AMF. NF di soluzioni acquose di NaCl: studio dell'effetto dell'adsorbimento competitivo sui siti idrofobici dell'anione rispetto al catione.

L'effetto complessivo dovuto all'adsorbimento competitivo sulla carica totale di membrana è riportato in Figura 5, in cui sono presi in considerazione i casi specifici sale simmetrico e non-simmetrico. I calcoli sono stati effettuati ipotizzando gli stessi valori dei parametri relativi all'adsorbimento competitivo utilizzati per il caso di NaCl (Figura 4); questa ipotesi significa semplicemente che la carica di adsorbimento correlata ai siti idrofobici è principalmente legata alla valenza della specie ionica, piuttosto che al tipo di elettrolita considerato. Tale ipotesi può essere certamente rimossa una volta disponibili i relativi risultati sperimentali; tuttavia, un comportamento molto simile è stato già osservato da Bowen et al. <sup>4</sup> e da Tsuru et al. <sup>5</sup> nel caso di miscele di NaCl-acqua, nonché per quelle di Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-acqua, e che è stato utilizzato per predire il comportamento della carica di membrana nel caso di miscele degli stessi elettroliti, per valori di pH in cui la membrana risultata carica negativamente.

Anche in questo caso i risultati riportati nella Figura 4 e nella Figura 5 mettono chiaramente in evidenza i diversi comportamenti osservati per sali simmetrici e non-simmetrici. Nel caso di sali simmetrici, la carica di membrana presenta sempre un comportamento monotono, mentre nel caso di elettrolita non-simmetrico il tipo di funzione dipende dal ruolo relativo dell'adsorbimento su siti idrofobici in rapporto agli effetti del site-binding.

I risultati riportati in Figura 4 e Figura 5 possono essere confrontati con quelli ottenuti in Figura 1, Figura 2 e Figura 3 e si possono trarre le conclusioni generali, riportate di seguito.



	a)	b)	c)	d)		
$k_{-SB} e^{-z_psi'}$ (m <sup>3</sup> /mol)	1.7	$3 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-4}$	$4 \times 10^{-3}$		
$k_{+SB} e^{-z_psi'}$ (m <sup>3</sup> /mol)	1.7	$3 \times 10^{-3}$	$4 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-4}$		
$X_{1MAX} (mol/m^3) = 10000 \quad K_B/K_A (m^3/mol)^2 = 250 \quad X_{1MAX} K_A (mol/m^3)^2 = 10 \quad IEP = 4.2 (\varphi'_0 = 0)$						
$X_{MAX} = 5000 \text{ mol/m}^3$	1	2	3	4	5	6
$k_{-ADS} e^{-z_psi'}$ (m <sup>3</sup> /mol)	$1.5 \times 10^{-4}$	$1.3 \times 10^{-4}$	$1.2 \times 10^{-4}$	$9.3 \times 10^{-5}$	$7.5 \times 10^{-5}$	$6.5 \times 10^{-5}$
$k_{+ADS} e^{-z_psi'}$ (m <sup>3</sup> /mol)	$5.0 \times 10^{-5}$	$7.2 \times 10^{-5}$	$8.0 \times 10^{-5}$	$1.1 \times 10^{-4}$	$1.2 \times 10^{-4}$	$1.3 \times 10^{-4}$

Figura 5 Modello ADS-AMF. NF di soluzioni acquose contenenti singoli elettroliti binari con membrane tipo Desal. Simulazione della carica volumetrica di membrana in funzione della concentrazione di sale lato alimentazione, per diversi valori dei parametri di adsorbimento. pH = 5.8 ( $\varphi'_0 RT/F = -94$  mV).

a), b): Sali simmetrici; c), d): Sali non-simmetrici.

### V.3 CONCLUSIONI

In questo capitolo, è stato utilizzato il modello “adsorption-amphoteric” per indagare e determinare quali sono i fenomeni fondamentali che determinano il meccanismo di formazione della carica in membrane da NF.

Il modello è in grado di descrivere andamenti apparentemente molto diversi tra loro per la carica di membrana, in funzione della concentrazione di sale e del pH. Tipicamente, la carica totale di membrana è data dal contributo di una carica propria, che viene schermata dagli ioni disciolti in soluzione in conseguenza al fenomeno del site-binding sui siti idrofilici dissociati e dal contributo di una carica adsorbita situata sui siti idrofobici della membrana. L'effetto di tali fenomeni dipende dal materiale da cui la membrana è costituita, dalle condizioni operative, nonché dal tipo di elettrolita.

Dapprima il modello è stato applicato alle membrane poliammidiche Desal DK per le quali è disponibile una vasta serie di dati di carica, per il caso di soluzioni acquose contenenti elettroliti singoli, rispettivamente NaCl e CaCl<sub>2</sub>. Nell'intervallo di pH esaminati, la carica di membrana è il risultato di effetti opposti causati dal site-binding dei contro-ioni sui siti idrofilici dissociati e dall'adsorbimento competitivo degli ioni su siti idrofobici.

L'aspetto innovativo del modello è rappresentato dalla possibilità di descrivere ogni fenomeno individualmente, e questo, a sua volta, permette di studiare l'effetto di ogni meccanismo sulla formazione della carica complessiva di membrana.

Utilizzando il modello come uno strumento predittivo, si è analizzato e studiato l'effetto correlato al site-binding dei contro-ioni rispetto all'adsorbimento competitivo, per varie condizioni operative; in aggiunta, è stata effettuata un'analisi di sensitività in cui è stato studiato l'effetto complessivo dell'adsorbimento competitivo sulla carica di membrana totale. L'analisi è stata incentrata su soluzioni acquose contenenti singoli elettroliti simmetrica (1:1, 2:2) e non-simmetrico (1:2, 2:1) utilizzando come membrana caratteristica di riferimento una membrana in poliammide del tipo delle membrane Desal.

Nei casi in cui vengano presi in considerazione sali simmetrici, il valore assoluto della carica totale di membrana è direttamente collegato alla forza ionica alimentata. Per quanto riguarda i sali non-simmetrici, l'andamento qualitativo della carica di volume totale della membrana è dato dalla relazione esistente tra la valenza dello ione bivalente e il segno della carica propria. Nel caso in cui lo ione bivalente è il co-ione, la carica totale presenta con un andamento monotono con la concentrazione di sale: tutti i meccanismi contribuiscono a determinare la carica di membrana che è direttamente collegata alla forza ionica in alimentazione. Nel caso in cui, invece, lo ione bivalente è il contro-ione, la carica totale di membrana presenta un stremante in funzione della concentrazione di sale e può verificarsi un cambiamento di segno: dal momento che l'effetto del site-binding è opposto rispetto a quello dovuto all'adsorbimento competitivo, il comportamento anfotero della membrana dipenderà molto anche dalla concentrazione di sale.

### NOTAZIONE

$c$	concentrazione molare	$(\text{mol m}^{-3})$
$F$	costante di Faraday	$(\text{C mol}^{-1})$
$K_A$	costante di equilibrio acido	$(\text{mol m}^{-3})$
$K_B$	costante di equilibrio basico	$(\text{m}^3 \text{mol}^{-1})$
$k_{\pm SB}$	costante di site-binding	$(\text{m}^3 \text{mol}^{-1})$
$k_{\pm ADS}$	costante di adsorbimento	$(\text{m}^3 \text{mol}^{-1})$
$X_{ADS}/X_{FIX}$	contributo dei siti idrofobici/idrofilici alla carica	$(\text{mol m}^{-3})$
$X_{MAX}/X_{IMAX}$	concentrazione totale dei siti idrofobici/idrofilici caricabili	$(\text{mol m}^{-3})$
$\varphi_0$	potenziale elettrico sulla superficie della membrana	$(\text{V})$
$\varphi', \varphi''$	contributo elettrostatico adimensionale al site-binding relativo al bulk della fase	
$z$	valenza ionica	

### *Apici e Pedici*

'	potenziale adimensionale relativo al bulk della fase
+/-	catione/anione
$b$	bulk
$fb$	bulk dell'alimentazione

**BIBLIOGRAFIA**

1. Bruni, L. Bandini, S. *J. Membr. Sci.* **2008**, *308*, 136-151.
2. Bandini, S. Bruni, L. *On the mechanism of charge formation in nanofiltration membranes*, in "Surface Electrical Phenomena in Membranes and Microchannels", Anthony Szymczyk (Ed), Transworld Research Network, **2008**, 1-30.
3. Bruni, L. Bandini, S. *Site-binding and competitive adsorption in determining the membrane charge of nanofiltration membranes*, "PERMEA 2007 Membrane Science and Technology Conference of Visegrad Countries, 2-6 Settembre **2007**, Siófok, Hungary, full paper in "Permea 2007 CD-ROM", pag.1-4.
4. Bowen, W.R. Mukhtar, H. *J. Membr. Sci.* **1996**, *112*, 263-274.
5. Tsuru, T. Urairi, M. Nakao, S. Kimura, S. *J. Chem. Eng. Jpn* **1991**, *24*, 518-524.

---

# CAPITOLO VI

---

## VERIFICA SPERIMENTALE DEGLI ANDAMENTI DI CARICA

*“La gloria di colui che tutto move  
per l'universo penetra, e risplende  
in una parte più e meno altrove.”*



## VI.1 INTRODUZIONE

In questo capitolo il modello ADS-AMF verrà applicato ai dati di carica disponibili per le membrane CSM NE70 (prodotte da Saehan Industries, composite a film sottile in poliammide/polisulfone, reiezione nominale a 2000 ppm di  $\text{MgSO}_4$  del 99.5% a 25°C e 5 bar) ottenuti dall'elaborazione per mezzo del DSP&DE di dati sperimentali di reiezione disponibili per soluzioni acquose contenenti elettroliti singoli ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$  e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) nonché per miscele binarie ( $\text{NaCl} + \text{CaCl}_2$ ), come riportato in dettaglio nel Capitolo III.

Lo scopo di questo lavoro è duplice. In primo luogo si vuole nuovamente mettere in evidenza la generalità del modello ADS-AMF mostrando la capacità di interpretare e descrivere correttamente i dati di carica “sperimentale” che si hanno a disposizione per il caso di membrane CSM; in questo modo è possibile, inoltre, ottenere ulteriori informazioni relative ai parametri del modello, che permettono di approfondire lo studio relativo all'influenza che le condizioni operative hanno su di essi.

In secondo luogo si vogliono confrontare gli andamenti qualitativi di carica ottenuti in via del tutto previsionale attraverso l'applicazione del modello per diverse condizioni operative, come riportato nel capitolo precedente (Figure 1, 2 e 3 Cap. V), con i dati di carica ottenuti dalla campagna sperimentale condotta su le membrane prese qui in esame. Questo confronto permette, da una parte, di confermare i contributi dei diversi fenomeni sulla carica totale di membrana al variare delle condizione operative, dall'altra di osservare e raffrontare le diversità tra le previsioni e gli andamenti ottenuti sperimentalmente così da poter comprendere le cause che hanno portato a tali differenze al fine di migliorare le capacità predittive del modello.

In ultimo, il modello è applicato al caso di soluzioni multicomponenti e attraverso l'analisi dei dati di carica disponibili viene proposta un'estensione del modello al caso di miscele multicomponenti a partire dai dati di carica a disposizione per i singoli elettroliti.

## **VI.2      APPLICAZIONE DEL MODELLO A SOLUZIONI ACQUOSE DI SALI SINGOLI**

In questa sezione il modello ADS-AMF viene applicato al caso di membrane CSM NE70. Per quanto riguarda queste membrane, è stata realizzata una dettagliata caratterizzazione delle proprietà di separazione nel caso di soluzioni acquose di NaCl, CaCl<sub>2</sub> ed Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, al fine di comprendere il ruolo del pH e della concentrazione di sale nella corrente di alimentazione. I dati sperimentali di reiezione sono riportati in dettaglio nel Cap. III e nell'appendice 1 della tesi.

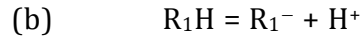
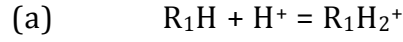
Nello stesso capitolo sono riportati i valori della carica volumetrica di membrana corrispondenti a ciascuna delle condizioni operative analizzate, che sono stati calcolati mediante l'elaborazione di dati di reiezione con il modello Donnan Steric Pore e Dielectric Exclusion (DSP&DE). Come già indicato, si assume che la carica volumetrica sia distribuita uniformemente sulla membrana; tutti gli effetti di partizione si considerano localizzati sulle interfacce alimentazione/membrana e membrana/permeato. Inoltre il contributo di Born all'esclusione dielettrica viene considerato trascurabile rispetto al termine legato alla forza immagine e per la costante dielettrica all'interno dei pori viene fissato il valore  $\varepsilon_p = \varepsilon_{rs} = 80$ .

In questo paragrafo, i valori di carica volumetrica di membrana sono riportati nella Figura 1, Figura 2 e Figura 3 come punti e sono considerati impropriamente come una sorta di dati "sperimentali" al fine di distinguerli dai valori previsti attraverso l'applicazione dell'ADS-AMF.

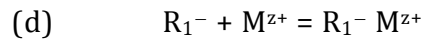
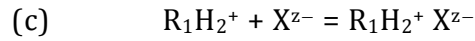
Nel caso di soluzioni acquose di NaCl, CaCl<sub>2</sub> e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, le corrispondenti equazioni del modello ADS-AMF sono rappresentate dalle equazioni (VI.1), (VI.2) e (VI.3), rispettivamente, in cui la carica di membrana è riportata in funzione della

**Generico elettrolita forte**  $M_{\nu_+} X_{\nu_-} = \nu_+ M^{z_+} + \nu_- X^{z_-}$

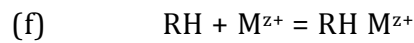
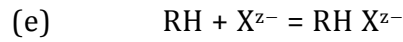
**dissociazione acido/base dei siti idrofilici  $R_1H$**



**site-binding dei contro ioni**



**adsorbimento competitivo**



**condizioni di equilibrio**

(g)  $K_B c_{R_1H} c_{H^+}^b e^{-\phi_0} = c_{R_1H_2^+}^{tot}$

(h)  $K_A c_{R_1H} / (c_{H^+}^b e^{-\phi_0}) = c_{R_1^-}^{tot}$

(i)  $k_{+SB} e^{-z_+ \phi''} c_{R_1^-} c_{M^{z_+}}^b = c_{(R_1^- M^{z_+})}$

(j)  $k_{-SB} e^{-z_- \phi'} c_{R_1H_2^+} c_{X^{z_-}}^b = c_{(R_1H_2^+ X^{z_-})}$

(k)  $k_{-ADS} e^{-z_- \psi'} c_{RH} c_{X^{z_-}}^b = c_{RHX^{z_-}}$

(l)  $k_{+ADS} e^{-z_+ \psi'} c_{RH} c_{M^{z_+}}^b = c_{RHM^{z_+}}$

in cui

$$k_{-SB} = \frac{k_{CI-SB}}{c^{RS}} \quad k_{+SB} = \frac{k_{Ca^{2+}SB}}{c^{RS}} \quad k_{-ADS} = \frac{K_{CI-ADS}}{c^{RS}} \quad k_{+ADS} = \frac{K_{Ca^{2+}ADS}}{c^{RS}}$$

$$\phi'_0 = \frac{F}{RT} (\phi_0 - \phi_b) \quad \psi' = \frac{F}{RT} (\psi - \phi_b)$$

$$\phi' = \frac{F}{RT} \left[ \left( \psi + \frac{z_{R_1H_2^+}}{z_-} \phi_0 \right) - \phi_b \right] \quad \phi'' = \frac{F}{RT} \left[ \left( \psi + \frac{z_{R_1^-}}{z_+} \phi_0 \right) - \phi_b \right]$$

Tabella 1

Equazioni base del modello ADS-AMF per soluzioni acquose di un generico elettrolita  $M_{\nu_+} X_{\nu_-}$ .

concentrazione di sale. Le relazioni (VI.1), (VI.2) e (VI.3) (valide sotto l'ipotesi di  $c_{H^+} \ll c_{M^{z+}}$ ) sono ottenute dalle reazioni chimiche e dalle corrispondenti condizioni di equilibrio riportate in Tabella 1 semplicemente sostituendo a  $M^{z+}$  e  $X^{z-}$  i rispettivi cationi ed anioni componenti il sale singolo considerato di volta in volta:

$$\begin{aligned}
 -X &= -(X_{FIX} + X_{ADS}) = \\
 & \frac{X_{1MAX}}{1 + K_A / (c_{H^+}^{fb} e^{-\varphi_0}) + K_B c_{H^+}^{fb} e^{-\varphi_0}} \left[ \frac{K_A / (c_{H^+}^{fb} e^{-\varphi_0})}{1 + k_{+SB} e^{-\varphi'} c_{NaCl}^{fb}} - \frac{K_B c_{H^+}^{fb} e^{-\varphi_0}}{1 + k_{-SB} e^{\varphi'} c_{NaCl}^{fb}} \right] \\
 & + \frac{X_{MAX} (k_{-ADS} e^{\psi'} - k_{+ADS} e^{-\psi'}) c_{NaCl}^{fb}}{1 + (k_{-ADS} e^{\psi'} + k_{+ADS} e^{-\psi'}) c_{NaCl}^{fb}} \\
 & \qquad \qquad \qquad \varphi' = \varphi'' = \frac{F}{RT} [(\psi + \varphi_0) - \varphi_b]
 \end{aligned}
 \tag{VI.1}$$

$$\begin{aligned}
 -X &= -(X_{FIX} + X_{ADS}) = \\
 & \frac{X_{1MAX}}{1 + K_A / (c_{H^+}^{fb} e^{-\varphi_0}) + K_B c_{H^+}^{fb} e^{-\varphi_0}} \left[ \frac{K_A / (c_{H^+}^{fb} e^{-\varphi_0})}{1 + k_{+SB} e^{-2\varphi'} c_{CaCl_2}^{fb}} (1 - k_{+SB} e^{-2\varphi'} c_{CaCl_2}^{fb}) - \frac{K_B c_{H^+}^{fb} e^{-\varphi_0}}{1 + k_{-SB} e^{\varphi'} c_{CaCl_2}^{fb}} \right] \\
 & + \frac{2X_{MAX} (k_{-ADS} e^{\psi'} - k_{+ADS} e^{-2\psi'}) c_{CaCl_2}^{fb}}{1 + (2k_{-ADS} e^{\psi'} + k_{+ADS} e^{-2\psi'}) c_{CaCl_2}^{fb}} \\
 & \qquad \qquad \qquad \varphi' = \frac{F}{RT} [(\psi + \varphi_0) - \varphi_b]; \quad \varphi'' = \frac{F}{RT} \left[ \left( \psi + \frac{1}{2} \varphi_0 \right) - \varphi_b \right]
 \end{aligned}
 \tag{VI.2}$$

$$\begin{aligned}
 -X &= -(X_{FIX} + X_{ADS}) = \\
 & \frac{X_{1MAX}}{1 + K_A / (c_{H^+}^{fb} e^{-\varphi_0}) + K_B c_{H^+}^{fb} e^{-\varphi_0}} \left[ \frac{K_A / (c_{H^+}^{fb} e^{-\varphi_0})}{1 + k_{+SB} e^{-\varphi'} c_{Na_2SO_4}^{fb}} - \frac{K_B c_{H^+}^{fb} e^{-\varphi_0}}{1 + k_{-SB} e^{2\varphi'} c_{Na_2SO_4}^{fb}} (1 - k_{-SB} e^{2\varphi'} c_{Na_2SO_4}^{fb}) \right] \\
 & + \frac{2X_{MAX} (k_{-ADS} e^{2\psi'} - k_{+ADS} e^{-\psi'}) c_{Na_2SO_4}^{fb}}{1 + (k_{-ADS} e^{2\psi'} + 2k_{+ADS} e^{-\psi'}) c_{Na_2SO_4}^{fb}} \\
 & \qquad \qquad \qquad \varphi' = \frac{F}{RT} \left[ \left( \psi + \frac{1}{2} \varphi_0 \right) - \varphi_b \right]; \quad \varphi'' = \frac{F}{RT} [(\psi + \varphi_0) - \varphi_b]
 \end{aligned}
 \tag{VI.3}$$

Per quanto riguarda i risultati riportati nelle figure seguenti è evidente che gli andamenti sperimentali possono essere adeguatamente descritti dalle Eq.<sup>ni</sup> dalla (VI.1) alla (VI.3). Le previsioni ottenute con il modello ADS-AMF sono rappresentati dalle linee continue nei grafici corrispondenti, ottenuti con i parametri riportati nella Tabella

2, Tabella 3 e Tabella 4 rispettivamente; i valori dei parametri che non sono riportati sono stati considerati trascurabile. Per quanto riguarda i parametri del site-binding, questi possono essere facilmente calcolati per i sali non-simmetrici,  $\text{CaCl}_2$  e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , in quanto in questi casi siamo in grado di stimare la carica propria della membrana, necessaria per determinare tali valori. Per il cloruro di sodio, al contrario, la stima non è possibile, in quanto i dati a basse concentrazioni non sono sufficienti per calcolare la carica propria; in questo caso può essere quantificato in maniera precisa solo il contributo correlato alla carica di adsorbimento. I parametri riportati in grassetto nelle tabelle sono stimati indipendentemente dalla procedura di fitting, e sono fissati a priori; il valore di  $X_{IMAX}$  è fissato pari a  $10.000 \text{ mol/m}^3$ , prossimo ai valori ottenuti da Shaep et al. <sup>1</sup> da misure di titolazione con membrane simili e pari al valore fissato per le Desal. Basandosi sui dati riportati in Figura 1b), si può stimare un punto di carica nulla prossimo a 4,2 (in analogia con le membrane Desal).

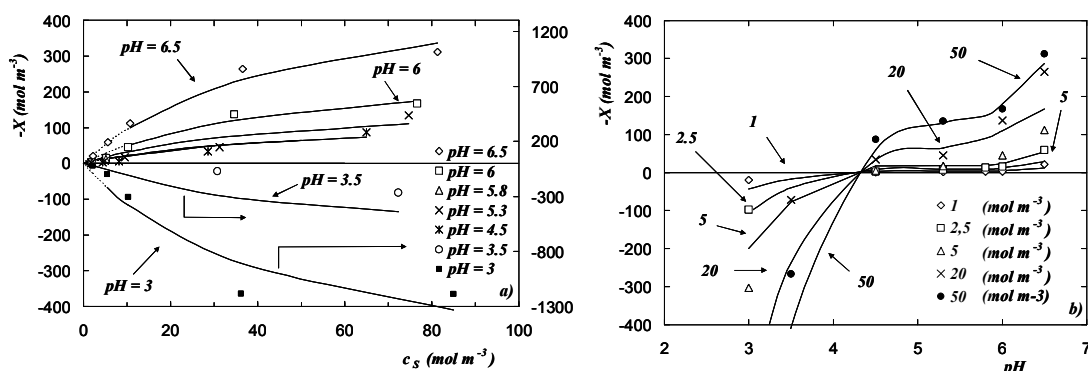


Figura 1: NF di soluzioni acquose contenenti NaCl con membrane CSM a 25°C: confronto tra carica “sperimentale” (simboli) e teorica (linee) calcolata attraverso l’Eq.<sup>nc</sup> (VI.1) in funzione della concentrazione di sale (a) e del pH (b). I valori dei parametri sono riportati in Tabella 2.

$[r_p = 0.53 \text{ nm}, \delta = 15 \text{ }\mu\text{m}, \text{pori a forma di slit}, \varepsilon_p = \varepsilon_{rs} = 80]$

Poiché sembra indipendente dalla concentrazione di NaCl, si può presumere che tale valore possa essere vicino al punto isoelettrico (IEP) della membrana; di conseguenza, imponendo  $c_{R_1^-}^{tot} = c_{R_1H_2^+}^{tot}$  e assumendo  $\varphi'_0 = 0$  a  $\text{pH} = 4,2$  come valore di riferimento, otteniamo per il rapporto  $K_B/K_A$  prossimo a  $250 \text{ (m}^3/\text{mol)}^2$ . Infine, viene fissato un valore di  $\text{pK}_A = 5$ , in modo da ottenere un ragionevole grado di dissociazione del polimero <sup>2</sup>.

Osservando la Figura 1, si può concludere da un punto di vista generale che, in presenza di NaCl, il comportamento anfotero delle membrane in poliammide è dettato dal peso relativo dell'adsorbimento competitivo del cloro sul sodio, che a sua volta determina un solo valore del punto di carica nulla della membrana, indipendente dalla concentrazione di elettrolita.

<i>NaCl</i>		
<i>pH</i>	$X_{MAX} (k_{-ADS}e^{\psi'} - k_{+ADS}e^{-\psi'})$ (-)	$(k_{-ADS}e^{\psi'} + k_{+ADS}e^{-\psi'})$ ( $m^3/mol$ )
3.0	-45.07	0.022
3.5	-15.73	0.022
4.5	2.74	0.022
5.3	3.93	0.022
5.8	5.49	0.022
6.0	6.12	0.022
6.5	11.57	0.022

Tabella 2: Membrane CSM NE70: parametri aggiustabili del modello ADS-AMF per soluzioni NaCl – acqua (Eq.<sup>nc</sup> (VI.1)). Il valore dei parametri non riportati è stato assunto nullo.

Nel caso di soluzioni di NaCl-acqua, l'adsorbimento competitivo degli ioni sui siti idrofobici può essere descritto secondo un adsorbimento di tipo Langmuir; questo meccanismo è dominante rispetto all'effetto del site-binding dei contro-ioni. Ad elevati valori di pH, l'adsorbimento del cloruro prevale su quello del sodio, mentre a valori di pH bassi, si osserva un'inversione di segno della carica in conseguenza della prevalenza dell'adsorbimento del sodio sul cloruro.

Nel caso di soluzioni acquose di CaCl<sub>2</sub> (Figura 2), invece, è sostanzialmente la doppia valenza del catione a fare la differenza: alle basse concentrazioni, le interazioni elettrostatiche legate al site-binding del calcio fanno sì che sia questo meccanismo a controllare la formazione della carica volumetrica di membrana; l'effetto è così forte da provocare un'inversione del segno rispetto al valore della carica propria. All'aumentare della concentrazione del sale, tuttavia, a pH costante l'adsorbimento competitivo del cloro diventa il meccanismo predominante e la carica di membrana diminuisce fino ad assumere valori negativi ad alte concentrazioni, in analogia a quanto ottenuto nel caso di soluzioni di NaCl-acqua. Di conseguenza, il comportamento anfotero della membrana viene a dipendere dalla concentrazione di CaCl<sub>2</sub> oltre che dal livello di acidità della soluzione stessa.

Lo stesso andamento sperimentale è ottenuto sia nel caso di  $\text{pH} = 5.8$  sia a  $\text{pH} = 3.5$ . Il trend osservato per la carica totale di membrana a  $\text{pH} = 5.8$  conferma quanto osservato con le membrane Desal ed è conforme alle previsioni qualitative ottenute con il modello ADS-AMF nelle stesse condizioni operative (Figura 2b)).

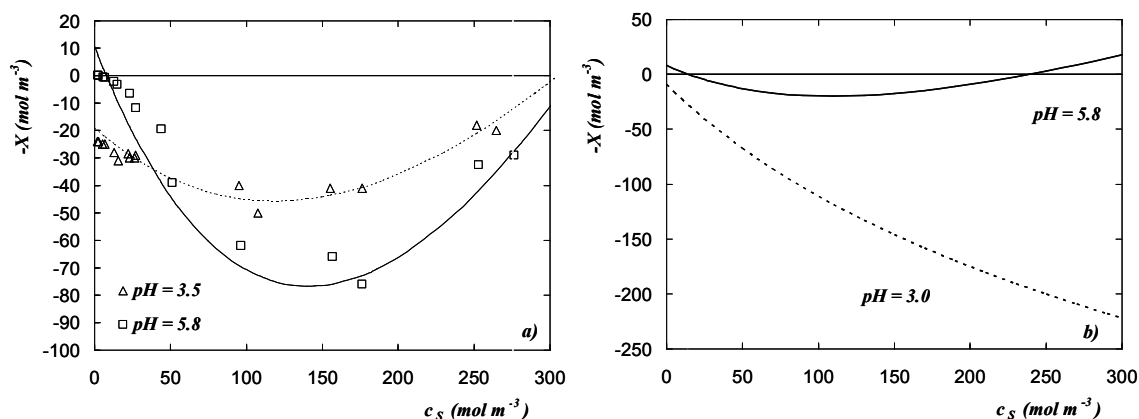


Figura 2: (a) NF di soluzioni acquose contenenti  $\text{CaCl}_2$  con membrane CSM a  $30^\circ\text{C}$ : confronto tra carica “sperimentale” (simboli) e teorica (linee) calcolata attraverso l’Eq.<sup>nc</sup> (VI.2) in funzione della concentrazione di sale per due valori di pH in alimentazione. I valori dei parametri sono riportati in Tabella 3. [ $r_p = 0.53$  nm,  $\delta = 15$   $\mu\text{m}$ , pori a forma di slit,  $\varepsilon_p = \varepsilon_{rs} = 80$ ].

(b) Previsioni ottenute con il modello ADS-AMF nel caso di condizioni operative analoghe. I valori dei parametri sono riportati nella Figura 2a) di Cap. V.

Diversamente da quanto previsto per il modello, l’andamento ottenuto per la carica a pH al di sotto del IEP non è rappresentato da una funzione monotona con la concentrazione di sale in alimentazione. Quello che si osserva è invece un andamento analogo a quello ottenuto nel caso in cui lo ione divalente ( $\text{Ca}^{2+}$ ) rappresenti il contro-ione rispetto alla carica propria di membrana; inoltre salta subito agli occhi che, sebbene il valore di carica propria sia rappresentato da un valore positivo, il site-binding del cloro continua ad essere trascurabile e la carica totale di membrana può essere descritta facendo riferimento ai soli effetti del site-binding del calcio e all’adsorbimento competitivo, oltre ovviamente alla carica propria della membrana. Nelle condizioni di pH acido, inoltre, la carica di membrana varia con la concentrazione all’interno di un intervallo di valori molto minore rispetto al caso di pH 5.8. Questo potrebbe essere dovuto a due motivazioni: la prima motivazione è legata all’elevata reiezione del calcio osservata sperimentalmente a  $\text{pH} = 3.5$ . In questo caso, infatti, l’incertezza legata al valore di carica è molto elevata in quanto un qualsiasi valore di carica positiva permette

di prevedere, attraverso il modello di trasporto, valori di reiezioni simili a quelli sperimentali. La seconda motivazione è legata ai problemi di valutazione della polarizzazione di concentrazione all'interno della cella utilizzata per caratterizzare la membrana. In questo caso è stata determinata la concentrazione interfacciale del sale utilizzando la teoria del film (come riportato nel Cap. III) attraverso l'applicazione delle relazioni (III.87)-(III.89). La complessa geometria della cella e la difficile determinazione di una correlazione teorica adattabile con certezza ai dati sperimentale non ci permettono di utilizzare con assoluta affidabilità i risultati sperimentali ottenuti per la carica nel caso di reiezioni sperimentali prossime ad 1.

<i>CaCl<sub>2</sub></i>				
$X_{1MAX} (mol / m^3) = 10000 ; K_B/K_A (m^3/mol)^2 = 250$				
$X_{1MAX}K_A (mol/m^3)^2 = 100 ; IEP = 4.2 (\varphi'_0 = 0)$				
<i>pH</i>	$\varphi'_0 \frac{RT}{F}$ (mV)	$k_{-SB} e^{+\varphi'}$ (m <sup>3</sup> /mol)	$k_{+SB} e^{-2\varphi''}$ (m <sup>3</sup> /mol)	$X_{MAX} (k_{-ADS} e^{\psi'} - k_{+ADS} e^{-2\psi'})$ (-)
3.5	41,13	—	0,265	8,56E-01
5.8	-94,62	—	0,567	1,54

Tabella 3: Membrane CSM NE70: parametri aggiustabili del modello ADS-AMF per soluzioni CaCl<sub>2</sub> – acqua (Eq.<sup>nc</sup> (VI.2)). Il valore dei parametri non riportati è stato assunto nullo.

In Figura 3 è riportato il confronto tra l'andamento “sperimentale” della carica e le previsioni ottenute dall'applicazione del modello al caso di soluzioni contenenti solfato di sodio. Anche in questo caso si osserva l'ottima previsione ottenuta nel caso in cui il segno della carica propria di membrana è opposto rispetto a quello dello ione bivalente; in effetti, a pH inferiori rispetto al punto isoelettrico, la carica propria della membrana è positiva e la presenza del massimo nella funzione  $(-X)$  vs la concentrazione di sale prevista dal modello è confermata dalle osservazioni sperimentali; questo confronto permette di affermare che il site-binding del solfato è il meccanismo prevalente a valori di concentrazioni più basse; questo porta ad un aumento del valore assoluto della carica netta negativa totale. All'aumentare della concentrazione l'adsorbimento competitivo del sodio prevale e  $-X$  torna a diminuire. Il differente andamento dei due contributi fa sì



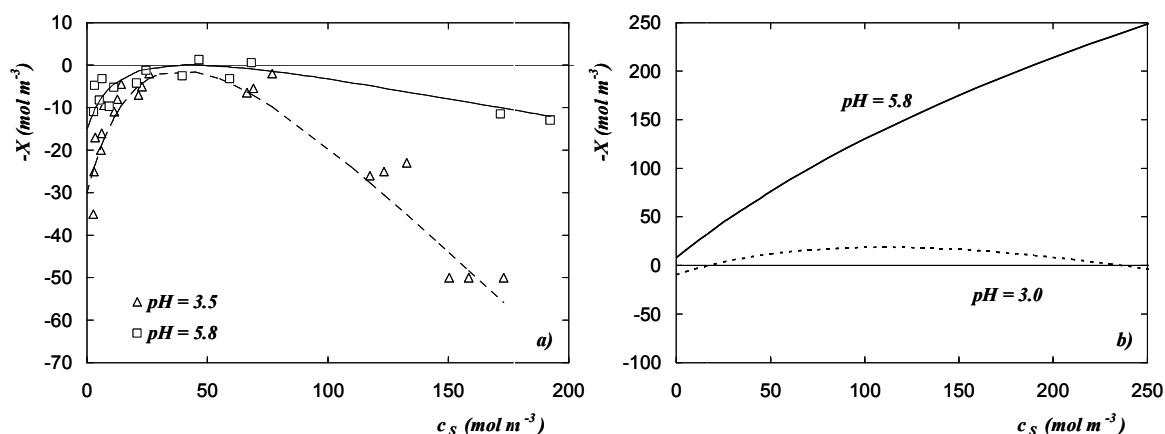


Figura 3: (a) NF di soluzioni acquose contenenti  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  con membrane CSM a  $30^\circ\text{C}$ : confronto tra carica “sperimentale” (simboli) e teorica (linee) calcolata attraverso l’Eq.<sup>nc</sup> (VI.3) in funzione della concentrazione di sale per due valori di pH in alimentazione. I valori dei parametri sono riportati in Tabella 4. [ $r_p = 0.53 \text{ nm}$ ,  $\delta = 15 \text{ }\mu\text{m}$ , pori a forma di slit,  $\varepsilon_p = \varepsilon_{rs} = 80$ ]. (b) Previsioni ottenute con il modello ADS-AMF nel caso di condizioni operative analoghe. I valori dei parametri sono riportati nella Figura 3a) di Cap. V.

che la carica netta negativa totale di membrana presenti un massimo con la concentrazione.

Per quanto riguarda l’andamento ottenuto a  $\text{pH} = 5.8$ , risulta chiaro che il trend previsto utilizzando il modello ADS-AMF non coincide con l’osservazione sperimentale. Con queste condizioni operative, invece di ottenere un andamento monotono della carica totale con la forza ionica in alimentazione, si osserva la presenza

$\text{Na}_2\text{SO}_4$				
$X_{\text{IMAX}} (\text{mol} / \text{m}^3) = 10000 ; K_B/K_A (\text{m}^3/\text{mol})^2 = 250$				
$X_{\text{IMAX}}K_A (\text{mol}/\text{m}^3)^2 = 100 ; \text{IEP} = 4.2 (\varphi'_0 = 0)$				
$\text{pH}$	$\varphi'_0 \frac{RT}{F}$ (mV)	$k_{-SB} e^{+\varphi'}$ ( $\text{m}^3/\text{mol}$ )	$k_{+SB} e^{-2\varphi'}$ ( $\text{m}^3/\text{mol}$ )	$X_{\text{MAX}} (k_{-ADS} e^{2\varphi'} - k_{+ADS} e^{-\varphi'})$ (-)
3.5	41,13	0,097	2,09E-04	-27,29
5.8	-94,90	0,139	2,44E-05	-83,03

Tabella 4: Membrane CSM NE70: parametri aggiustabili del modello ADS-AMF per soluzioni  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  – acqua (Eq.<sup>nc</sup> (VI.3)). Il valore dei parametri non riportati è stato assunto nullo.

di un massimo per la carica netta negativa analogamente a quanto ottenuto in condizioni

di pH acido. Anche in questo caso la carica di membrana è pressoché costante con la concentrazione, come osservato anche per il caso del cloruro di calcio; nuovamente si può ipotizzare che il valore di carica non sia del tutto attendibile poiché per valori di pH maggiori del punto isoelettrico la membrana dovrebbe essere caratterizzata da una carica negativa e la reiezione del solfato risulta all'incirca totale. In queste condizioni, quindi, un qualsiasi valore della carica può permettere di ottenere valori di reiezione prossimi a quelli sperimentali; per questo motivo, nell'analizzare questi andamenti di carica, vanno tenute in considerazione queste osservazioni. Inoltre anche in questo caso i dati sperimentali di reiezione mettono in evidenza notevoli fenomeni di polarizzazione della concentrazione per cui le elaborazioni risentono dell'incertezza legata alla valutazione della concentrazione del sale sull'interfaccia membrana/corrente in alimentazione.

Ad una prima analisi, quindi, non risulta corretta l'ipotesi fatta tra la correlazione del segno della carica propria di membrana ed il segno dello ione bivalente. Quello che si può concludere dall'osservazione dei dati sperimentali è che sembrerebbe che le interazioni tra gli ioni divalenti e i siti idrofilici dissociati presenti sulla superficie della membrana siano rilevanti alle basse concentrazioni, sia per valori di pH maggiori del punto isoelettrico sia per valori minori; a concentrazione di sale maggiore invece è l'adsorbimento competitivo dello ione monovalente a controllare la carica totale di membrana, analogamente a quanto osservato nel caso di elettroliti simmetrici. La differenza sostanziale però sta nel fatto che mentre per il cloruro di sodio si ha un netto prevalere dell'adsorbimento del sodio sul cloro al diminuire del pH, nel caso degli elettroliti non-simmetrici qui analizzati la variazione del pH comporta un aumento dell'adsorbimento dello ione divalente rispetto allo ione monovalente che però resta lo ione che si lega con i siti idrofobici della membrana in maniera preferenziale. In quest'ottica è spiegabile la minor variazione del valore assoluto della carica di membrana con la concentrazione che si osserva rispettivamente per il cloruro di calcio a pH pari a 3.5 e per il solfato di sodio a pH di 5.8.

Ad ogni modo, nonostante l'incertezza relativa valori di carica ottenuti per i sali non-simmetrici a causa della notevole polarizzazione della concentrazione che contraddistingue la cella utilizzata per caratterizzare la membrana, gli andamenti ottenuti per il  $\text{CaCl}_2$  a pH inferiore all'IEP e per  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a pH maggiore all'IEP

rispettivamente, indicano la necessità di approfondire maggiormente gli andamenti sperimentali della carica di membrana osservati.

### **VI.3 CARICA DI MEMBRANA DA MISURE DI $\zeta$ -POTENTIAL**

In questa sezione verrà brevemente riportato un confronto tra gli andamenti di carica previsti per il sale NaCl e quelli ottenuti attraverso una tecnica differente da quella fin qui utilizzata per la caratterizzazione delle membrane da NF in termini di carica. In particolare si farà riferimento a misure di streaming potential realizzate su alcuni campioni della membrana DK02 per due diversi valori di pH, 6 e 3 rispettivamente. Le misure di streaming potential sono state realizzate dal Prof. A. Szymczyk, dell'Université de Rennes 1 (FR), in collaborazione con il nostro gruppo di ricerca.

Le misure sperimentali di streaming potenzial o più precisamente di  $\zeta$ -potential rappresentano una tecnica diretta di caratterizzazione delle membrane da NF. La tecnica consiste principalmente nel far scorrere tangenzialmente alla superficie che si vuole caratterizzare una soluzione elettrolitica sotto l'effetto di un gradiente di pressione. Il materiale che si vuole caratterizzare viene collocato in una cella della complessa apparecchiatura in modo tale da formare un canale a forma di fessura all'interno del quale può scorrere la soluzione; il campione costituisce in questo modo sia la parete superiore che inferiore del canale in maniera da migliorare il contatto tra lo stesso e la soluzione. Alle estremità del canale sono posizionati due elettrodi in grado di misurare la differenza di potenziale tra la soluzione alimentata e quella in uscita dal canale; infatti all'interno del canale, a ridosso dell'interfaccia tra il materiale da analizzare (nel caso di nostro interesse la membrana) e la soluzione esterna si ha la formazione di un doppio strato elettrico. In conseguenza di ciò si avrà una zona caratterizzata da ioni "legati", principalmente dello stesso segno, a ridosso della superficie della membrana che tenderanno a scorrere con più fatica all'interno del canale a causa delle interazioni con il materiale. Gli ioni presenti nello strato diffuso del doppio strato elettrico, godendo di una maggiore mobilità, vengono spinti dal gradiente di pressione a valle della cella di misurazione.

Poiché questi ioni saranno di segno opposto rispetto a quelli presenti sullo strato più interno del EDL, in quanto soggetti alla condizione di elettroneutralità del sistema nel suo complesso, risulta chiaro che il potenziale a valle della cella sarà diverso da quello misurato nella corrente in alimentazione. Correlando con opportune relazioni la differenza di potenziale misurata alla differenza di pressione applicata di è in grado di determinare il potenziale sul piano di scorrimento ( $\zeta$ -potential) che può essere facilmente correlato alla carica presente sulla superficie della membrana, al variare delle condizioni operative. È chiaro che questa tecnica, a prima vista molto semplice da applicare, permette di avere solo una idea qualitativa della carica di membrana e delle sue variazioni in funzione delle condizioni operative in quanto la soluzione scorre tangenzialmente alla superficie della membrana e non attraverso di essa, come avviene invece durante il processo di nanofiltrazione. Inoltre tali tecniche sono applicabili solo a soluzioni caratterizzate da una forza ionica in alimentazione dell'ordine del 10mM mentre nel caso della NF le concentrazioni possono essere ben più elevate. Ad ogni modo per maggiori dettagli relativi alle misure di streaming potential si rimanda ad articoli dedicati <sup>3-8</sup>, in cui sono evidenziate oltre alle potenzialità del processo, anche alcune problematiche legate all'acquisizione del segnale ed alla sua successiva rielaborazione.

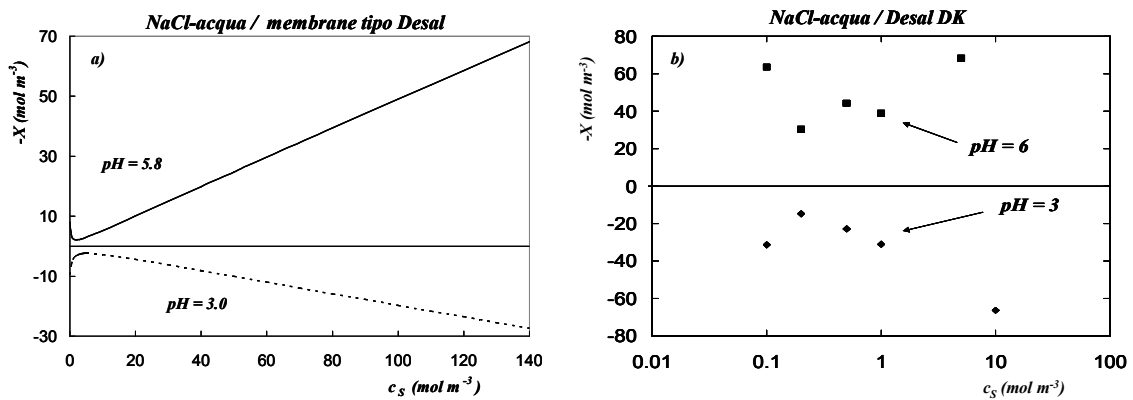


Figura 4 Confronto tra gli andamenti previsti con il modello ADS-AMF per membrane del tipo Desal (a) e gli andamenti sperimentali ottenuti dall'elaborazione delle misure di streaming potential (b), per due diversi valori di pH.

In Figura 4 è riportato il confronto tra gli andamenti di carica previsti con il modello ADS-AMF in funzione della concentrazione, per due diversi valori di pH

(Figura 4a) e gli andamenti ottenuti dall'elaborazione di misure di  $\zeta$ -potential effettuate su campioni della membrana Desal DK02 (Figura 4b).

Come risulta evidente dall'analisi della figura l'andamento della carica di membrana a concentrazioni di sale basse è confermato perfettamente dai dati sperimentali riportati nella Figura 4b). In particolare si riscontra la presenza del massimo per la carica netta negativa per pH inferiore rispetto all'IEP della DK02 (stimato intorno a 4.2) e la presenza del minimo per la carica negativa in funzione della concentrazione, per pH superiori all'IEP. In questa maniera sono confermate le ipotesi che erano state fatte relative ai parametri del site-binding in funzione del pH e le osservazioni relative all'andamento contrastante, in funzione della concentrazione di sale, del site-binding dei contro-ioni e dell'adsorbimento competitivo che porta alla presenza dell'estremante nella funzione ( $-X$ ).

Inoltre vale la pena sottolineare ancora una volta che, mentre per valori di pH superiori al punto di carica nulla della membrana erano disponibili dati di carica che hanno permesso di applicare il modello ADS-AMF in maniera adeguata e di studiare il ruolo giocato da ciascun fenomeno nel meccanismo di formazione della carica, per quanto riguarda il caso di pH = 3 il modello è stato utilizzato in via del tutto previsionale e la conferma sperimentale ottenuta dalla caratterizzazione diretta della membrana è giunta soltanto in un secondo momento a conferma della previsione.

Per finire è importante far notare, nuovamente, la generalità del modello ADS-AMD e la sua versatilità: esso può infatti essere applicato per la determinazione e lo studio dei principali fenomeni alla base del meccanismo di formazione della carica in membrane da NF al variare delle condizioni operative, qualsiasi sia l'origine dei dati di carica a disposizione.

## **VI.4 OSSERVAZIONI GENERALI SULLA CARICA DI MEMBRANA NEL CASO DI SOLUZIONI MULTICOMPONENTE**

Di seguito verranno riportati i risultati ottenuti dall'elaborazione delle misure sperimentali di reiezione disponibili per soluzioni acquose contenenti una miscela di NaCl + CaCl<sub>2</sub> a diverse composizioni ma a fissato valore di equivalenti totali, posto pari

a  $20 \text{ mol m}^{-3}$ . I dati sono disponibili per le membrane CSM.

L'obiettivo di questa sezione è quello di analizzare e correlare i valori per la carica di membrana che si ottengono nel caso di miscele multicomponente a quelli ottenuti nel caso di soluzioni contenenti singolo elettrolita in maniera da poter arrivare a determinare una regola di mescolamento che, partendo da valori di carica ottenuti per il singolo elettrolita, permetta di prevedere la carica di membrana ottenibile nel caso di NF di miscele contenenti più di due ioni in soluzione. Un risultato del genere permetterebbe di utilizzare il modello di trasporto e partizione DSP&DE per prevedere le caratteristiche di separazione delle membrane in esame nel caso vengano trattate soluzioni multicomponenti e quindi permetterebbe di usare il modello allo scopo di ottimizzare il processo di NF semplicemente aggiustando le condizioni operative.

$c_s \text{ (mol m}^{-3}\text{)}$		$-X$ $\text{(mol m}^{-3}\text{)}$	$c_{Eq,tot}$	$c_{Eq,NaCl}$	$x_{NaCl}$
<i>NaCl</i>	<i>CaCl<sub>2</sub></i>				
20	—	<b>8</b>	20	20	1,00
15,4	2,55	5	20,5	15,4	0,75
9,36	4,6	1,5	18,55	9,36	0,50
4,9	7,21	2,5	19,31	4,90	0,25
1,91	8,64	-1	19,20	1,91	0,10
—	10	<b>-0,7</b>	20	0	0,00

Tabella 5 Concentrazioni di NaCl e CaCl<sub>2</sub> componenti le miscele in esame. La colonna  $-X$  contiene i valori di carica ottenuti dall'elaborazione dei dati di reiezione con il modello DSP&DE. La frazione di NaCl è definita come il rapporto tra la concentrazione di equivalenti relativo al solo NaCl e la concentrazione di equivalenti totali della miscela.

In Tabella 1 sono riportati i dati relativi alle miscele analizzate, in particolare la concentrazione dei singoli elettroliti componenti la miscela, ed il risultato ottenuto in termini di carica di membrana; gli stessi risultati sono riportati in forma grafica nella Figura 5. Come si vede chiaramente dalla figura, i dati di carica ottenuti elaborando con il modello di trasporto e partizione le misure sperimentali di reiezione riproducono in maniera accettabile i valori di carica stimati utilizzando, come regola di mescolamento per le cariche relative ai singoli ioni, le frazioni molari definite dal rapporto tra la

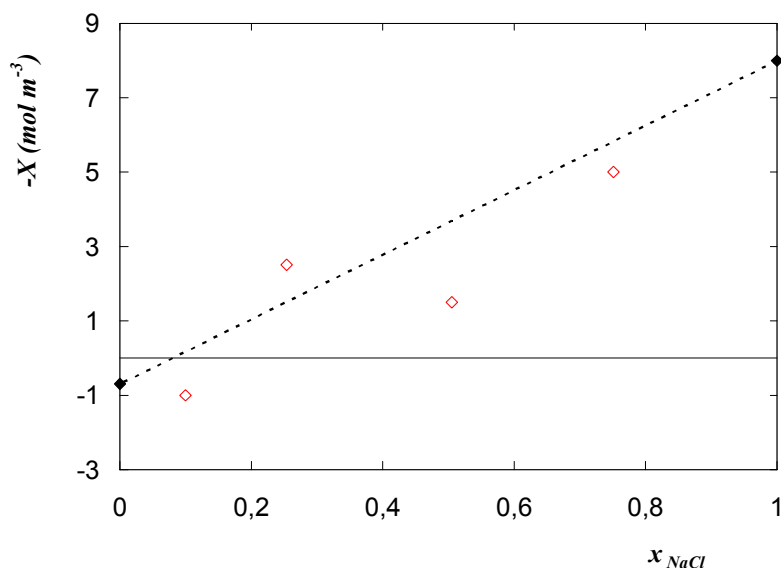


Figura 5: Carica di membrana netta negativa in funzione della frazione molare del cloruro di sodio ottenuta per la miscela NaCl + CaCl<sub>2</sub> con membrane CSM a 30°C. I punti rappresentano i dati sperimentali la linea tratteggiata l'andamento teorico che dovrebbe avere la carica di miscela al variare della composizione, ottenuto come media pesata dei valori di carica disponibili per i singoli elettroliti.

concentrazione di equivalenti del singolo elettrolita in miscela e la concentrazione totale di equivalenti nella miscela.

Ad ogni modo sono necessarie due osservazioni: la prima è relativa al fatto che i dati di carica per le miscele contenenti tre ioni sono stati ottenuti elaborando i dati di reiezione sotto l'ipotesi di polarizzazione della concentrazione trascurabile. Questa ipotesi che si può ritenere valida se si pensa che si ha a che fare, in questo caso, con soluzioni non molto concentrate ma che comporta comunque delle imprecisioni e delle incertezze nel valore di carica ottenuto. In secondo luogo, i valori di carica per le soluzioni contenenti solo NaCl o CaCl<sub>2</sub> rispettivamente, sono stati stimati utilizzando i risultati ottenuti dall'applicazione del modello ADS-AMF; in particolare, per quanto riguarda il cloruro di sodio, la stima è essenzialmente legata al fatto che i valori di carica sperimentali disponibili per questo elettrolita sono stati determinati ad una temperatura di 25°C.

Tuttavia dall'osservazione della Figura 5 risulta chiara la possibilità di determinare la carica di membrana nel caso di soluzioni multicomponenti con semplici regole di mescolamento; ovviamente sono necessari ulteriori approfondimenti relativi al

problema e la necessità di testare la regola di mescolamento, qui utilizzata, su ulteriori misure sperimentali. Inoltre lo stesso mescolamento potrebbe essere effettuato in maniera differente, ad esempio definendo la frazione molare del singolo sale in miscela come il rapporto tra il valore della forza ionica parziale del sale preso in considerazione e il valore della forza ionica totale. Comunque, in linea di principio, l'idea delineata per la stima del valore della carica sembra del tutto perseguibile soprattutto se si pensa alla facilità con cui può essere applicata ai diversi casi sperimentali.

## VI.5 CONCLUSIONI

In questo capitolo sono riportati i confronti tra gli andamenti per la carica di membrana utilizzando il modello ADS-AMF in via del tutto predittiva e i dati di carica ottenuti elaborando con il modello DSP&DE le misure sperimentali di reiezione, che sono il risultato dalla caratterizzazione delle membrane CSM NE70 della Saehan Industries.

Nel caso di NaCl i dati disponibili hanno messo in evidenza nuovamente l'importanza dell'adsorbimento competitivo degli ioni sui siti idrofobici; questo meccanismo risulta essere predominante alle altre concentrazioni e la corrispondente equazione per la carica di membrana può essere semplificata notevolmente in quanto è sufficiente prendere in considerazione i tre parametri relativi all'adsorbimento per descrivere correttamente l'andamento della carica con le condizioni operative. La non disponibilità di dati di carica a concentrazioni di sale molto basse non ha permesso di evidenziare gli effetti del site-binding.

Nel caso di soluzioni contenenti sali non-simmetrici ( $\text{CaCl}_2$  e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) gli effetti del site-binding dei contro-ioni è risultato essere il fenomeno controllante alle concentrazioni più basse. In accordo con quanto previsto dall'applicazione del modello ADS-AMF, in tutti i casi in cui lo ione divalente ha il segno opposto rispetto a quello della carica propria di membrana, la funzione  $(-X)$  presenta un'estremante all'aumentare della concentrazione. La presenza di questo punto di massimo (o minimo) per la funzione è dovuto al fatto che alle basse concentrazioni il site-binding del contro-ione è in grado schermare la carica propria di membrana facendo diminuire il suo valore assoluto. Come la concentrazione di sale aumenta, però, l'adsorbimento competitivo sui



siti idrofobici diventa il meccanismo dominante e si verifica un aumento del modulo di  $(-X)$ . L'andamento contrastante dei due fenomeni porta alla formazione dell'estremante.

Alcune previsioni ottenute con il modello non sono state invece confermate dalle osservazioni sperimentali: per le soluzioni di  $\text{CaCl}_2$  a  $\text{pH} = 3.5$  e per le soluzioni di  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a  $\text{pH} = 5.8$ , infatti, non si è ottenuto monotono della funzione  $(-X)$  con la forza ionica in alimentazione bensì si è riproposto un andamento caratterizzato da un estremante. Questo suggerisce che nel caso di sali non-simmetrici è possibile che le interazioni elettrostatiche degli ioni divalenti siano così intense da avere il sopravvento anche nel caso in cui il site-binding di questi ioni non sia teoricamente il meccanismo favorito. Va tuttavia sottolineato che tali valori di carica sono ottenuti come valori di fitting di dati sperimentali di reiezione molto elevate (prossime al 100%) causate principalmente dall'esclusione dielettrica degli ioni divalenti e per i quali un qualsiasi valore di carica permette di ottenere valori di reiezione confrontabili con quelli sperimentali. Quello che si suggerisce è di approfondire gli studi relativi agli andamenti di carica dei sali non-simmetrici attraverso ulteriori campagne sperimentali al fine di poter confermare l'andamento della carica di membrana al variare delle condizioni operative. Inoltre sarebbe utile determinare il raggio medio dei pori delle membrane previa utilizzo di misure di reiezione con soluti neutri per poter escludere qualsiasi contributo legato ai fenomeni elettrostatici sulla determinazione di un parametro così importante.

Nella sezione VII.3 è stato presentato un ulteriore confronto tra le previsioni del modello ADS-AMF e andamenti di carica ottenuti attraverso la caratterizzazione diretta delle membrane Desal DK utilizzando misure di potenziale di corrente, con riferimento a soluzioni di NaCl-acqua. I risultati ottenuti mettono chiaramente in evidenza la presenza del minimo/massimo per la carica netta negativa come previsto dal modello. Ciò permette di confermare gli studi effettuati sui contributi e gli effetti di ciascun meccanismo sulla formazione della carica totale ed inoltre ribadisce la generalità del modello ADS-AMF, il quale può essere utilizzato per analizzare e studiare i fenomeni legati alla formazione della carica, qualunque sia la tecnica utilizzata per caratterizzare la membrana.

In fine, è stata presentata brevemente un'estensione del modello per la carica di

membrana valida per il caso di miscele multicomponente; l'estensione prevede di stimare la carica di una miscela pesando i contributi dovuti ad ogni singolo sale in soluzione. La regola di mescolamento è ottenuta attraverso la valutazione della frazione molare definita come il rapporto tra il valore della concentrazione di equivalenti di ciascun sale e il valore della concentrazione di equivalenti totale della miscela. Quindi è richiesta solo la disponibilità dei dati di carica per i singoli elettroliti al variare delle condizioni operative per determinare la carica della miscela multicomponente.

I risultati ottenuti “sperimentalmente” sembrano adattarsi bene alle previsioni teoriche come mostrato in Figura 5, ad ogni modo è necessario approfondire ed estendere lo studio anche per altre condizioni operative, a differenti tipologie di miscele ed inoltre anche a sistemi più complessi.

NOTAZIONE

$c$	concentrazione molare	( $\text{mol m}^{-3}$ )
$F$	costante di Faraday	( $\text{C mol}^{-1}$ )
$K_A$	costante di equilibrio acido (Tabella 1)	( $\text{mol m}^{-3}$ )
$K_B$	costante di equilibrio basico (Tabella 1)	( $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$ )
$k_{\pm SB}$	costante di site-binding (Tabella 1)	( $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$ )
$k_{\pm ADS}$	costante di adsorbimento (Tabella 1)	( $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$ )
$X_{ADS}/X_{FIX}$	contributo dei siti idrofobici/idrofilici alla carica	( $\text{mol m}^{-3}$ )
$X_{MAX}/X_{IMAX}$	concentrazione totale dei siti idrofobici/idrofilici caricabili	( $\text{mol m}^{-3}$ )
$\varphi_0$	potenziale elettrico sulla superficie della membrana	(V)
$\varphi', \varphi''$	contributo elettrostatico adimensionale al site-binding relativo al bulk della fase	
$z$	valenza ionica	

*Apici e Pedici*

$'$	potenziale adimensionale relativo al bulk della fase	
$+/-$	catione/anione	
$fb$	bulk dell'alimentazione	

**BIBLIOGRAFIA**

1. Schaep, J. Vandecasteele, C. *J. Membr. Sci.* , 188, 129-136.
2. Ariza, M. J. Cañas, A. Malfeito, J. Benavente, J. *Desalination*, **2002**, 148, 377-382.
3. Peeters, J. M. M. Mulder, M. H. V. Strathmann, H. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* **1999**, 150, 247–259.
4. Afonso, M.D. Hagemeyer, G. Gimbel, R. *Sep. Purif. Technol.* **2001**, 22–23, 529-541.
5. Szymczyk, A. Fievet, P. Mullet, M. Reggiani, J. C. Pagetti, *J. J. Membr. Sci.* **1998**, 143, 189–195.
6. Szymczyk, A. Fievet, P. Aoubizab, B. Simon, C. Pagetti, *J. J. Membr. Sci.* **1999**, 161, 275-285.
7. Szymczyk, A. Mohammed, S. Fievet, P. *Lang.* **2005**, 21, 1818-1826.
8. Szymczyk, A. Fatin-Rouge, N. Fievet, P. *J. of Colloid and Interface. Sci.* **2007**, 309, 245-252.

---

# CAPITOLO VII

---

## CONCLUSIONI

*“...l'amor che move il sole e l'altre stelle.”*

In questa tesi sono stati analizzati i principali fenomeni di trasporto ed elettrostatici coinvolti nel processo di nanofiltrazione, in particolare si è focalizzata l'attenzione sugli aspetti relativi alla modellazione matematica di questi fenomeni.

La prima parte della tesi ha riguardato lo studio e la modellazione del trasporto di soluti in membrane da NF, con specifico riferimento alle soluzioni elettrolitiche. Nel capitolo II è presentata una versione generale del modello di trasporto più utilizzato in ambito internazionale: il modello DSP&DE. Tale modello, che tiene conto nelle equazioni di trasporto degli ioni di moti diffusivi, convettivi e in presenza di campi elettrici, è caratterizzato dalla conoscenza di tre parametri aggiustabili: il raggio dei pori,  $r_p$ , lo spessore effettivo di membrana,  $\delta$  e la densità volumetrica di carica di membrana,  $X$ ; inoltre anche il valore della costante dielettrica del solvente all'interno dei pori della membrana può essere ritenuto un ulteriore parametro aggiustabile contenuto nel modello,  $\epsilon_{rp}$ .

Con riferimento a soluti carichi, il coefficiente di ripartizione degli ioni ad ogni interfaccia tiene conto di quattro contributi: impedimento sterico  $\phi_i$ , non idealità della soluzione attraverso i coefficienti di attività,  $\gamma_i$ , equilibrio di Donnan attraverso  $\Delta\psi_D$ , e esclusione dielettrica attraverso  $\Delta W_{DE}$ ; un'analisi dettagliata sugli effetti e i contributi di ciascun termine al variare delle condizioni operative ed al variare dei parametri aggiustabili contenuti nel modello è stata affrontata. Il problema principale che ne risulta è dovuto al fatto che i meccanismi di ripartizione, in genere, non possono essere valutati separatamente, dal momento che sono strettamente correlati, ad eccezione degli effetti sterici. Ad esempio, il potenziale di Donnan,  $\Delta\psi_D$  è chiaramente dipendente, non solo dalla densità di carica di membrana,  $X$ , ma anche dall'esclusione dielettrica (attraverso il termine  $\Delta W_{DE}$ ) che a sua volta dipende da  $X$ , per mezzo della concentrazione degli ioni all'interno della membrana. Per cui risulta evidente l'impossibilità di determinare una coppia univoca di valori  $(X; \epsilon_{rp})$  che descriva correttamente il sistema in esame. Quello che si suggerisce di fare è, allorquando fosse possibile, di determinare con tecniche sperimentali indipendenti i valori dei parametri aggiustabili in maniera tale da rendere determinato il problema; in alternativa è possibile procedere fissando a priori il valore di alcuni parametri e scaricare sugli altri parametri

aggiustabili, che vengono determinati attraverso il fitting dei dati sperimentali, le eventuali approssimazioni ed errori commessi nell'applicazione del modello.

Inoltre è possibile anche procedere considerando di volta in volta soltanto alcuni dei fenomeni coinvolti: la determinazione delle condizioni operative in cui l'effetto di un particolare fenomeno prevale sull'altro permetterebbe di valutare i parametri aggiustabili del modello in maniera indipendente. Questo tipo di applicazione, ad ogni modo, richiede un più profondo studio ed una disponibilità maggiore di dati sperimentali.

Nel capitolo III vengono presentate delle applicazioni del modello di trasporto, in particolare si fa riferimento ad una versione del modello in cui la costante dielettrica del solvente all'interno dei pori viene assunta pari al valore della stessa grandezza nel bulk della soluzione in alimentazione; così facendo si trascurano i contributi alla ripartizione interfacciali dovuti alla partizione di Born. Nello stesso capitolo, prima di passare all'applicazione vera e propria del modello su dati sperimentali di reiezione, sono state analizzate e studiate le problematiche legate alla soluzione del set di equazioni componenti il modello DSP&DE; in particolare l'applicazione dei vincoli derivanti dall'applicazione del II principio della termodinamica al sistema ha permesso di determinare degli intervalli di valori accettabili per le variabili di tearing che garantiscono la convergenza numerica dell'algoritmo risolutivo; inoltre si è arrivati a dimostrare teoricamente l'esistenza della reiezione asintotica per il processo di nanofiltrazione, osservata sinora solo sperimentalmente. L'applicazione del DSP&DE ai dati di reiezione disponibili per membrane poliammidiche CSM NE70 hanno, inoltre, messo in evidenza come la versione aggiornata del modello riesca facilmente ad interpretare e descrivere gli andamenti osservati sperimentalmente al variare delle condizioni operative, anche nel caso di miscele multicomponenti ( $\text{NaCl} + \text{CaCl}_2$ ). I risultati ottenuti in termini di carica di membrana hanno infine rappresentato il punto di partenza della seconda parte della tesi.

Nei Capitoli IV, V e VI, infatti, è stato affrontato il problema della modellazione del meccanismo di formazione della carica in membrane da nanofiltrazione. Nel primo di questi capitoli è stata presentata una versione rigorosa dell'"adsorption-amphoteric model" (ADS-AMF model) ed è stata utilizzata per descrivere il comportamento della

carica di membrana per il caso di membrane poliammidiche Desal Dk operanti con soluzioni di NaCl-acqua o CaCl<sub>2</sub>-acqua.

Nel modello la membrana viene schematizzata come un insieme di siti attivi di due specie: il gruppo di siti idrofobici e quello dei siti idrofilici, in grado di supportare le cariche derivanti da differenti meccanismi chimici e fisici. I principali fenomeni presi in considerazione nel determinare la carica volumetrica di membrana sono:

- i)* la dissociazione acido/base dei siti idrofilici;
- ii)* il site-binding dei contro-ioni sui siti idrofilici dissociati;
- iii)* l'adsorbimento competitivo degli ioni in soluzione sui gruppi funzionali idrofobici.

La struttura del modello è del tutto generale ed è in grado di mettere in evidenza quali sono i fenomeni rilevanti che intervengono nel determinare la carica di membrana; per questo motivo il modello permette di indagare il contributo di ciascun meccanismo considerato in funzione delle condizioni operative.

La semplice conclusione che si può trarre dall'osservazione dei risultati ottenuti è che la carica rappresenta il risultato di effetti opposti causati dal site-binding dei contro-ioni sui siti idrofilici dissociati e dall'adsorbimento competitivo sui siti idrofobici. Nel caso di soluzioni di NaCl-acqua, l'adsorbimento competitivo sui siti idrofobici è dominante rispetto agli effetti del site-binding dei contro-ioni, in tutto il campo di concentrazione analizzato, con l'eccezione dei valori di concentrazione più bassi. Per concentrazioni di sale superiori a 5 mol/m<sup>3</sup> di NaCl, è sufficiente il solo contributo dell'adsorbimento competitivo per descrivere correttamente gli andamenti di carica al variare delle condizioni operative.

Nel caso di soluzioni di CaCl<sub>2</sub>-acqua, al contrario, il site-binding del calcio sui siti idrofilici carichi influenza notevolmente la membrana carica, mentre il contributo del cloruro è trascurabile. A fissato pH, per basse concentrazioni di sale il meccanismo controllante la formazione della carica è il site-binding del calcio. L'effetto è così notevole che può portare ad un'inversione del segno rispetto a quello della carica propria: il comportamento anfotero della membrana dipende della concentrazione di sale.



All'aumentare della concentrazione dell'elettrolita, l'adsorbimento del cloruro sui siti idrofobici diventa il meccanismo dominante e la carica di membrana assume il tipico comportamento osservato nel caso di soluzioni di NaCl-acqua (in cui la carica netta negativa di membrana aumenta man mano che cresce la concentrazione di sale).

I risultati ottenuti dall'applicazione del modello ai casi suddetti, unitamente alla sua versatilità ed alla possibilità di analizzare separatamente i contributi di ciascun fenomeno, hanno permesso di studiare ed analizzare la dipendenza dei parametri contenuti nel modello dalle condizioni operative e di giungere a delle previsioni per gli andamenti della carica di membrana anche per differenti condizioni operative e di estendere il modello anche al caso di elettroliti (2:2) e (1:2). Lo studio sul peso relativo del site-binding dei contro-ioni rispetto all'adsorbimento competitivo ha permesso di giungere alle seguenti conclusioni: nel caso di sali simmetrici, il valore assoluto della carica totale di membrana è direttamente collegato alla forza ionica alimentata; in quello di sali non-simmetrici, l'andamento qualitativo della carica volumetrica totale della membrana è data dalla relazione esistente tra la valenza dello ione bivalente e il segno della carica propria. Quando lo ione bivalente rappresenta il co-ione, la carica totale presenta con un andamento monotono con la concentrazione di sale. Nel caso in cui, invece, lo ione bivalente è il contro-ione, la carica totale di membrana presenta un'estremante in funzione della concentrazione di sale e può verificarsi un cambiamento di segno: dal momento che l'effetto del site-binding è opposto rispetto a quello dovuto all'adsorbimento competitivo, il comportamento anfotero della membrana dipenderà molto anche dalla concentrazione di sale.

Per completare il lavoro sono stati confrontati gli andamenti per la carica di membrana ottenuti dall'utilizzo del modello in via del tutto previsionale con quelli osservati dall'elaborazione dei dati di reiezione disponibili per le membrane CSM; nel caso di soluzioni contenenti sali non-simmetrici ( $\text{CaCl}_2$  e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), in accordo con quanto previsto dall'applicazione del modello ADS-AMF, quando lo ione divalente ha segno opposto rispetto a quello della carica propria di membrana, la funzione  $(-X)$  presenta un'estremante all'aumentare della concentrazione. La presenza di questo punto di massimo (o minimo) per la funzione è dovuto al fatto che alle basse concentrazioni il site-binding del contro-ione è in grado schermare la carica propria di membrana facendo

diminuire il suo valore assoluto. Come la concentrazione di sale aumenta, però, l'adsorbimento competitivo sui siti idrofobici diventa il meccanismo dominante e si verifica un aumento del modulo di  $(-X)$ . L'andamento contrastante dei due fenomeni porta alla formazione dell'estremante.

Alcune previsioni ottenute con il modello non sono state invece confermate dalle osservazioni sperimentali: per le soluzioni di  $\text{CaCl}_2$  a  $\text{pH} = 3.5$  e per le soluzioni di  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a  $\text{pH} = 5.8$ , infatti, non si è ottenuto un andamento monotono della funzione  $(-X)$  con la forza ionica in alimentazione bensì si è riproposto un andamento caratterizzato da un estremante. Questo suggerisce che nel caso di sali non-simmetrici è possibile che le interazioni elettrostatiche degli ioni divalenti siano così intense da avere il sopravvento anche nel caso in cui il site-binding di questi ioni non sia teoricamente il meccanismo favorito.

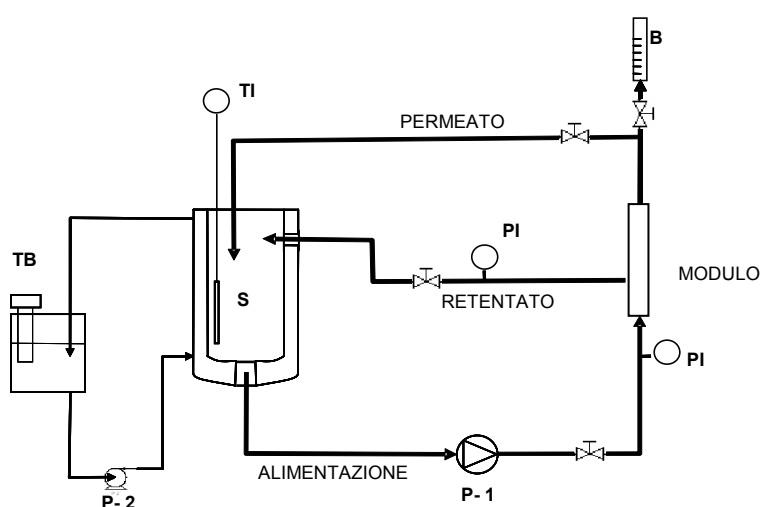
Per concludere lo studio relativo alla carica di membrana si è proceduto con un'estensione del modello al caso di miscele multicomponente; l'estensione prevede di stimare la carica di una miscela pesando i contributi dovuti ad ogni singolo sale in soluzione. La regola di mescolamento è ottenuta attraverso la valutazione della frazione molare definita come il rapporto tra il valore della concentrazione di equivalenti di ciascun sale e il valore della concentrazione di equivalenti totale della miscela; attraverso i valori di carica disponibili per i singoli elettroliti al variare delle condizioni operative è possibile determinare la carica della miscela multicomponente.

## APPENDICE 1

### CARATTERIZZAZIONE DELLE MEMBRANE: IMPIANTO E

#### PROCEDURA OPERATIVA

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 1: 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  $55 \text{ dm}^3$ , 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  $0.35 \text{ dm}^3$  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.

## **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 2 sono rappresentati la semicella (a) e il percorso del fluido (b).

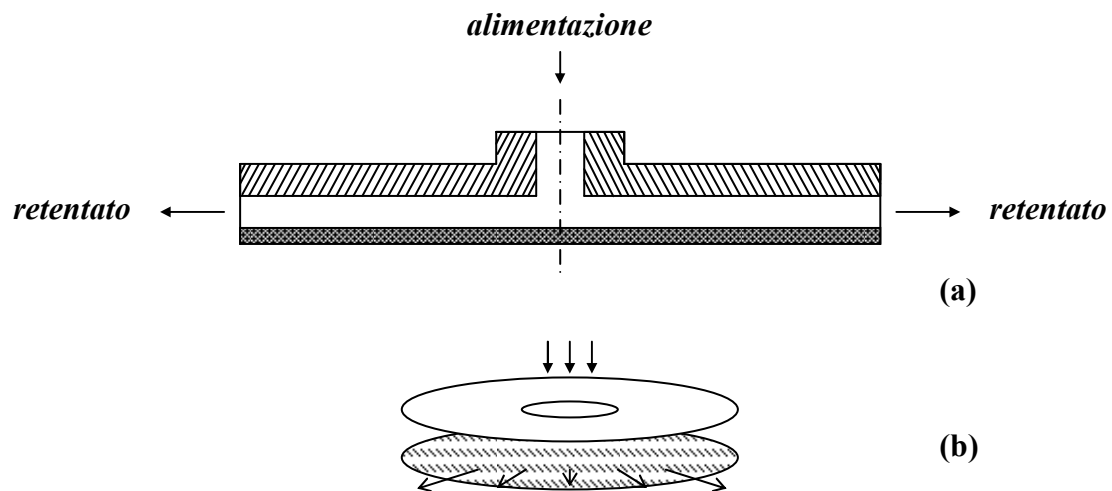


Figura 2: semicella (a) e percorso del fluido (b) all'interno del modulo.

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  $39.57 \text{ cm}^2$ . 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.

### ***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.

Successivamente viene eseguito un lavaggio della membrana, che ha la funzione di rimuovere completamente la glicerina usata per lo stoccaggio. La prima fase prevede un lavaggio basico ed è utilizzato come detergente “Ultrasil 11”, prodotto dalla Henkel, che contiene alcali, complessanti organici ed emulsionanti; il pH della soluzione deve essere non superiore a 11. In seguito si procede con un lavaggio acido con soluzioni contenenti acido nitrico caratterizzate da valori di pH prossimi a 4. 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. 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 temperatura fissata (25 o 30°C) e nell’intervallo di pressioni compreso fra 3 e 30 bar.

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

contenenti NaCl, CaCl<sub>2</sub> e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 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 di flusso e reiezione più significativi ottenuti con le soluzioni elettrolitiche viene riportata di seguito.

### ***Prove con soluzioni di NaCl, CaCl<sub>2</sub> e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>***

Qui sono riportati i dati relativi alle prove con soluzioni di NaCl, CaCl<sub>2</sub> e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, a diverse concentrazioni e valori di pH dell'alimentazione, condotte sulla membrana NE70, modulo a singola membrana.

In ogni tabella sono riportati:

1. la differenza di pressione media (Pressione), calcolata come media dei valori di pressione in ingresso (P<sub>in</sub>) e in uscita (P<sub>out</sub>) al modulo;
2. il flusso totale di volume (J<sub>V</sub>) calcolato dalla relazione:

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

in cui:

$\Delta V$  = volume noto di permeato che viene prelevato (1 ml),

$t_{med}$  = tempo medio necessario a prelevare  $\Delta V$ ,

$A$  = area della membrana (0.003959 mm<sup>2</sup>);

3. la concentrazione del permeato (C<sub>perm.</sub>) e dell'alimentazione (C<sub>alim.</sub>), ricavata dalla curva di calibrazione del conducimetro in base alla misura della conducibilità media del permeato;
4. i valori del pH dell'alimentazione (pH<sub>A</sub>) e del permeato (pH<sub>P</sub>);
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=5.8**

concentrazione = 5 mM

Pin	Pout	Pmed	t medio(s)	Flusso (L/h*m <sup>2</sup> )	pHa	C a(mM)	pHp	C p(mM)	R (%)	R H+(%)
3,4	2,4	2,9	24,195	37,58299382	5,82	5,066	5,91	1,851	64%	17%
					5,84	5,075	5,91	1,842		
5	4	4,5	15,98	56,90366305	5,84	5,056	5,9	1,397	72,36%	16,82%
					5,84	5,056	5,92	1,397		
8	7	7,5	10,3775	87,62423854	5,86	5,056	5,92	1,305	74,20%	13,90%
					5,83	5,066	5,91	1,306		
11,8	10,8	11,3	13,6125	133,6008133	5,81	5,066	5,93	1,381	72,76%	23,26%
					5,82	5,066	5,93	1,380		
15,4	14,4	14,9	10,56	172,2197984	5,82	5,028	5,94	1,424	71,66%	22,38%
					5,82	5,028	5,93	1,425		
19,5	18,5	19	8,3575	217,6058715	5,79	5,113	5,88	1,494	70,63%	18,72%
					5,81	5,122	5,89	1,503		
23,6	22,6	23,1	10,4225	261,7377411	5,86	5,094	5,91	1,613	69,70%	6,67%
					5,84	5,038	5,88	1,535		
25,5	24,5	25	9,7425	280,0063235	5,83	5,038	5,93	1,594	68,33%	23,26%
					5,84	5,038	5,95	1,595		
27,7	26,7	27,2	8,87	307,5492228	5,83	5,094	5,93	1,647	67,38%	22,38%
					5,83	5,056	5,94	1,655		
30,7	29,7	30,2	8,065	338,2469444	5,83	5,075	5,89	1,655	67,32%	14,89%
					5,83	5,056	5,9	1,655		

concentrazione = 10 mM

Pin	Pout	Pmed	tmedio(s)	Flusso(L/h*m <sup>2</sup> )	pH a	Ca(mM)	pH p	Cp(mM)	R (%)	R H+(%)
2,5	1,5	2	33,4475	27,18650229	5,73	10,243	5,86	7,724	24%	24%
					5,75	10,262	5,86	7,743		
4,5	3,5	4	18,195	49,97639656	5,76	10,253	5,88	6,237	39,04%	28,39%
					5,75	10,243	5,9	6,247		
7,6	6,6	7,1	10,6625	85,28211353	5,78	10,262	5,87	5,717	44,60%	19,65%
					5,79	10,272	5,88	5,688		
11,9	10,9	11,4	13,8325	131,4759495	5,74	10,204	5,84	5,198	48,88%	17,78%
					5,77	10,204	5,84	5,216		
15,8	14,8	15,3	10,6475	170,8045148	5,8	10,214	5,9	4,850	52,73%	18,72%
					5,82	10,185	5,9	4,821		
19,6	18,6	19,1	8,68	209,5208607	5,83	10,233	5,91	4,652	54,70%	13,90%
					5,84	10,224	5,9	4,634		
23,2	22,2	22,7	11,19	243,7856664	5,79	10,243	5,92	4,643	54,54%	20,57%
					5,79	10,224	5,89	4,652		
25,8	24,8	25,3	10,0675	270,9671325	5,79	10,243	5,89	4,718	53,94%	17,78%
					5,8	10,243	5,88	4,718		
27,5	26,5	27	9,5725	284,9790135	5,78	10,243	5,92	4,699	53,73%	28,39%
					5,79	10,233	5,93	4,737		
30,5	29,5	30	8,6775	314,371836	5,81	10,204	5,94	4,746	53,69%	22,38%
					5,81	10,214	5,92	4,727		

concentrazione = 20 mM

Pin	Pout	Pmed	tmedio(s)	Flusso(L/h*m <sup>2</sup> )	pH a	Ca(mM)	pH p	Cp(mM)	R (%)	RH+(%)
2,7	1,6	2,15	22,625	40,19096289	5,85	21,983	5,87	18,594	16%	16%
					5,84	22,096	5,92	18,549		
4,6	3,5	4,05	12,9975	69,96118757	5,85	21,983	5,94	16,481	24,69%	21,48%
					5,82	21,757	5,94	16,469		
7,7	6,6	7,15	7,885	115,3228327	5,85	21,757	5,97	14,693	32,52%	26,72%
					5,84	21,757	5,98	14,682		
11,5	10,5	11	10,58	171,8942411	5,82	21,757	5,98	13,542	38,96%	32,39%
					5,8	21,757	5,98	13,280		
15,5	14,5	15	7,9275	229,4091543	5,83	21,757	5,96	13,234	40,33%	22,38%
					5,81	21,757	5,93	12,983		
19,5	18,5	19	6,07	299,6113791	5,8	21,643	5,94	12,869	40,85%	28,39%
					5,81	21,757	5,95	12,835		
23,5	22,4	22,95	7,9475	343,2477643	5,79	21,757	5,91	12,595	42,32%	25,87%
					5,81	21,757	5,93	12,549		
25,5	24,5	25	7,205	378,6206255	5,83	21,643	5,9	12,492	42,55%	23,26%
					5,82	21,643	5,94	12,435		
27,5	26,4	26,95	6,805	400,8760627	5,79	21,643	5,93	12,515	42,43%	26,72%
					5,84	21,757	5,95	12,492		
30,5	29,3	29,9	6,0475	451,0891453	5,83	21,757	5,96	12,572	42,42%	30,02%
					5,8	21,757	5,97	12,526		

concentrazione =30 mM

Pin	Pout	Pmed	tmedio(s)	Flusso(L/h*m <sup>2</sup> )	pH a	Ca(mM)	pH p	Cp(mM)	R (%)	RH+(%)
2,6	1,4	2	25,2575	36,00200081	5,84	32,341	5,86	27,850	13%	6%
					5,83	32,341	5,86	28,075		
4,7	3,6	4,15	12,64	71,93991578	5,86	32,453	5,88	25,823	21,82%	6,67%
					5,86	32,453	5,89	25,372		
7,7	6,6	7,15	7,9575	114,2721377	5,88	32,453	6	23,566	28,90%	-8,39%
					5,83	32,565	5,82	23,114		
11,5	10,5	11	10,85	167,6166886	5,78	32,453	5,95	21,983	34,12%	32,39%
					5,82	32,565	5,97	21,417		
15,5	14,5	15	8,0075	227,1172115	5,8	32,453	5,94	21,643	33,66%	28,39%
					5,81	32,453	5,95	21,530		
19,5	18,4	18,95	6,425	283,056976	5,81	32,453	5,92	20,737	35,64%	26,72%
					5,8	32,341	5,94	20,851		
23,5	22,5	23	7,9975	341,1017951	5,81	32,341	5,9	20,737	35,29%	13,90%
					5,82	32,453	5,88	20,964		
25,5	24,4	24,95	7,3825	369,5173189	5,83	32,453	5,87	20,851	35,40%	5,59%
					5,82	32,453	5,85	20,964		
27,6	26,4	27	6,8825	396,3620206	5,84	32,453	5,86	20,851	35,51%	4,50%
					5,84	32,565	5,86	20,964		
30,6	29,4	30	6,1575	443,0307116	5,83	32,453	5,89	20,964	35,40%	8,80%
					5,85	32,453	5,88	20,964		

concentrazione = 50 mM

Pin	Pout	Pmed	tmedio(s)	Flusso(L/h*m <sup>2</sup> )	pH a	Ca(mM)	pH p	Cp(mM)	R (%)	R H+(%)
23,5	22,5	23	7,9925	341,3151838	5,81	53,847	5,95	39,153	28,67%	31,61%
					5,8	54,066	5,97	38,485		
25,5	24,5	25	7,505	363,4858903	5,8	53,956	5,98	37,928	29,29%	29,21%
					5,82	53,956	5,96	38,151		
27,5	26,4	26,95	6,87	397,0832033	5,83	53,956	5,91	37,705	29,98%	21,48%
					5,82	54,066	5,93	37,816		
30,5	29,4	29,95	6,335	430,6174596	5,83	54,066	5,89	37,928	29,64%	14,89%
					5,83	54,066	5,9	38,039		

**pH=3.5**

concentrazione = 1 mM

Pin	Pout	Pmed	t medio(s)	Flusso(L/h*m <sup>2</sup> )	pH a	Ca(mM)	pH p	Cp(mM)	R (%)	RH+(%)
23,5	22,2	22,85	8,8975	306,5986633	3,61	1,012	3,53	0,2867	71,37%	-25,89%
					3,63	1,0213	3,51	0,2954		
25,6	24,4	25	8,225	331,6670646	3,62	0,946	3,54	0,2866	70,56%	-25,89%
					3,63	1,0233	3,51	0,2932		
27,7	26,4	27,05	7,625	357,7654566	3,64	1,0474	3,49	0,2897	72,38%	-33,35%
					3,61	1,0247	3,51	0,2827		
30,8	29,4	30,1	6,9825	390,6855147	3,63	1,0349	3,49	0,29886	69,92%	-34,90%
					3,63	1,002	3,51	0,3138		

concentrazione = 2,5 mM

Pin	Pout	Pmed	t medio(s)	Flusso(L/h*m <sup>2</sup> )	pH a	Ca(mM)	pH p	Cp(mM)	R (%)	RH+(%)
23,6	22,3	22,95	8,82	309,2926991	3,6	2,5272	3,47	1,08	57,44%	-34,90%
					3,62	2,569	3,49	1,089		
25,4	24	24,7	8,255	330,4617331	3,64	2,596	3,45	1,07	57,98%	-49,62%
					3,63	2,621	3,47	1,122		
27,6	26,2	26,9	7,645	356,8295103	3,63	2,59	3,44	1,0775	58,34%	-54,88%
					3,64	2,573	3,45	1,0734		
30,7	29,3	30	6,89	395,930567	3,65	2,53	3,44	1,0752	57,57%	-60,32%
					3,64	2,554	3,44	1,0821		

concentrazione = 5 mM

Pin	Pout	Pmed	t medio(s)	Flusso(L/h*m <sup>2</sup> )	pH a	Ca(mM)	pH p	Cp(mM)	R (%)	RH+(%)
7,5	6,4	6,95	8,275	109,887678	3,56	4,306	3,42	2,108	50,92%	-36,46%
					3,56	4,247	3,43	2,09		
11,5	10,4	10,95	11,6075	156,6781022	3,56	4,261	3,44	1,997	55,61%	-39,64%
					3,58	4,281	3,41	1,795		
15,5	14,2	14,85	8,715	208,6794115	3,56	4,274	3,44	1,791	57,16%	-33,35%
					3,58	4,167	3,45	1,825		
19,5	18,5	19	6,8875	264,0495203	3,57	4,262	3,43	1,848	56,76%	-33,35%
					3,56	4,276	3,45	1,844		
23,5	22,4	22,95	8,695	313,7391152	3,58	4,258	3,46	1,824	56,70%	-31,83%
					3,59	4,252	3,47	1,861		
25,5	24,5	25	7,955	342,9241491	3,59	4,255	3,47	1,822	57,06%	-31,83%
					3,58	4,284	3,46	1,845		
27,5	26,4	26,95	7,455	365,9237567	3,59	4,285	3,46	1,879	54,75%	-31,83%
					3,58	4,223	3,47	1,971		
30,6	29,3	29,95	6,765	403,2463572	3,59	4,279	3,48	1,876	56,39%	-28,82%
					3,57	4,291	3,46	1,861		

concentrazione = 10 mM

Pin	Pout	Pmed	tmedio(s)	Flusso(L/h*m <sup>2</sup> )	pH a	Ca(mM)	pH p	Cp(mM)	R (%)	RH+(%)
23,8	22,5	23,15	9,0925	300,0232726	3,66	10,6725	3,48	4,982	53,07%	-56,68%
					3,68	10,5357	3,47	4,9713		
25,7	24,2	24,95	8,5025	320,8422942	3,68	10,632	3,48	4,9654	52,97%	-62,18%
					3,69	10,605	3,47	5,0214		
27,6	26,3	26,95	7,965	342,4936104	3,69	10,5258	3,48	4,925	52,64%	-60,32%
					3,68	10,1679	3,48	4,876		
30,8	29,4	30,1	7,18	379,9389424	3,69	10,2501	3,49	4,92	51,89%	-58,49%
					3,69	10,1094	3,49	4,875		

*Misura di flussi e reiezioni in asintotico variando il pH*

concentrazione = 1 mM

**pH = 6,5**

Pin	Pout	Pmed	tmedio(s)	Flusso(L/h*m <sup>2</sup> )	pH a	Ca(mM)	pH p	Cp(mM)	R (%)	RH+(%)
25,8	23,8	24,8	11,5775	235,6261375	6,44	0,975	6,6	0,117	88,06%	30,82%
					6,44	0,976	6,6	0,117		
28	26	27	10,7125	254,652192	6,43	0,976	6,67	0,115	88,16%	34,69%
					6,46	0,976	6,63	0,116		
31	29	30	9,71	280,9435228	6,45	0,976	6,67	0,113	88,31%	36,17%
					6,46	0,975	6,65	0,114		

**pH = 6**

Pin	Pout	Pmed	tmedio(s)	Flusso(L/h*m <sup>2</sup> )	pH a	Ca(mM)	pH p	Cp(mM)	R (%)	RH+(%)
26	24	25	10,5625	258,2685545	5,96	0,954	6,06	0,257	74,02%	10,87%
					5,98	0,952	6,02	0,248		
28	26	27	9,9125	275,2041974	5,95	0,954	6,05	0,249	74,01%	23,26%
					5,94	0,951	6,06	0,248		
31	29	30	8,905	306,3404387	5,97	0,956	6,04	0,254	73,70%	9,84%
					5,98	0,953	6,02	0,251		

**pH = 5.8**

Pin	Pout	Pmed	tmedio(s)	Flusso(L/h*m <sup>2</sup> )	pH a	Ca(mM)	pH p	Cp(mM)	R (%)	RH+(%)
25,9	23,9	24,9	10,5075	259,6204241	5,79	0,950	5,89	0,265	72,18%	23,26%
					5,78	0,952	5,9	0,265		
28	26	27	9,8725	276,3192308	5,76	0,951	5,87	0,274	71,99%	36,90%
					5,62	0,950	5,89	0,266		
31	29	30	8,8125	309,555927	5,82	0,954	5,9	0,273	71,64%	17,78%
					5,83	0,955	5,91	0,271		

**pH = 5.3**

Pin	Pout	Pmed	tmedio(s)	Flusso(L/h*m <sup>2</sup> )	pH a	Ca(mM)	pH p	Cp(mM)	R (%)	RH+(%)
26	24	25	10,6575	255,9663717	5,26	0,941	5,67	0,313	67,71%	57,83%
					5,35	0,963	5,68	0,307		
28	26	27	9,9675	273,685639	5,31	0,963	5,64	0,322	66,75%	46,91%
					5,3	0,963	5,58	0,320		
31	29	30	8,965	304,2901959	5,34	0,965	5,6	0,321	66,68%	35,43%
					5,38	0,967	5,55	0,322		

**pH = 4.5**

Pin	Pout	Pmed	tmedio(s)	Flusso(L/h*m <sup>2</sup> )	pH a	Ca(mM)	pH p	Cp(mM)	R (%)	RH+(%)
26	24	25	10,26	265,8831975	4,41	0,9872	4,57	0,4443	55,23%	29,21%
					4,44	0,9905	4,58	0,4412		
28	26	27	9,6475	282,7635767	4,46	1,016	4,57	0,426	57,15%	23,26%
					4,45	1,0172	4,57	0,4452		
31	29	30	8,8725	307,4625648	4,5	1,044	4,59	0,4484	56,30%	18,72%
					4,49	0,993	4,58	0,4418		

**pH = 3**

Pin	Pout	Pmed	tmedio(s)	Flusso(L/h*m <sup>2</sup> )	pH a	Ca(mM)	pH p	Cp(mM)	R (%)	RH+(%)
25,9	23,9	24,9	10,535	258,9427249	3	0,901	3,13	0,1083	89,53%	24,14%
					3,01	0,945	3,12	0,085		
28,1	26,1	27,1	9,8725	276,3192308	3,02	0,8967	3,14	0,1314	87,69%	22,38%
					3,04	0,9588	3,14	0,097		
31,1	29,1	30,1	9,0225	302,3509677	3,04	0,919	3,14	0,1308	87,83%	22,38%
					3,03	0,921	3,15	0,0932		

concentrazione = 2,5 mM

**pH = 6**

Pin	Pout	Pmed	tmedio(s)	Flusso(L/h*m <sup>2</sup> )	pH a	Ca(mM)	pH p	Cp(mM)	R (%)	RH+(%)
26,7	24,7	25,7	11,1775	244,0582963	5,98	2,579	6,15	0,699	72,92%	22,38%
					6	2,588	6,1	0,700		
28	26	27	10,8525	251,3671142	5,97	2,543	6,1	0,693	72,75%	30,02%
					5,96	2,561	6,12	0,696		
31	29	30	9,775	279,0753562	5,95	2,552	6,15	0,704	72,24%	36,17%
					5,96	2,534	6,15	0,706		

**pH = 5.8**

Pin	Pout	Pmed	tmedio(s)	Flusso(L/h*m <sup>2</sup> )	pH a	Ca(mM)	pH p	Cp(mM)	R (%)	RH+(%)
24	22	23	12,965	210,4096881	5,82	2,588	5,98	0,750	71,04%	26,72%
					5,83	2,598	5,96	0,751		
25,5	23,5	24,5	12,0625	226,1522575	5,87	2,588	6,01	0,753	70,93%	17,78%
					5,86	2,588	5,95	0,753		
28	26	27	10,85	251,4250329	5,84	2,598	5,97	0,753	70,96%	26,72%
					5,85	2,598	5,98	0,754		
30,9	28,9	29,9	9,9175	275,0654506	5,8	2,570	6,01	0,754	70,43%	35,43%
					5,82	2,561	6	0,759		

**pH = 5.3**

Pin	Pout	Pmed	tmedio(s)	Flusso(L/h*m <sup>2</sup> )	pH a	Ca(mM)	pH p	Cp(mM)	R (%)	RH+(%)
26	24	25	11,6325	234,5120659	5,29	2,561	5,55	0,944	63,33%	43,11%
					5,3	2,588	5,54	0,944		
28	26	27	11,0575	246,7069054	5,31	2,579	5,52	0,936	64,53%	36,90%
					5,33	2,598	5,52	0,918		
31	29	30	10,0575	271,2365505	5,36	2,598	5,51	0,936	64,44%	33,93%
					5,36	2,616	5,54	0,927		

**pH = 4.5**

Pin	Pout	Pmed	tmedio(s)	Flusso(L/h*m <sup>2</sup> )	pH a	Ca(mM)	pH p	Cp(mM)	R (%)	RH+(%)
26,1	24,1	25,1	11,7275	232,6123732	4,42	2,576	4,56	1,272	49,96%	30,82%
					4,43	2,54	4,61	1,288		
28	26	27	10,6625	255,8463406	4,41	2,588	4,6	1,264	49,94%	30,82%
					4,41	2,528	4,54	1,297		
30,9	28,9	29,9	9,78	278,9326796	4,47	2,545	4,61	1,225	51,45%	25,87%
					4,5	2,532	4,62	1,24		

**pH = 3**

Pin	Pout	Pmed	tmedio(s)	Flusso(L/h*m <sup>2</sup> )	pH a	Ca(mM)	pH p	Cp(mM)	R (%)	RH+(%)
26	24	25	11,6725	233,7084263	2,92	2,475	3,05	0,336	85,93%	25,01%
					2,93	2,456	3,05	0,358		
28,1	26,1	27,1	10,8625	251,135706	2,94	2,46	3,02	0,3492	85,59%	16,82%
					2,93	2,412	3,01	0,353		
31	29	30	10,025	272,115871	2,96	2,467	3,07	0,357	85,20%	20,57%
					2,95	2,452	3,04	0,371		

concentrazione = 5 mM

**pH = 6,5**

Pin	Pout	Pmed	tmedio(s)	Flusso(L/h*m <sup>2</sup> )	pH a	Ca(mM)	pH p	Cp(mM)	R (%)	RH+(%)
25,9	23,9	24,9	11,685	233,4584173	6,5	5,169	6,63	1,225	76,36%	35,43%
					6,5	5,188	6,69	1,224		
28	26	27	10,8075	252,4137503	6,48	5,179	6,67	1,229	76,19%	35,43%
					6,46	5,151	6,66	1,230		
31	29	30	9,7175	280,7266896	6,46	5,188	6,67	1,227	76,38%	38,34%
					6,5	5,188	6,69	1,225		

**pH = 6**

Pin	Pout	Pmed	tmedio(s)	Flusso(L/h*m <sup>2</sup> )	pH a	Ca(mM)	pH p	Cp(mM)	R (%)	RH+(%)
26	24	25	11,9525	228,2335584	5,98	5,188	6,1	1,592	69,42%	25,01%
					6,01	5,188	6,12	1,586		
28	26	27	11,08	246,2059212	5,97	5,207	6,13	1,586	69,52%	35,43%
					5,95	5,198	6,15	1,585		
31	29	30	9,985	273,2059696	5,96	5,169	6,14	1,588	69,31%	26,72%
					5,97	5,169	6,1	1,586		

**pH = 5.3**

Pin	Pout	Pmed	tmedio(s)	Flusso(L/h*m <sup>2</sup> )	pH a	Ca(mM)	pH p	Cp(mM)	R (%)	RH+(%)
26	24	25	11,9275	228,7119351	5,36	5,151	5,58	2,047	61,40%	41,12%
					5,34	5,179	5,58	1,994		
27,8	25,8	26,8	11,155	244,5505698	5,34	5,132	5,57	2,056	60,63%	43,11%
					5,33	5,132	5,58	2,021		
31	29	30	10,045	271,5740773	5,38	5,151	5,57	2,119	59,34%	39,74%
					5,36	5,141	5,59	2,092		

**pH = 4.5**

Pin	Pout	Pmed	tmedio(s)	Flusso(L/h*m <sup>2</sup> )	pH a	Ca(mM)	pH p	Cp(mM)	R (%)	RH+(%)
26,1	24,1	25,1	10,9625	248,8448444	4,5	4,954	4,57	2,67	45,14%	16,82%
					4,51	4,838	4,6	2,702		
28	26	27	10,6275	256,6889303	4,53	4,945	4,66	2,749	45,04%	24,14%
					4,53	4,993	4,64	2,713		
30,9	28,9	29,9	10,0275	272,0480286	4,49	5,062	4,61	2,734	45,52%	23,26%
					4,51	4,911	4,62	2,699		



**pH = 3**

Pin	Pout	Pmed	tmedio(s)	Flusso(L/h*m <sup>2</sup> )	pH a	Ca(mM)	pH p	Cp(mM)	R (%)	RH+(%)
25,8	23,8	24,8	12,0675	226,0585545	3,05	4,846	3,16	0,8483	82,69%	20,57%
					3,05	4,783	3,14	0,8189		
27,9	25,9	26,9	11,135	244,9898165	3,05	4,83	3,13	0,82	82,70%	17,78%
					3,04	4,738	3,13	0,8354		
30,8	28,8	29,8	10,22	266,9238362	3,02	4,836	3,14	0,8418	82,41%	23,26%
					3,03	4,727	3,14	0,8405		

concentrazione = 20 mM

**pH = 6,5**

Pin	Pout	Pmed	tmedio(s)	Flusso(L/h*m <sup>2</sup> )	pH a	Ca(mM)	pH p	Cp(mM)	R (%)	RH+(%)
26	24	25	11,7875	231,4283441	6,43	20,863	6,69	8,867	57,27%	43,77%
					6,41	20,863	6,67	8,916		
28	26	27	11,2125	243,2964643	6,49	20,760	6,63	8,945	56,96%	26,72%
					6,48	20,760	6,62	8,935		
31	29	30	10,1575	268,5662423	6,44	20,760	6,63	8,877	57,29%	39,05%
					6,43	20,760	6,65	8,867		

**pH = 6**

Pin	Pout	Pmed	tmedio(s)	Flusso(L/h*m <sup>2</sup> )	pH a	Ca(mM)	pH p	Cp(mM)	R (%)	RH+(%)
25,8	23,8	24,8	12,425	219,554254	6,04	20,450	6,14	9,738	52,39%	23,26%
					6,03	20,657	6,15	9,786		
27,9	25,9	26,9	11,58	235,5752683	6,05	20,657	6,17	9,845	52,34%	22,38%
					6,05	20,657	6,16	9,845		
30,8	28,8	29,8	10,39	262,5564588	6,05	20,141	6,18	9,864	50,99%	25,87%
					6,03	20,347	6,17	9,922		

**pH = 5.3**

Pin	Pout	Pmed	tmedio(s)	Flusso(L/h*m <sup>2</sup> )	pH a	Ca(mM)	pH p	Cp(mM)	R (%)	RH+(%)
26	24	25	12,325	221,3356273	5,34	20,553	5,55	12,417	39,44%	41,79%
					5,35	20,553	5,58	12,447		
28,1	26,1	27,1	11,5025	237,1624957	5,36	20,244	5,57	12,457	38,53%	41,79%
					5,33	20,347	5,58	12,476		
31	29	30	10,3175	264,4014157	5,34	20,347	5,56	12,496	38,55%	36,17%
					5,35	20,450	5,54	12,535		

**pH = 4.5**

Pin	Pout	Pmed	tmedio(s)	Flusso(L/h*m <sup>2</sup> )	pH a	Ca(mM)	pH p	Cp(mM)	R (%)	RH+(%)
26	24	25	12,1775	224,0165557	4,53	19,06	4,65	11,984	37,64%	28,39%
					4,5	19,212	4,67	11,884		
27,9	25,9	26,9	11,4625	237,9901074	4,49	18,632	4,63	11,924	37,42%	29,21%
					4,49	19,56	4,65	11,972		
30,8	28,8	29,8	10,335	263,9537113	4,51	18,692	4,68	11,812	36,42%	28,39%
					4,52	18,628	4,64	11,916		

**pH = 3,5**

Pin	Pout	Pmed	tmedio(s)	Flusso(L/h*m <sup>2</sup> )	pH a	Ca(mM)	pH p	Cp(mM)	R (%)	RH+(%)
26	24	25	12,64	215,8197473	3,48	18,748	3,1	10,26	44,80%	139,88%
					3,5	18,496	3,12	10,3		
28	26	27	11,7625	231,9202216	3,48	18,96	3,11	10,272	46,57%	137,14%
					3,49	19,08	3,11	10,052		
30,9	28,9	29,9	10,63	256,6285613	3,49	18,58	3,15	9,968	47,25%	121,31%
					3,49	19,356	3,14	10,044		

**pH = 3**

Pin	Pout	Pmed	tmedio(s)	Flusso(L/h*m <sup>2</sup> )	pH a	Ca(mM)	pH p	Cp(mM)	R (%)	RH+(%)
25,8	23,8	24,8	12,7475	213,9997338	3	17,624	2,65	4,332	75,30%	126,46%
					3	17,896	2,64	4,44		
28	26	27	11,775	231,6740218	3,01	18,832	2,64	4,896	73,68%	131,74%
					3	18,172	2,64	4,844		
31	29	30	10,75	253,7638704	3,01	18,652	2,64	4,876	73,74%	137,14%
					3,01	18,908	2,63	4,988		

concentrazione = 50 mM

**pH = 6,5**

Pin	Pout	Pmed	tmedio(s)	Flusso(L/h*m <sup>2</sup> )	pH a	Ca(mM)	pH p	Cp(mM)	R (%)	RH+(%)
26	24	25	12,015	227,046326	6,44	55,007	6,65	34,368	37,99%	32,39%
					6,46	55,129	6,62	34,146		
27,9	25,9	26,9	11,635	234,4616765	6,42	55,129	6,66	34,146	38,66%	41,12%
					6,46	55,129	6,67	33,814		
30,8	28,8	29,8	10,61	257,1123098	6,48	55,007	6,67	33,814	38,59%	36,90%
					6,48	54,761	6,68	33,704		

**pH = 6**

Pin	Pout	Pmed	tmedio(s)	Flusso(L/h*m <sup>2</sup> )	pH a	Ca(mM)	pH p	Cp(mM)	R (%)	RH+(%)
25,9	23,9	24,9	12,5625	217,1511727	6,02 6,04	54,638 54,638	6,13 6,08	37,720 37,045	32,20%	10,87%
27,9	25,9	26,9	11,73	232,5627968	5,98 6	54,638 54,516	6,08 6,08	37,158 37,045	32,12%	18,72%
30,6	28,6	29,6	10,6575	255,9663717	6 5,99	54,516 54,516	6,1 6,12	37,045 37,045	32,05%	25,01%

**pH = 5.3**

Pin	Pout	Pmed	tmedio(s)	Flusso(L/h*m <sup>2</sup> )	pH a	Ca(mM)	pH p	Cp(mM)	R (%)	RH+(%)
26	24	25	12,6675	215,3512221	5,34 5,35	54,147 54,147	5,55 5,55	37,946 38,171	29,50%	37,63%
28	26	27	11,87	229,8198489	5,37 5,37	54,024 54,024	5,59 5,59	38,284 38,397	28,93%	39,74%
30,9	29,9	30,4	10,7175	254,5333899	5,37 5,37	54,024 54,024	5,52 5,54	37,833 38,963	27,88%	32,39%

**pH = 4.5**

Pin	Pout	Pmed	tmedio(s)	Flusso(L/h*m <sup>2</sup> )	pH a	Ca(mM)	pH p	Cp(mM)	R (%)	RH+(%)
26	24	25	12,9	211,469892	4,53 4,53	47,16 48,83	4,61 4,58	35,39 35,63	26,01%	13,90%
27,9	25,9	26,9	12,04	226,5748843	4,58 4,55	48,17 47,77	4,64 4,6	35,55 35,32	26,13%	11,90%
30,9	28,9	29,9	11,0275	247,3780645	4,52 4,5	48,21 48,93	4,57 4,58	35,37 35,33	27,22%	13,90%

**pH = 3.5**

Pin	Pout	Pmed	tmedio(s)	Flusso(L/h*m <sup>2</sup> )	pH a	Ca(mM)	pH p	Cp(mM)	R (%)	RH+(%)
26	24	25	13,48	202,3710391	3,42 3,42	47,63 48,35	3,2 3,27	28,28 28,52	40,82%	53,11%
28,9	26,9	27,9	12,4525	219,0693922	3,46 3,43	47,7 48,62	3,26 3,26	28,76 29,54	39,47%	53,11%
30,9	28,9	29,9	11,3975	239,3473662	3,43 3,43	47,37 47,67	3,26 3,25	29,1 29,22	38,64%	49,62%

**pH = 3**

Pin	Pout	Pmed	tmedio(s)	Flusso(L/h*m <sup>2</sup> )	pH a	Ca(mM)	pH p	Cp(mM)	R (%)	RH+(%)
25,9	23,9	24,9	13,8775	196,5744267	2,93	49,1	2,76	16,6	65,35%	47,91%
					2,93	47,71	2,76	16,94		
27,9	25,9	26,9	12,8125	212,9140766	2,96	47,44	2,74	16,48	65,05%	64,06%
					2,97	47,43	2,76	16,68		
31	29	30	11,52	236,8022228	2,95	48,7	2,75	16,23	65,95%	64,06%
					2,97	47,88	2,74	16,66		

concentrazione = 100 mM

**pH = 6.5**

Pin	Pout	Pmed	tmedio(s)	Flusso(L/h*m <sup>2</sup> )	pH a	Ca(mM)	pH p	Cp(mM)	R (%)	RH+(%)
25,7	23,7	24,7	12,585	216,7629405	6,52	107,082	6,71	70,192	34,52%	34,69%
					6,53	107,310	6,71	70,192		
28	26	27	12,055	226,2929578	6,53	106,740	6,71	70,071	34,58%	32,39%
					6,53	106,740	6,7	69,831		
31	29	30	11,13	245,0998748	6,52	106,283	6,74	69,831	34,45%	37,63%
					6,53	106,397	6,73	69,711		

**pH = 5.8**

Pin	Pout	Pmed	tmedio(s)	Flusso(L/h*m <sup>2</sup> )	pH a	Ca(mM)	pH p	Cp(mM)	R (%)	RH+(%)
26	24	25	13,445	202,897851	5,85	106,397	6,06	75,940	28,07%	36,17%
					5,86	106,397	6,05	76,536		
28	26	27	12,7975	213,163634	5,84	106,169	6,05	76,536	27,76%	36,90%
					5,84	106,397	6,04	76,775		
30,9	28,9	29,9	11,35725	240,1956113	5,86	106,283	6,03	76,775	27,73%	30,02%
					5,85	106,169	6,01	76,775		

**pH = 5.3**

Pin	Pout	Pmed	tmedio(s)	Flusso(L/h*m <sup>2</sup> )	pH a	Ca(mM)	pH p	Cp(mM)	R (%)	RH+(%)
26	24	25	13,775	198,0371402	5,34	105,370	5,47	78,679	25,26%	26,72%
					5,33	105,484	5,47	78,797		
28,1	26,1	27,1	12,7425	214,0837046	5,35	105,027	5,46	77,965	25,73%	21,48%
					5,34	105,255	5,45	78,084		
30,9	28,9	29,9	11,3225	240,9327981	5,36	105,484	5,44	78,441	25,52%	21,48%
					5,35	105,484	5,46	78,560		

**pH = 4.5**

Pin	Pout	Pmed	tmedio(s)	Flusso(L/h*m <sup>2</sup> )	pH a	Ca(mM)	pH p	Cp(mM)	R (%)	RH+(%)
25,9	23,9	24,9	13,825	197,3209119	4,5	95,44	4,71	71,22	25,04%	37,63%
					4,5	94,2	4,7	70,94		
28	26	27	12,585	216,7629405	4,5	96,74	4,69	72,12	25,88%	33,17%
					4,51	97,98	4,67	72,2		
31	29	30	11,275	241,9478143	4,51	95,46	4,73	71,94	24,81%	37,63%
					4,53	95,9	4,72	71,94		

**pH = 3.5**

Pin	Pout	Pmed	tmedio(s)	Flusso(L/h*m <sup>2</sup> )	pH a	Ca(mM)	pH p	Cp(mM)	R (%)	RH+(%)
25,9	23,9	24,9	14,5375	187,6499815	3,44	97,66	3,16	64,38	33,22%	-90,55%
					3,45	97,28	3,17	65,8		
27,9	25,9	26,9	13,465	202,5964802	3,45	96,1	3,17	63,1	33,42%	-99,53%
					3,48	94,78	3,16	63,98		
31	29	30	11,9525	228,2335584	3,48	96,78	3,16	65,42	33,63%	113,80%
					3,48	95,76	3,14	62,36		

**pH = 3**

Pin	Pout	Pmed	tmedio(s)	Flusso(L/h*m <sup>2</sup> )	pH a	Ca(mM)	pH p	Cp(mM)	R (%)	RH+(%)
26	24	25	14,89	183,2076297	2,94	95,94	2,6	40,56	57,24%	126,46%
					2,96	96,14	2,59	41,58		
27,9	25,9	26,9	13,965	195,3427574	2,94	94,78	2,59	43,64	55,50%	129,09%
					2,95	90,62	2,58	38,86		
31	29	30	12,43	219,4659378	2,94	93,4	2,61	39,94	56,69%	118,78%
					2,94	93,24	2,59	40,9		

concentrazione = 200 mM

**pH = 6,5**

Pin	Pout	Pmed	tmedio(s)	Flusso(L/h*m <sup>2</sup> )	pH a	Ca(mM)	pH p	Cp(mM)	R (%)	RH+(%)
26	24	25	13,77	198,1090491	6,5	193,480	6,67	138,110	28,62%	30,82%
					6,5	193,773	6,66	138,218		
28	26	27	13,4525	202,7847319	6,48	193,676	6,65	137,785	28,84%	31,61%
					6,49	193,578	6,65	137,785		
31	29	30	12,1075	225,3117164	6,47	193,676	6,62	137,785	28,71%	27,56%
					6,45	193,480	6,6	138,002		

**pH = 5.8**

Pin	Pout	Pmed	tmedio(s)	Flusso(L/h*m <sup>2</sup> )	pH a	Ca(mM)	pH p	Cp(mM)	R (%)	RH+(%)
26,1	24,1	25,1	14,785	184,5087323	5,83	190,144	6,03	139,085	27,06%	31,61%
					5,84	189,750	6	138,544		
28	26	27	14,0325	194,4031075	5,85	189,750	6,01	138,435	27,16%	38,34%
					5,85	190,341	6,06	138,435		
31	29	30	12,5025	218,1932899	5,87	189,947	6,05	138,760	26,93%	32,39%
					5,87	189,553	6,04	138,652		

**pH = 5.3**

Pin	Pout	Pmed	tmedio(s)	Flusso(L/h*m <sup>2</sup> )	pH a	Ca(mM)	pH p	Cp(mM)	R (%)	RH+(%)
26	24	25	15,4925	176,0827243	5,35	189,356	5,45	139,843	26,00%	15,86%
					5,32	189,455	5,41	140,167		
28	26	27	14,0675	193,9194318	5,3	189,257	5,42	139,302	26,19%	24,14%
					5,34	189,356	5,44	139,734		
30,8	28,8	29,8	12,7025	214,7578513	5,33	189,455	5,45	139,951	26,03%	21,48%
					5,32	189,553	5,43	140,167		

**pH = 4.5**

Pin	Pout	Pmed	tmedio(s)	Flusso(L/h*m <sup>2</sup> )	pH a	Ca(mM)	pH p	Cp(mM)	R (%)	RH+(%)
25,9	23,9	24,9	15,21	179,3531628	4,51	179,6	4,63	140,56	23,68%	25,87%
					4,5	188,36	4,64	140,28		
27,8	25,8	26,8	14,195	192,1776405	4,5	181,72	4,63	141,8	23,33%	26,72%
					4,48	187,56	4,62	141,32		
30,8	28,8	29,8	12,53	217,7144139	4,49	183,72	4,64	140	23,63%	27,56%
					4,5	187,12	4,63	143,2		

**pH = 3.5**

Pin	Pout	Pmed	tmedio(s)	Flusso(L/h*m <sup>2</sup> )	pH a	Ca(mM)	pH p	Cp(mM)	R (%)	RH+(%)
26	24	25	16,675	163,5958984	3,52	186,88	3,29	128,04	31,47%	71,79%
					3,53	189,24	3,29	129,72		
28	26	27	15,4775	176,2533747	3,52	189,04	3,29	131,68	30,31%	69,82%
					3,51	188,6	3,28	131,48		
31	29	30	13,7125	198,9397708	3,5	190,4	3,28	131,04	30,60%	67,88%
					3,51	187,68	3,28	131,36		

**pH = 3**

<b>Pin</b>	<b>Pout</b>	<b>Pmed</b>	<b>tmedio(s)</b>	<b>Flusso(L/h*m<sup>2</sup>)</b>	<b>pH a</b>	<b>Ca(mM)</b>	<b>pH p</b>	<b>Cp(mM)</b>	<b>R (%)</b>	<b>RH+(%)</b>
26	24	25	17,655	154,5149593	2,96 2,96	185,68 187,04	2,72 2,72	98,72 99,64	46,78%	73,78%
28	26	27	16,2475	167,9003912	2,97 2,99	182,88 187,88	2,72 2,72	99,68 97,24	46,89%	81,97%
31	29	30	14,485	188,3301075	3,02 3,01	188,6 182,48	2,72 2,72	99,76 99,84	46,21%	97,24%

## *Soluzioni di Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*

*pH=5.8*

concentrazione = 1 mM

Pin	Pout	Pmed	tmedio(s)	Flusso(L/h*m <sup>2</sup> )	pH a	Ca(mM)	pH p	Cp(mM)	R (%)	RH+(%)
24,1	22,1	23,1	9,2825	293,8822092	5,7	1,068	5,85	0,290	72,79%	27,56%
					5,72	1,062	5,85	0,290		
25,9	23,9	24,9	8,7	313,5588053	5,74	1,052	5,85	0,289	72,52%	21,48%
					5,73	1,052	5,84	0,289		
27,9	25,9	26,9	8,13	335,542633	5,76	1,052	5,84	0,290	72,59%	15,86%
					5,77	1,062	5,84	0,289		
31	29	30	7,285	374,4628149	5,79	1,062	5,84	0,291	72,86%	13,90%
					5,78	1,073	5,85	0,288		

concentrazione = 2,5 mM

Pin	Pout	Pmed	tmedio(s)	Flusso(L/h*m <sup>2</sup> )	pH a	Ca(mM)	pH p	Cp(mM)	R (%)	RH+(%)
24,1	22,1	23,1	9,4175	289,6694034	5,79	1,824	5,9	0,616	66,20%	26,72%
					5,76	1,824	5,91	0,616		
26	24	25	8,825	309,1174625	5,78	1,815	5,92	0,613	66,26%	26,72%
					5,77	1,815	5,91	0,612		
28,5	26,5	27,5	7,9925	341,3151838	5,8	1,824	5,88	0,606	66,78%	15,86%
					5,79	1,824	5,87	0,606		
31,1	29,1	30,1	7,3325	372,0370415	5,83	1,828	5,91	0,617	66,18%	17,78%
					5,82	1,824	5,91	0,618		

concentrazione = 5 mM

Pin	Pout	Pmed	t medio (s)	Flusso(L/h*m <sup>2</sup> )	pH a	Ca (mM)	pH p	C p(mM)	R (%)	R H+ (%)
15,9	13,9	14,9	9,405	193,3695982	5,8	3,815	5,88	1,255	67%	9,84%
					5,83	3,811	5,86	1,259		
20,1	18,1	19,1	7,355	247,2659512	5,81	3,815	5,86	1,255	67%	11,90%
					5,82	3,815	5,87	1,255		
23,9	21,9	22,9	9,475	287,9115152	5,81	3,806	5,91	1,267	67%	22,38%
					5,79	3,797	5,91	1,275		
25,8	23,8	24,8	8,7775	310,7902713	5,82	3,801	5,9	1,283	66%	11,90%
					5,79	3,792	5,86	1,275		
28	26	27	8,1575	334,4114749	5,79	3,815	5,91	1,296	66%	20,57%
					5,81	3,797	5,9	1,283		
31	29	30	7,34	371,6568946	5,8	3,815	5,9	1,300	66%	20,57%
					5,8	3,806	5,9	1,300		



concentrazione = 10 mM

Pin	Pout	Pmed	tmedio(s)	Flusso(L/h*m <sup>2</sup> )	pH a	Ca(mM)	pH p	Cp(mM)	R (%)	RH+(%)
3,4	1,6	2,5	26,685	34,07609277	5,83	8,844	5,89	3,070	65,29%	12%
					5,82	8,834	5,88	3,065		
5	3	4	16,255	55,94097419	5,83	8,854	5,9	2,913	67,14%	8,80%
					5,83	8,849	5,87	2,903		
8	6	7	9,93	91,573065	5,84	8,859	5,88	2,794	68,39%	6,67%
					5,84	8,864	5,87	2,808		
12	10	11	12,9275	140,6800287	5,82	8,844	5,86	2,779	68,53%	7,74%
					5,85	8,849	5,87	2,789		
16	13,9	14,95	9,45	192,4487906	5,82	8,834	5,86	2,794	68,44%	8,80%
					5,82	8,839	5,86	2,784		
19,9	17,8	18,85	7,485	242,971419	5,83	8,854	5,88	2,779	68,61%	11,90%
					5,82	8,849	5,88	2,779		
24	22	23	9,315	292,8568552	5,8	8,849	5,88	2,769	68,72%	13,90%
					5,81	8,854	5,87	2,769		
25,9	23,9	24,9	8,585	317,7590689	5,82	8,854	5,87	2,774	68,68%	8,80%
					5,82	8,859	5,86	2,774		
28	26	27	7,7625	351,4282263	5,81	8,859	5,85	2,769	68,56%	8,80%
					5,83	8,849	5,86	2,799		
30,9	28,9	29,9	7,2675	375,3645141	5,83	8,849	5,86	2,799	68,35%	6,67%
					5,83	8,854	5,86	2,803		

concentrazione = 20 mM

Pin	Pout	Pmed	tmedio(s)	Flusso(L/h*m <sup>2</sup> )	pH a	Ca(mM)	pH p	Cp(mM)	R (%)	RH+(%)
24	22	23	10,0225	272,1837472	5,76	17,545	5,8	6,269	64,26%	15,86%
					5,75	17,545	5,83	6,273		
25,9	23,9	24,9	9,12	299,1185972	5,78	17,545	5,83	6,283	64,17%	12,90%
					5,8	17,545	5,85	6,288		
28	26	27	8,5575	318,7802053	5,79	17,545	5,82	6,269	64,24%	9,84%
					5,78	17,545	5,83	6,278		
30,8	28,8	29,8	7,8075	349,4027034	5,79	17,545	5,83	6,278	64,20%	8,80%
					5,79	17,545	5,83	6,283		

concentrazione = 30 mM

Pin	Pout	Pmed	tmedio(s)	Flusso(L/h*m <sup>2</sup> )	pH a	Ca(mM)	pH p	Cp(mM)	R (%)	RH+(%)
23,9	21,9	22,9	10,2525	266,0776988	5,75	27,591	5,85	10,998	59,68%	22,38%
					5,75	27,468	5,86	11,200		
26	24	25	9,4775	287,8355691	5,76	27,530	5,87	11,200	59,32%	20,57%
					5,78	27,530	5,87	11,200		
27,8	25,8	26,8	8,89	306,8573236	5,75	27,591	5,88	11,200	59,13%	21,48%
					5,76	27,468	5,86	11,302		
30,8	28,8	29,8	8,005	340,7822119	5,74	27,468	5,84	11,302	59,04%	21,48%
					5,75	27,591	5,85	11,251		

concentrazione = 50 mM

Pin	Pout	Pmed	tmedio(s)	Flusso(L/h*m <sup>2</sup> )	pH a	Ca(mM)	pH p	Cp(mM)	R (%)	RH+(%)
24	22	23	11,075	246,3170751	5,76	49,288	5,88	19,048	61,30%	22,38%
					5,78	49,288	5,88	19,104		
25,9	23,9	24,9	10,1425	268,9634317	5,8	49,400	5,9	18,935	61,66%	21,48%
					5,81	49,513	5,91	18,992		
27,9	25,9	26,9	9,35	291,7605996	5,79	49,513	5,88	19,048	61,36%	17,78%
					5,8	49,513	5,88	19,216		
31	29	30	8,445	323,0268332	5,82	48,839	5,88	19,160	60,87%	14,89%
					5,82	48,951	5,89	19,104		

concentrazione = 100 mM

Pin	Pout	Pmed	tmedio(s)	Flusso(L/h*m <sup>2</sup> )	pH a	Ca(mM)	pH p	Cp(mM)	R (%)	RH+(%)
24	22	23	12,765	213,7063538	5,75	103,147	5,95	33,491	67,47%	38,34%
					5,75	103,147	5,96	33,622		
26	24	25	11,8875	229,4815232	5,76	103,208	5,96	33,949	67,36%	38,34%
					5,74	103,178	5,96	33,426		
28	26	27	10,9025	250,2143184	5,73	103,147	5,93	33,752	67,31%	35,43%
					5,75	103,147	5,93	33,687		
31	29	30	9,8925	275,760587	5,77	102,993	5,97	33,361	67,59%	34,69%
					5,78	103,055	5,96	33,426		

*pH=3.5*

concentrazione = 1 mM

Pin	Pout	Pmed	tmedio(s)	Flusso(L/h*m <sup>2</sup> )	pH a	Ca(mM)	pH p	Cp(mM)	R (%)	RH+(%)
24	22	23	9,78	278,9326796	3,56	1,8492	3,83	0,7426	60,75%	46,30%
					3,57	1,882	3,84	0,722		
26	24	25	9,3425	291,9948201	3,59	1,94	3,82	0,7428	62,37%	41,79%
					3,59	1,934	3,83	0,7148		
28	26	27	8,6125	316,7444536	3,57	1,958	3,86	0,7362	62,64%	50,45%
					3,56	1,994	3,88	0,7404		
31	29	30	7,79	350,187626	3,58	2,006	3,87	0,7646	61,81%	51,58%
					3,55	1,9568	3,89	0,7486		

concentrazione = 2,5 mM

Pin	Pout	Pmed	tmedio(s)	Flusso(L/h*m <sup>2</sup> )	pH a	Ca(mM)	pH p	Cp(mM)	R (%)	RH+(%)
24	22	23	9,9775	273,4113362	3,51	4,6	3,85	1,934	59,72%	53,23%
					3,54	4,84	3,86	1,868		
26	24	25	9,3275	292,4643909	3,56	4,564	3,82	1,785	60,46%	46,30%
					3,56	4,598	3,84	1,838		
28	26	27	8,6725	314,5530823	3,57	4,544	3,85	1,89	60,11%	46,30%
					3,57	4,602	3,83	1,758		
31	29	30	7,915	344,6571834	3,58	4,578	3,8	1,812	61,10%	43,11%
					3,57	4,62	3,84	1,766		

concentrazione = 5 mM

Pin	Pout	Pmed	tmedio(s)	Flusso(L/h*m <sup>2</sup> )	pH a	Ca(mM)	pH p	Cp(mM)	R (%)	RH+(%)
8	6	7	9,9475	91,41196637	3,57	5,184	3,81	2,294	58,84%	41,79%
					3,57	5,189	3,8	2,280		
12	10	11	12,985	140,0570713	3,57	5,198	3,85	2,193	58,92%	47,52%
					3,57	5,189	3,85	2,170		
16	14	15	9,4875	191,6881234	3,57	5,198	3,87	2,179	59,10%	49,88%
					3,58	5,198	3,88	2,175		
20	18	19	7,505	242,3239268	3,58	5,217	3,88	2,161	59,42%	50,45%
					3,58	5,194	3,89	2,166		
24	22	23	9,29	293,6449523	3,59	5,198	3,9	2,170	60,21%	50,45%
					3,61	5,198	3,91	2,143		
26	24	25	8,6175	316,5606738	3,6	5,208	3,9	2,147	59,32%	49,88%
					3,6	5,194	3,9	2,147		
28	26	27	8,3775	325,6295561	3,59	5,184	3,9	2,147	60,84%	51,02%
					3,58	5,184	3,89	2,143		
31	29	30	7,52	362,7608519	3,58	5,189	3,88	2,143	61,42%	50,45%
					3,58	5,194	3,89	2,143		

concentrazione = 10 mM

Pin	Pout	Pmed	tmedio(s)	Flusso(L/h*m <sup>2</sup> )	pH a	Ca(mM)	pH p	Cp(mM)	R (%)	RH+(%)
24	22	23	10,23	266,6629136	3,56	9,244	3,85	3,656	61,53%	50,45%
					3,55	9,274	3,87	3,684		
26	24	25	9,4375	289,0555345	3,57	9,279	3,85	3,666	61,98%	50,45%
					3,55	9,274	3,88	3,670		
28	26	27	8,855	308,0701984	3,57	9,294	3,84	3,745	61,95%	47,52%
					3,57	9,284	3,86	3,600		
31	29	30	8,04	339,2987073	3,56	9,259	3,84	3,675	62,57%	48,71%
					3,56	9,264	3,86	3,670		

concentrazione = 30 mM

Pin	Pout	Pmed	tmedio(s)	Flusso(L/h*m <sup>2</sup> )	pH a	Ca(mM)	pH p	Cp(mM)	R (%)	RH+(%)
24	22	23	11,25	242,4854761	3,59	31,488	3,82	12,134	59,52%	42,46%
					3,58	31,552	3,83	12,134		
26	24	25	10,375	262,9360585	3,57	31,680	3,78	12,394	59,93%	39,05%
					3,57	31,616	3,79	12,290		
28	26	27	9,3975	290,2858852	3,58	31,745	3,8	12,342	59,03%	40,43%
					3,58	31,745	3,81	12,446		
31	29	30	8,5675	318,4081245	3,53	31,680	3,75	12,446	59,25%	39,05%
					3,53	31,680	3,74	12,603		

concentrazione = 70 mM

Pin	Pout	Pmed	tmedio(s)	Flusso(L/h*m <sup>2</sup> )	pH a	Ca(mM)	pH p	Cp(mM)	R (%)	RH+(%)
24	22	23	12,4125	219,775356	3,56	82,047	3,77	25,880	54,52%	38,34%
					3,56	81,894	3,77	25,940		
26	24	25	11,355	240,2432062	3,54	81,434	3,77	25,698	56,03%	41,79%
					3,54	81,740	3,78	25,637		
28	26	27	10,46	260,7993888	3,56	80,518	3,77	25,396	55,35%	37,63%
					3,57	81,587	3,77	25,396		
31	29	30	9,485	287,6079712	3,57	81,587	3,77	25,275	55,01%	37,63%
					3,56	81,740	3,77	25,517		

concentrazione = 100 mM

Pin	Pout	Pmed	tmedio(s)	Flusso(L/h*m <sup>2</sup> )	pH a	Ca(mM)	pH p	Cp(mM)	R (%)	RH+(%)
24	22	23	13,24	206,0393963	3,56	98,074	3,75	36,933	53,25%	36,17%
					3,55	98,138	3,75	36,933		
26	24	25	12,245	222,7816747	3,55	97,815	3,74	37,000	53,50%	34,69%
					3,55	97,880	3,73	36,866		
28	26	27	11,2575	242,3239268	3,55	98,332	3,72	37,135	54,03%	33,93%
					3,54	98,397	3,73	37,000		
31	29	30	9,9775	273,4113362	3,53	98,461	3,74	36,799	54,56%	37,63%
					3,53	98,461	3,73	37,067		

## *Soluzioni di CaCl<sub>2</sub>*

*pH=5.8*

concentrazione = 1 mM

Pin	Pout	Pmed	tmedio(s)	Flusso(L/h*m <sup>2</sup> )	pH a	Ca(mM)	pH p	Cp(mM)	R (%)	RH+(%)
4,1	2,1	3,1	21,955	41,41746916	5,76 5,77	0,906 0,915	5,93 5,98	0,245 0,282	71,05%	39,05%
7,9	5,9	6,9	11,295	80,50646618	5,72 5,71	0,906 0,910	5,99 5,98	0,216 0,233	75,29%	45,67%
12	10	11	14,7925	122,9434559	5,79 5,73	0,910 0,910	5,96 5,95	0,193 0,197	78,57%	35,43%
15,9	13,9	14,9	10,95	166,0859426	5,75 5,7	0,932 0,924	5,97 5,93	0,170 0,172	81,55%	37,63%
20	18	19	8,9075	204,1696403	5,72 5,79	0,919 0,928	5,95 6	0,152 0,153	83,50%	43,11%
23,9	21,9	22,9	11,325	240,8796121	5,74 5,75	0,906 0,915	5,94 5,95	0,150 0,150	83,57%	37,63%
26	24	25	10,455	260,9241135	5,76 5,74	0,906 0,906	5,98 5,96	0,146 0,148	83,78%	38,34%
27,9	25,9	26,9	9,7725	279,1467492	5,74 5,76	0,901 0,906	5,97 5,97	0,137 0,139	84,71%	39,74%
30,9	28,9	29,9	8,8825	307,1164207	5,76 5,77	0,910 0,910	5,95 5,96	0,134 0,135	85,23%	36,17%

concentrazione = 2,5 mM

Pin	Pout	Pmed	tmedio(s)	Flusso(L/h*m <sup>2</sup> )	pH a	Ca(mM)	pH p	Cp(mM)	R (%)	RH+(%)
23,9	21,9	22,9	11,225	243,0255329	5,73 5,75	2,431 2,431	5,94 5,94	0,228 0,227	90,63%	36,90%
25,9	23,9	24,9	10,595	257,4763196	5,77 5,79	2,389 2,408	5,93 5,93	0,232 0,231	90,35%	29,21%
27,9	25,9	26,9	9,9	275,5516774	5,75 5,74	2,386 2,412	5,94 5,94	0,229 0,228	90,46%	36,17%
30,8	28,8	29,8	9,145	298,3008864	5,75 5,78	2,386 2,397	5,95 5,98	0,232 0,231	90,33%	39,05%

concentrazione = 5 mM

Pin	Pout	Pmed	tmedio(s)	Flusso(L/h*m <sup>2</sup> )	pH a	Ca(mM)	pH p	Cp(mM)	R (%)	RH+(%)
3,9	1,9	2,9	26,4825	34,33665762	5,74	5,291	5,92	1,209	76,44%	35,43%
					5,76	5,314	5,94	1,290		
8	6	7	11,9025	76,39744049	5,75	5,314	5,89	0,745	85,70%	30,82%
					5,75	5,281	5,91	0,770		
12	10	11	15,43	117,8639709	5,8	5,323	5,88	0,657	87,72%	27,56%
					5,78	5,328	5,93	0,650		
15,9	13,9	14,9	11,6675	155,8723866	5,74	5,277	5,9	0,557	89,52%	36,17%
					5,77	5,323	5,95	0,554		
20	18	19	9,2025	197,6246749	5,76	5,305	5,97	0,492	90,72%	30,82%
					5,78	5,295	5,93	0,492		
24	22	23	11,725	232,6619707	5,78	5,295	5,94	0,439	91,66%	25,87%
					5,8	5,291	5,92	0,444		
25,9	23,9	24,9	10,9225	249,7561553	5,8	5,309	5,93	0,432	91,96%	23,26%
					5,81	5,300	5,92	0,421		
27,9	25,9	26,9	10,2225	266,8585577	5,8	5,323	5,92	0,460	91,40%	23,26%
					5,79	5,342	5,91	0,457		
31	29	30	9,285	293,8030809	5,81	5,300	5,89	0,455	91,44%	16,82%
					5,83	5,342	5,9	0,457		

concentrazione = 10 mM

Pin	Pout	Pmed	tmedio(s)	Flusso(L/h*m <sup>2</sup> )	pH a	Ca(mM)	pH p	Cp(mM)	R (%)	RH+(%)
24	22	23	11,6075	235,0171533	5,75	9,112	5,91	0,711	92,07%	24,14%
					5,77	9,023	5,88	0,728		
25,9	23,9	24,9	10,8575	251,2513568	5,78	9,068	5,83	0,686	92,18%	12,90%
					5,76	9,068	5,83	0,732		
27,9	25,9	26,9	9,9275	274,7883764	5,72	9,023	5,86	0,719	92,00%	21,48%
					5,75	9,068	5,84	0,728		
30,9	28,9	29,9	9,0125	302,6864473	5,76	8,979	5,9	0,681	92,04%	27,56%
					5,74	9,157	5,89	0,762		

concentrazione = 20 mM

Pin	Pout	Pmed	tmedio(s)	Flusso(L/h*m <sup>2</sup> )	pH a	Ca(mM)	pH p	Cp(mM)	R (%)	RH+(%)
24,1	22,1	23,1	12,4025	219,9525585	5,75	19,451	5,88	1,511	92,19%	14,89%
					5,77	19,542	5,83	1,535		
26	24	25	11,495	237,3172341	5,77	19,496	5,87	1,519	92,20%	15,86%
					5,78	19,542	5,85	1,527		
27,9	25,9	26,9	10,65	256,1466297	5,74	19,542	5,9	1,519	92,24%	25,01%
					5,75	19,496	5,87	1,511		
31	29	30	9,5475	285,7252272	5,74	19,542	5,9	1,511	92,26%	24,14%
					5,78	19,542	5,88	1,515		

concentrazione = 50 mM

Pin	Pout	Pmed	tmedio(s)	Flusso(L/h*m <sup>2</sup> )	pH a	Ca(mM)	pH p	Cp(mM)	R (%)	RH+(%)
24,1	22,1	23,1	14,47	188,5253356	5,75 5,75	49,277 49,451	5,89 5,91	3,526 3,555	92,83%	30,82%
26	24	25	13,4325	203,0866634	5,77 5,79	49,568 49,509	5,92 5,9	3,529 3,551	92,85%	24,14%
28,1	26,1	27,1	12,32	221,4254551	5,81 5,76	49,626 49,684	5,88 5,88	3,537 3,518	92,90%	19,65%
31	29	30	10,9725	248,6180548	5,78 5,8	49,742 49,626	5,86 5,94	3,507 3,526	92,92%	29,21%

concentrazione = 100 mM

Pin	Pout	Pmed	tmedio(s)	Flusso(L/h*m <sup>2</sup> )	pH a	Ca(mM)	pH p	Cp(mM)	R (%)	RH+(%)
24,2	22,2	23,2	17,3675	157,0727857	5,8 5,81	94,612 95,015	5,97 5,95	6,175 6,157	93,50%	28,39%
26	24	25	16,125	169,1759136	5,81 5,79	94,881 94,612	5,98 5,98	6,106 6,166	93,52%	33,93%
28,1	26,1	27,1	14,6525	186,1772125	5,76 5,78	94,478 94,344	5,94 5,95	6,185 6,148	93,47%	33,93%
31,1	29,1	30,1	13,0625	208,839166	5,76 5,75	93,942 94,679	5,92 5,94	6,152 6,138	93,48%	34,69%

concentrazione = 200 mM

Pin	Pout	Pmed	tmedio(s)	Flusso(L/h*m <sup>2</sup> )	pH a	Ca(mM)	pH p	Cp(mM)	R (%)	RH+(%)
24	22	23	32,8675	82,99875581	5,75 5,73	195,826 198,420	6,02 5,95	17,919 17,830	90,93%	38,34%
26	24	25	28,2025	96,72765203	5,74 5,74	197,554 198,420	5,98 5,97	18,143 18,233	90,81%	41,12%
27,9	25,9	26,9	24,5875	110,9491248	5,77 5,76	196,689 197,554	5,97 5,96	18,188 17,875	90,85%	36,17%
30,5	28,5	29,5	21,7225	125,5823044	5,75 5,78	195,826 196,689	5,95 5,97	18,278 18,054	90,74%	37,63%



**pH= 3.5**

concentrazione = 1 mM

Pin	Pout	Pmed	tmedio(s)	Flusso(L/h*m <sup>2</sup> )	pH a	Ca(mM)	pH p	Cp(mM)	R (%)	RH+(%)
21	22	21,5	9,7775	279,0039996	3,55	0,775	3,26	0	100%	86,21%
					3,48	0,743	3,23	0		
26	24	25	8,89	306,8573236	3,46	0,719	3,24	0	100%	73,78%
					3,49	0,819	3,23	0		
28,1	26,1	27,1	8,2675	329,9620933	3,52	0,846	3,27	0	100%	67,88%
					3,49	0,846	3,29	0		
31	29	30	7,4125	368,0218019	3,52	0,784	3,28	0	100%	73,78%
					3,51	0,729	3,27	0		

concentrazione = 2,5 mM

Pin	Pout	Pmed	tmedio(s)	Flusso(L/h*m <sup>2</sup> )	pH a	Ca(mM)	pH p	Cp(mM)	R (%)	RH+(%)
24	22	23	9,115	299,2826776	3,54	1,84	3,13	0,00141	99,96%	-154,10%
					3,53	2	3,13	0		
26	24	25	9,835	277,372812	3,56	2,18	3,14	0	100,00%	-160,02%
					3,54	2,13	3,13	0		
28	26	27	8,405	324,5641412	3,54	2,19	3,15	0	100,00%	-151,19%
					3,57	1,98	3,16	0		
31	29	30	7,5675	360,4838595	3,53	2,12	3,16	0	100,00%	-142,66%
					3,55	2,23	3,15	0		

concentrazione = 5 mM

Pin	Pout	Pmed	tmedio(s)	Flusso(L/h*m <sup>2</sup> )	pH a	Ca(mM)	pH p	Cp(mM)	R (%)	RH+(%)
16	14	15	9,375	193,9883809	3,55	4,8	2,99	0,0168	99,62%	258,92%
					3,52	5	2,97	0,0209		
20	18	19	7,51	242,1625927	3,54	5	2,99	0,0236	99,50%	254,81%
					3,54	4,98	2,99	0,0263		
24,1	22,1	23,1	9,5075	286,9273317	3,52	4,78	3,04	0,01	99,84%	223,59%
					3,55	5	3,01	0,0057		
26	24	25	8,86	307,8963438	3,55	4,9	2,98	0,0032	99,93%	250,75%
					3,55	4,88	3,03	0,0032		
28	26	27	8,29	329,0665388	3,55	4,98	3,05	0	100%	223,59%
					3,55	4,9	3,03	0		
29,8	28,8	29,3	7,6225	357,8827952	3,56	4,96	3,04	0,03	99,26%	231,13%
					3,55	5	3,03	0,0438		

concentrazione = 10 mM

Pin	Pout	Pmed	tmedio(s)	Flusso(L/h*m <sup>2</sup> )	pH a	Ca(mM)	pH p	Cp(mM)	R (%)	RH+(%)
23,8	21,8	22,8	9,7525	279,7192111	3,58	9,16	3,07	0,0516	99,65%	-227,34%
					3,57	9,08	3,05	0,0114		
26	24	25	8,865	307,7226854	3,51	8,8	3,02	0,00868	99,88%	-205,49%
					3,56	9,2	3,08	0,01272		
28,1	26,1	27,1	8,6625	314,9162028	3,58	9,2	3,07	0,196	98,08%	-231,13%
					3,6	9,24	3,07	0,158		
30,9	28,9	29,9	7,98	341,8498254	3,6	8,62	3,08	0,1956	98,45%	-227,34%
					3,6	9,18	3,09	0,08		

concentrazione = 20 mM

Pin	Pout	Pmed	tmedio(s)	Flusso(L/h*m <sup>2</sup> )	pH a	Ca(mM)	pH p	Cp(mM)	R (%)	RH+(%)
24	22	23	11,1	245,7623069	3,6	20,08	3,04	0,2	99,35%	254,81%
					3,6	19,36	3,06	0,056		
26	24	25	10,2675	265,6889804	3,58	20,544	3,08	0,94	97,55%	246,74%
					3,59	20,528	3,01	0,068		
28	26	27	9,34	292,0729771	3,57	19,76	3,07	0,452	98,14%	191,74%
					3,52	19,84	3,09	0,284		
30,9	28,9	29,9	8,52	320,1832871	3,54	20,16	3,13	0,4976	98,49%	172,27%
					3,55	20	3,09	0,108		

concentrazione = 50 mM

Pin	Pout	Pmed	tmedio(s)	Flusso(L/h*m <sup>2</sup> )	pH a	Ca(mM)	pH p	Cp(mM)	R (%)	RH+(%)
24	22	23	13,2575	205,7674227	3,44	48	2,81	1,39	96,40%	267,28%
					3,45	50,2	2,95	2,15		
26	24	25	12,085	225,7312045	3,44	46,22	2,78	0,77	97,99%	373,15%
					3,45	45,4	2,76	1,07		
28	26	27	11,27	242,0551559	3,45	43,2	2,79	1,22	97,61%	-373,1%
					3,49	49,6	2,8	0,997		
31	29	30	10,03	271,98022	3,46	46	2,82	0,369	99,50%	362,38%
					3,45	45	2,76	0,0838		

concentrazione = 100 mM

Pin	Pout	Pmed	tmedio(s)	Flusso(L/h*m <sup>2</sup> )	pH a	Ca(mM)	pH p	Cp(mM)	R (%)	RH+(%)
24,1	22,1	23,1	17,7925	153,3208715	3,59	91,6	2,81	6,98	94,01%	495,66%
					3,55	91,6	2,78	4		
26	24	25	15,9825	170,6842863	3,55	90	2,9	2,22	97,97%	378,63%
					3,56	96,8	2,85	1,58		
27,9	25,9	26,9	14,595	186,9106959	3,58	94	2,84	7,2	94,23%	418,80%
					3,56	96,4	2,87	3,78		
31	29	30	12,78	213,4555248	3,58	91,6	2,83	2,88	97,41%	424,81%
					3,57	92,4	2,88	1,88		

concentrazione = 200 mM

Pin	Pout	Pmed	tmedio(s)	Flusso(L/h*m <sup>2</sup> )	pH a	Ca(mM)	pH p	Cp(mM)	R (%)	RH+(%)
24,1	22,1	23,1	34,915	78,13150813	3,58	181,6	2,8	14,24	93,30%	538,26%
					3,63	192	2,8	10,8		
26	24	25	29,9425	91,10667468	3,58	208	2,83	13,36	93,91%	495,66%
					3,58	205,6	2,78	11,84		
28	26	27	25,545	106,7904328	3,6	192	2,82	9,32	94,49%	488,84%
					3,57	192	2,81	11,84		
30,9	28,9	29,9	21,29	128,1334714	3,62	171,2	2,82	10,28	94,89%	516,60%
					3,58	171,2	2,8	7,2		