



Università degli Studi di Genova
Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale



Corso di Laurea in Chimica e Tecnologie Chimiche

FONDAMENTI DI TECNOLOGIE CHIMICHE PER L'INDUSTRIA E PER L'AMBIENTE
(modulo II)

MEMBRANE E PROCESSI A MEMBRANA

Aldo Bottino

e-mail : bottino@chimica.unige.it

Tel. : 010 3538724 - 3538719

Introduzione

Da alcuni anni alle tradizionali tecnologie di separazione, quali ad esempio la distillazione, l'evaporazione, l'estrazione con solvente, la centrifugazione, etc. si sono affiancati nuovi processi basati sull'impiego di particolari filtri detti "membrane".

Questi processi, detti appunto processi a membrana trovano oggi largo impiego in numerosi problemi di separazione, concentrazione e purificazione in vari settori industriali oltre a svariate applicazioni di laboratorio.

Rispetto alle tradizionali tecnologie di trattamento dei fluidi, i processi a membrana presentano significativi vantaggi in quanto:

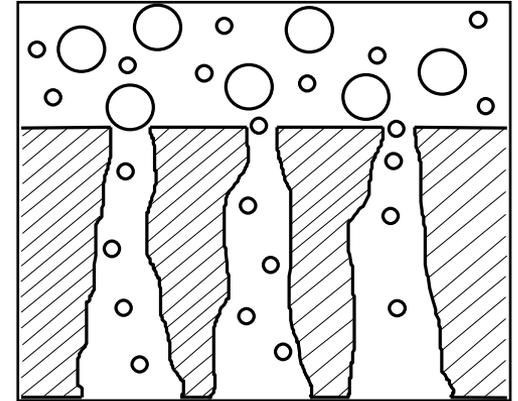
- operano a temperatura ambiente senza comportare cambiamenti di fase
- non richiedono, salvo casi eccezionali l'aggiunta di additivi chimici
- producono reflui poco inquinati e riutilizzabili, con conseguenti potenziali risparmi nei costi di investimento e di esercizio e miglioramenti nei cicli produttivi e nelle caratteristiche dei prodotti finali.

Definizione di membrana

Una membrana può essere definita come una barriera (tra due fasi) che ha la proprietà di consentire il passaggio di una o più specie (tra le fasi) rallentando o impedendo quello di altre.

L'esempio più semplice per comprendere l'azione di una membrana è quello mostrato nella Figura a lato.

La membrana (porosa) agisce come un setaccio consentendo il passaggio delle particelle con dimensione inferiore a quella dei pori ed impedendo quello delle particelle più grandi.

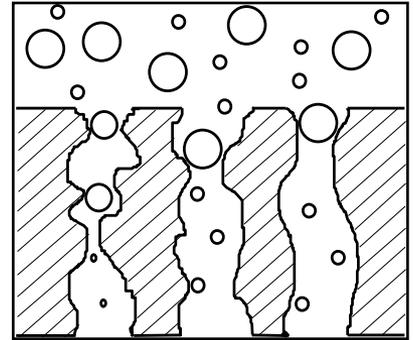


Altri tipi di membrane (non porose) separano le specie in base alla loro differente solubilità e diffusione attraverso la membrana.

Altre ancora sono dotate di gruppi ionici fissi e consentono o impediscono il passaggio degli ioni a seconda della loro carica.

Membrane porose simmetriche

Le membrane porose simmetriche hanno una struttura caratterizzata, da una porosità uniforme lungo l'intera sezione trasversale della membrana (come schematizzato nella Figura a lato).



Lo spessore, nel caso delle membrane polimeriche, varia da qualche decina a qualche centinaio di μm .

Le membrane ceramiche o metalliche possono raggiungere spessori anche superiori al mm.

La dimensione dei pori è generalmente compresa tra $0.1-10 \mu\text{m}$.

Sono usate nella microfiltrazione e si comportano come dei filtri di profondità intrappolando le particelle che all'interno della struttura della membrana.

Per quest'ultimo motivo si intasano facilmente

Membrane porose asimmetriche

Le membrane porose asimmetriche hanno invece una struttura caratterizzata da una porosità gradualmente crescente da una superficie all'altra della membrana (come schematizzato nella Figura seguente).

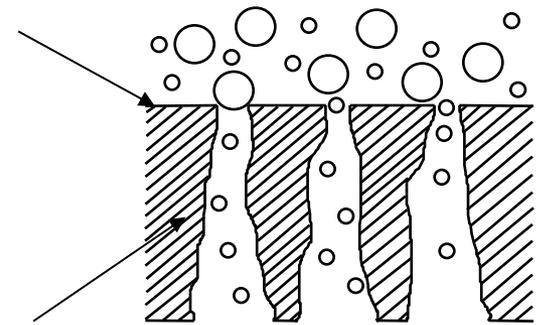
Lo strato superficiale superiore, sottile (dell'ordine dei decimi di μm) e meno poroso (i pori possono raggiungere dimensioni di qualche nm), è quello selettivo e rappresenta perciò la membrana vera e propria.

Lo strato inferiore, molto più spesso e poroso (come quello di una membrana da microfiltrazione) ha una semplice funzione di supporto.

I due strati possono avere composizione chimica simile o diversa (questo secondo caso è frequente nelle membrane inorganiche).

Grazie alla particolare struttura, le diverse specie si separano prevalentemente alla superficie della membrana e, quindi, il pericolo di intasamento, rispetto alle membrane porose simmetriche, è di gran lunga inferiore.

Queste membrane sono prevalentemente usate nell'ultrafiltrazione.



Membrane dense simmetriche

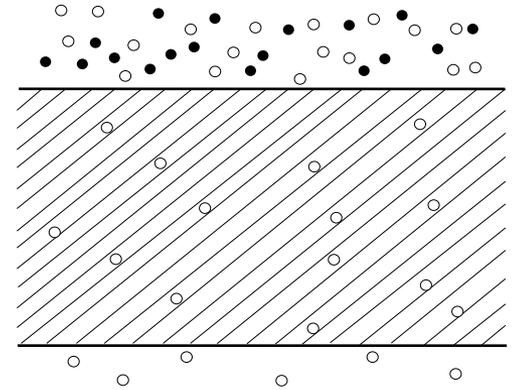
Le membrane dense (non porose) separano le specie in base alla loro diversa solubilità e capacità di diffusione attraverso la membrana.

Le membrane dense con struttura simmetrica hanno applicazioni piuttosto limitate.

Infatti elevate velocità di permeazione si ottengono solo con spessori estremamente sottili.

Le membrane molto sottili sono tuttavia molto difficili da maneggiare.

Il problema viene risolto con le membrane dense asimmetriche che sono formate da una sottile pellicola densa (selettiva) supportata su una spesso strato poroso, che assicura la resistenza meccanica.



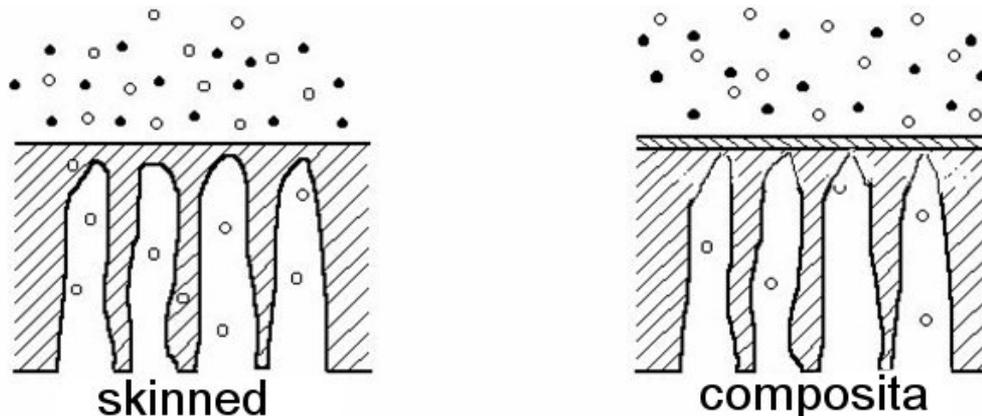
Membrane skinned (pellate) e composite

Rappresentano una importante classe di membrane polimeriche usata in processi di osmosi inversa e separazione di gas.

La diversa classificazione (skinned e composite) è semplicemente legata al metodo di preparazione e al tipo di materiale che forma la sottilissima pellicola selettiva (stesso materiale del supporto poroso per le membrane skinned, materiale diverso per le membrane composite).

Lo spessore dello strato denso è dell'ordine del decimo di μm nelle membrane skinned e di qualche centesimo di μm in quelle composite.

Il supporto è in pratica una membrana polimerica da ultrafiltrazione



Materiali per membrane

Le membrane vengono preparate sia da materiali inorganici (ceramici) che polimerici.

Questi ultimi offrono la possibilità di ottenere membrane che coprono un più largo spettro di dimensioni e forme di interesse per l'applicazione industriale.

Il primo polimero usato per la preparazione delle membrane è stato l'acetato di cellulosa.

Le membrane cellulosiche presentano tuttavia lo svantaggio di poter essere utilizzate solo fino a temperature dell'ordine di 30-40°C ed a pH compreso tra 2 e 8 (preferibilmente tra 3 e 6), queste membrane sono inoltre biodegradabili.

Attualmente esiste una ampia disponibilità di membrane a base di altri materiali polimerici che meglio resistono alle alte temperature, alle variazioni di pH, all'attacco batterico.

Per quanto concerne le membrane da micro ed ultrafiltrazione i polimeri principalmente utilizzati sono: quelli fluorurati (politetrafluoroetilene, fluoruro di polivinilidene), i polisolfoni, il poliacrilonitrile, il polieterchetone, il policarbonato, il polipropilene.

Sempre per la preparazione di membrane da micro ed ultrafiltrazione notevole interesse, soprattutto per la loro resistenza alla temperatura, stanno suscitando da qualche anno i materiali ceramici ed in particolare gli ossidi di Al, Ti, Zr.

Le membrane da osmosi inversa sono prevalentemente polimeriche.

Quelle skinned sono generalmente costituite, oltre che da polimeri cellulosici, da polimeri appartenenti alla famiglia delle poliammide (soprattutto aromatiche).

Introduzione ai processi a membrana

I processi basati sull'impiego di membrane sono innumerevoli ed interessano vasti settori in vari tipi di industrie ed in campo medico (ad esempio il trattamento del sangue, il rilascio di farmaci in maniera controllata, etc.).

La separazione delle specie avviene sulla base di alcune loro differenti proprietà, per esempio:

- la forma, la dimensione o il volume idrodinamico (per le membrane porose)
- la solubilità e la diffusione (per le membrane dense)
- la carica elettrica (per le membrane cariche).

La velocità di trasporto di massa attraverso la membrana è determinata da differenti tipi di forza motrice, derivanti nei casi più comuni da:

- differenze di pressione (nei processi di microfiltrazione, ultrafiltrazione, nanofiltrazione, osmosi inversa e separazione di gas)
- differenze di concentrazione o di attività (nella dialisi)
- differenze di potenziale elettrico (nella elettrodialisi).

I processi a membrana più importanti sono quelli basati su un gradiente di pressione o di concentrazione.

Tra questi ultimi, particolarmente rilevante è la dialisi, soprattutto per l'impiego in campo medico (emodialisi).

I processi basati su un gradiente di pressione interessano invece vari settori dell'industria e sono:

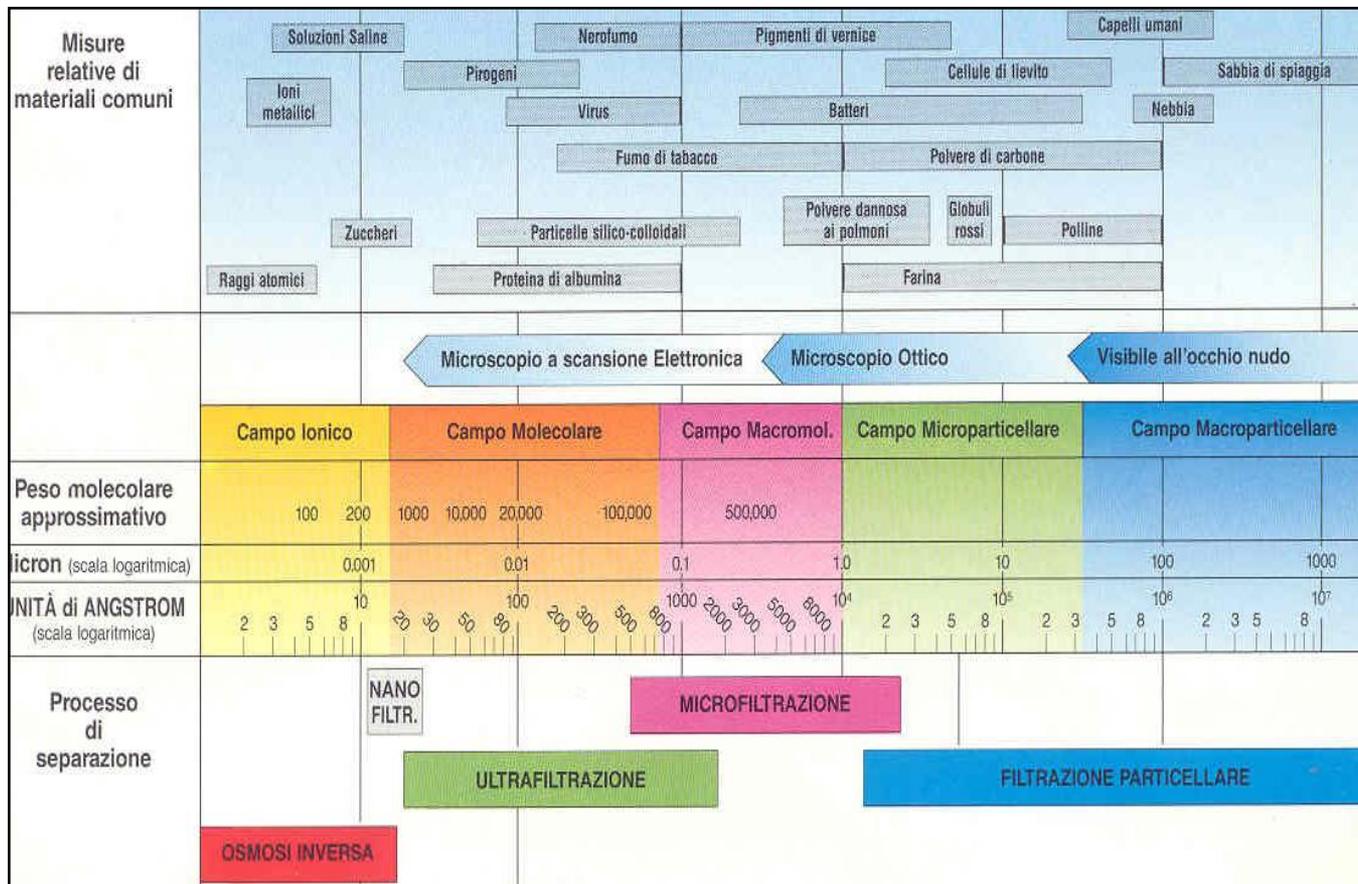
- microfiltrazione
- ultrafiltrazione
- nanofiltrazione
- osmosi inversa detta meno comunemente iperfiltrazione
- separazione di gas

I primi quattro processi sono utilizzati per separazioni solido-liquido e rappresentano l'estensione del tradizionale processo di filtrazione.

Processi di filtrazione a membrana

Questi processi si basano su un gradiente di pressione e, per quanto concerne le separazioni liquido-solido sono rappresentati da microfiltrazione (MF), ultrafiltrazione (UF), nanofiltrazione (NF), osmosi inversa (OI).

La Figura mette a confronto i campi di applicazione di questi processi.



Osmosi inversa

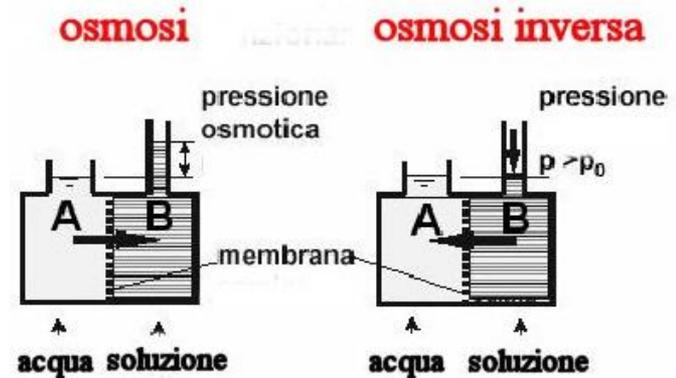
L'osmosi è il processo attraverso il quale il solvente (ad esempio acqua) passa spontaneamente attraverso una membrana semipermeabile verso una soluzione (oppure passa, sempre spontaneamente, attraverso la membrana da una soluzione più diluita in una soluzione più concentrata).

Il passaggio si arresta quando si raggiunge l'equilibrio, cioè l'eguale concentrazione in entrambi i lati della membrana.

Ad equilibrio raggiunto la differenza di pressione tra i due lati della membrana è la pressione osmotica.

Se si applica sullo scompartimento, della soluzione a destra una pressione superiore alla pressione osmotica il flusso dell'acqua si inverte. In tal modo si riesce a separare ioni o soluti di bassa massa molecolare (approssimativamente inferiore a 500 Dalton) da una soluzione.

Il meccanismo di separazione si basa sul fatto che il solvente (generalmente acqua) riesce a solubilizzarsi e a diffondere attraverso la membrana (che pertanto deve essere altamente idrofilica) mentre i soluti sono respinti.



La pressione osmotica, $\Delta\pi$, di una soluzione può essere calcolata attraverso l'equazione

$$v_1 \pi = -RT \ln(1 - x_2)$$

dove

v_1 = volume molare del solvente

X_2 = frazione molare del soluto

T = temperatura della soluzione in °K

R = costante dei gas , R = 0,081 (bar· L) / (mol ·°K)

Per soluzioni ideali si può usare l'equazione di vant'Hoff:

$$\pi = i c_2 RT$$

dove

C = concentrazione molare del soluto, moli/L

i = numero di ioni (ad esempio, i = 2 per l'NaCl; i = 1 per le specie non ioniche)

Quindi se il peso molecolare dell'NaCl è 58,5 Da e la concentrazione di NaCl nell'acqua di mare viene assunta pari a 35 g/L, la pressione osmotica a 283°K diventa:

$$\pi = i c_2 RT = 2 \cdot (35/58,5) \cdot 0,081 \cdot 283 = 27,4 \text{ bar}$$

Applicando l'equazione $v_1 \pi = -RT \ln(1 - x_2)$ si ricava

- frazione molare di NaCl $x_2 = \frac{\frac{3.5}{58.5} \times 2}{\frac{3.5}{58.5} \times 2 + \frac{100}{18}} = 0.0211$

- pressione osmotica $\Delta \pi = \frac{-RT \ln(1 - 0.0211)}{v_1}$
 $= \frac{(0.081l \cdot bar / mol \cdot K) \cdot 283K \cdot \ln(1 - 0.0211)}{0.018l / mol}$
 $= 27.1bar$

Le pressioni applicate nell'osmosi inversa sono sempre superiori alla pressione osmotica della soluzione da trattare.

Per esempio la pressione impiegata per produrre acqua dolce da acqua di mare mediante osmosi inversa è ben superiore (almeno 50-60 bar) alla pressione osmotica.

Nanofiltrazione

La nanofiltrazione separa soluti con massa molecolare dell'ordine di quella di un disaccaride (ad es. saccarosio) o gli ioni bivalenti esempio o acidi dissociati.

Le membrane utilizzate in questo processo hanno pori molto piccoli (dell'ordine di 1-2 nm) e sono generalmente dotate di cariche elettriche (gruppi ionici fissi).

Il meccanismo di separazione nelle membrane da NF avviene non solo in base alla dimensione dei pori ma anche alla repulsione elettrostatica verso gli ioni che presentano lo stesso segno di carica della membrana.

Le pressioni impiegate sono inferiori a quelle dell'osmosi inversa e non superano 10 - 20 bar.

Ultrafiltrazione

L'ultrafiltrazione viene impiegata per separare i colloidi e le macromolecole (massa molecolare da ca. 1000 a ca. 2000000 Dalton) da soluti a bassa massa molecolare e dal solvente.

Le pressioni impiegate nell'ultrafiltrazione sono inferiori (da 1 a 6-7 bar) rispetto a quelle richieste dall'osmosi inversa e nella nanofiltrazione, in quanto la pressione osmotica dei fluidi da trattare è molto bassa.

Le membrane da ultrafiltrazione sono porose ed agiscono prevalentemente come un setaccio trattenendo (almeno teoricamente) le specie disciolte, emulsionate o disperse con dimensione superiore a quella dei pori delle membrane (che possono arrivare a dimensioni massime di qualche centinaia di nanometri), consentendo invece il passaggio delle altre specie e ovviamente del solvente.

Microfiltrazione

La microfiltrazione viene utilizzata per separare le particelle sospese ed i batteri mediante l'applicazione di pressioni dell'ordine di 1 bar.

Le membrane per microfiltrazione sono porose e sono disponibili commercialmente con diametro medio dei pori variabile da $0.1\mu\text{m}$ fino a più di $10\mu\text{m}$.

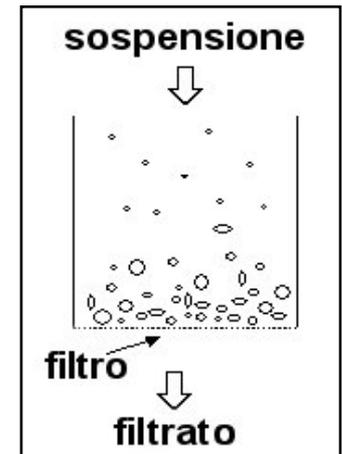
Processi di filtrazione a membrana (principio di funzionamento)

I processi di filtrazione a membrana (microfiltrazione, ultrafiltrazione, nanofiltrazione, osmosi inversa) possono essere grossolanamente paragonati a quelli di filtrazione classica ma si differenziano da questi per la modalità di esecuzione.

Nella filtrazione classica (Figura a lato) il flusso del liquido è ortogonale rispetto al mezzo filtrante.

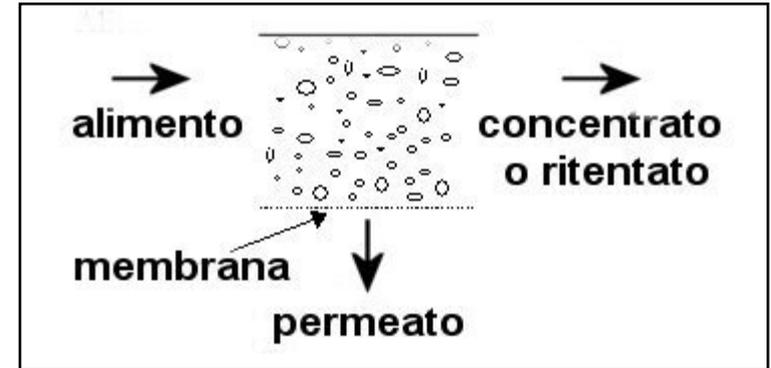
Ciò comporta la formazione di un deposito (pannello) sulla superficie del filtro che ostacola il trasporto di materia attraverso la membrana.

Il risultato finale è un rapido decadimento del flusso del filtrato nel tempo.



Nella filtrazione a membrana (Figura sotto) l'alimento scorre tangenzialmente rispetto alla superficie della membrana.

Questo limita la formazione del pannello sulla superficie della membrana e di conseguenza il decadimento della velocità di permeazione (flusso di permeato) nel tempo è più limitato.



La formazione del pannello dipende non solo dalla pressione e dalla velocità di flusso tangenziale dell'alimento ma anche dalle interazioni tra le specie presenti nell'alimento e il materiale che forma la membrana.

La scelta di questo materiale è quindi fondamentale per un efficace funzionamento della membrana.

Elementi di calcolo per impianti di filtrazione a membrana

Per una data operazione di concentrazione di un certo alimento, se V_O è il volume iniziale (alimento) e V_C è il volume finale (ritentato o concentrato), il rapporto di concentrazione in volume (VCR) è definito come:

$$\text{VCR} = \frac{\text{volume iniziale (alimento)}}{\text{volume finale (ritentato o concentrato)}} = \frac{V_O}{V_C}$$

Il VCR è spesso indicato come fattore di concentrazione CF.

Sempre per una certa operazione di concentrazione, la percentuale di riduzione di volume (VR %) è definita dal rapporto:

$$V_R (\%) = \frac{V_O - V_C}{V_O} \cdot 100 = \left(1 - \frac{1}{\text{VCR}}\right) \cdot 100$$

L'efficienza della membrana nel trattenere una data specie viene espressa dalla cosiddetta ritenzione, R , che è definita dalla relazione:

$$R (\%) = \frac{C_A - C_P}{C_A} \cdot 100$$

dove C_A è la concentrazione della specie nell'alimento (o nel concentrato) e C_P la concentrazione della specie nel permeato.

Ovviamente quando $C_A = C_P$ la specie passa completamente attraverso la membrana quindi $R = 0$.

Se, al contrario, $C_P = 0$, allora $R = 100 \%$.

In pratica la ritenzione non raggiunge mai il 100 %.

Se la ritenzione R della membrana verso il componente è costante durante l'operazione di concentrazione, la sua concentrazione C ad un dato VCR, può essere calcolata attraverso la seguente espressione

$$C = C_0 \cdot (\text{VCR})^R$$

dove: C_0 è la concentrazione iniziale del componente.

La portata di permeato viene generalmente espressa in L/h oppure in m³/h, ed è generalmente, riferita all'unità di superficie di membrana (m²).

Si ottiene così il flusso di permeato espresso in L/m²·h oppure in m³/m²·h (cioè si tratta di una velocità di permeazione).

La Tabella seguente mostra vari sistemi per esprimere il flusso di permeato (e la pressione) ed i fattori di conversione tra i diversi sistemi.

Permeate flux and pressure unit conversion factors – Conversion factor to obtain

Flux unit	gfd	m ³ /m ² -day	l/m ² -day	l/m ² -hr
gfd	1	4.07×10^{-2}	40.7	1.70
m ³ /m ² -day	24.55	1	1000	41.7
l/m ² -day	0.0246	10^{-3}	1	0.0417
l/m ² -hr	0.59	0.024	24	1
cm ³ /cm ² -sec	2.12×10^4	8.64×10^2	8.64×10^5	3.60×10^4
Pressure unit	psig	kg/cm ²	MPa	atm
psig	1	7.03×10^{-2}	6.89×10^{-3}	0.068
kg/cm ²	14.22	1	0.0981	0.968
MPa	145	10.20	1	9.87
atm	14.70	1.033	0.1013	1

Impianti di filtrazione a membrana

Naturalmente nella filtrazione a membrana è impossibile separare completamente la frazione solida da quella liquida, ma si può semplicemente arrivare ad un prodotto concentrato in solidi e ad un permeato che ne è praticamente privo.

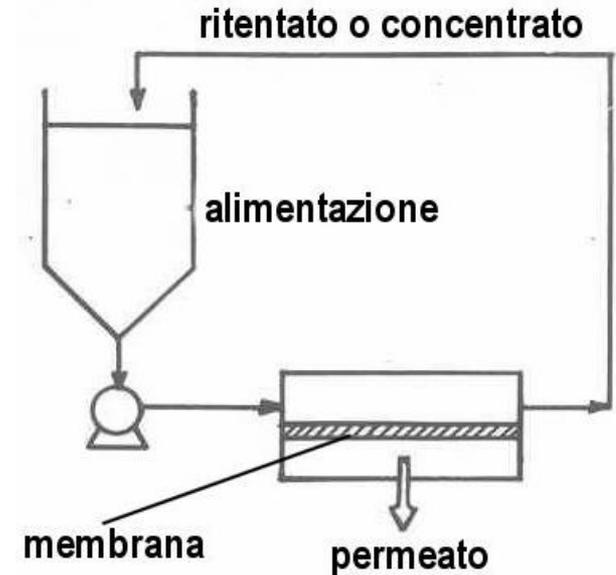
Gli impianti di MF, UF, NF, OI sono sostanzialmente simili.

La sostanziale differenza risiede nella pressione di esercizio: pochi bar nella UF e MF, qualche decina di bar nella NF, ancora più alta nella OI a seconda della pressione osmotica della soluzione.

Impianti discontinui

Un semplice schema di impianto di tipo “batch” è mostrato nella Figura a lato.

L'impianto che opera in discontinuo è costituito da una pompa che preleva l'alimento da trattare e lo manda alla cella o modulo dove è alloggiata la membrana.



Il permeato, costituito dalle specie che passano attraverso la membrana) viene prelevato continuamente mentre il ritentato (specie trattate) viene completamente riciclato al serbatoio di alimentazione.

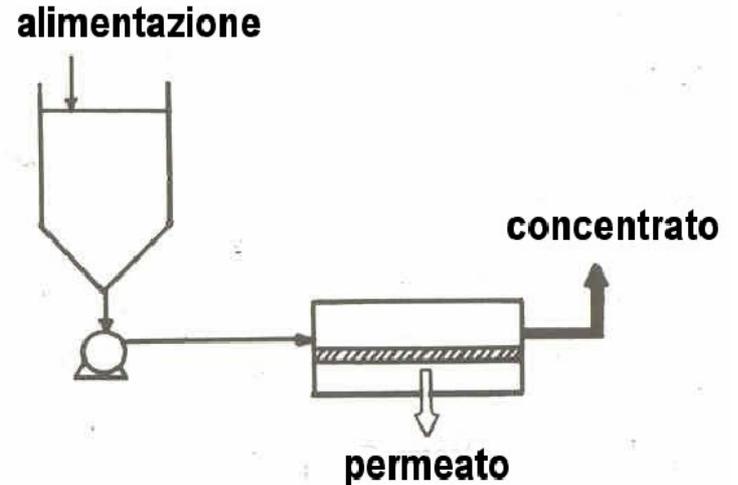
La concentrazione del ritentato aumenta così progressivamente e quando raggiunge il livello di concentrazione desiderato si scarica il concentrato.

Il ciclo quindi si ripete alimentando l'impianto con nuovo prodotto da concentrare.

Impianti continui

Gli impianti continui sono più complessi e sono progettati in modo da prelevare continuamente il prodotto concentrato.

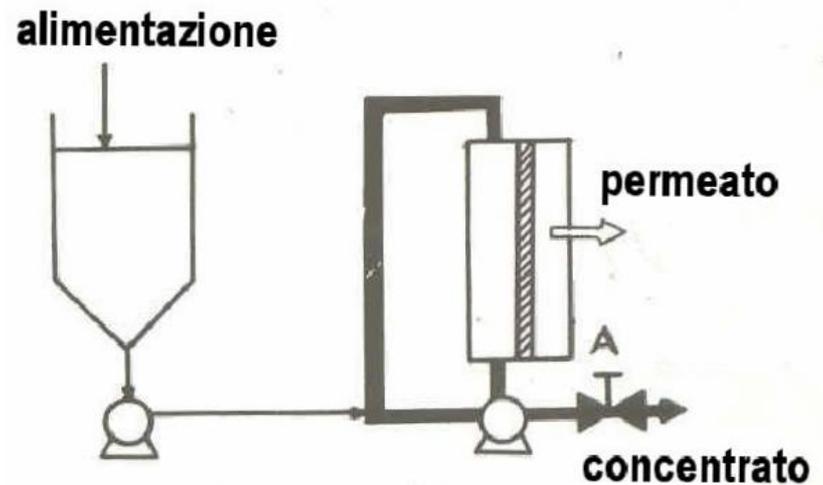
Il retentato viene continuamente prelevato al grado di concentrazione desiderato.



Con questo sistema è però necessario disporre di una elevata superficie di membrana per ottenere in un solo passaggio una elevata produttività di permeato e un fattore di concentrazione significativo.

La Figura a lato mostra un altro schema di operazione in continuo.

Quando l'impianto entra in funzione, la valvola A è chiusa ed il ritentato viene completamente riciclato inviandolo sulla aspirazione della pompa del circuito di riciclo.



Quando il ritentato (per effetto del continuo prelievo del permeato) ha raggiunto il livello di concentrazione desiderato si apre la valvola A in modo da prelevare parte del prodotto.

Contemporaneamente si alimenta il circuito di riciclo con la soluzione contenuta nel serbatoio e con una portata uguale alla portata di prodotto concentrato prelevato più quella di permeato.

In questo modo l'alimentazione raggiunge immediatamente una concentrazione pari a quella del prodotto concentrato nel circuito di riciclo.

In questo tipo di impianto si opera sempre ad una concentrazione equivalente a quella finale di un processo discontinuo e pertanto è necessario utilizzare una maggior superficie di membrana.

Moduli per membrane

Il termine modulo viene usato per definire l'unità che contiene una o più membrane e le relative strutture di supporto.

Per quanto concerne le membrane polimeriche le principali configurazioni modulistiche sono le seguenti:

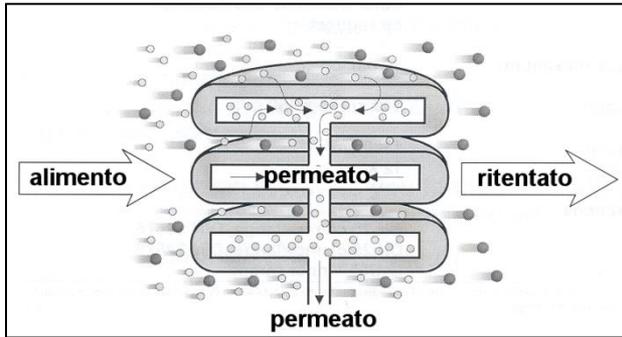
- piastra-telaio
- tubo, tubetto (singolo o multicanale)
- spirale avvolta
- fibra cava

Le ultime due configurazioni assicurano un elevato rapporto tra superficie di membrana e volume del modulo, ma richiedono una prefiltrazione accurata dell'alimento.

Modulo piastra-telaio

Nel modulo piastra-telaio, i fogli di membrana sono supportati su setti porosi e appoggiati su piastre rigide e fisse che contengono dei canali per la raccolta del permeato.

Le figure seguenti mostrano un tipo di modulo piastra-telaio usato per prove di laboratorio.

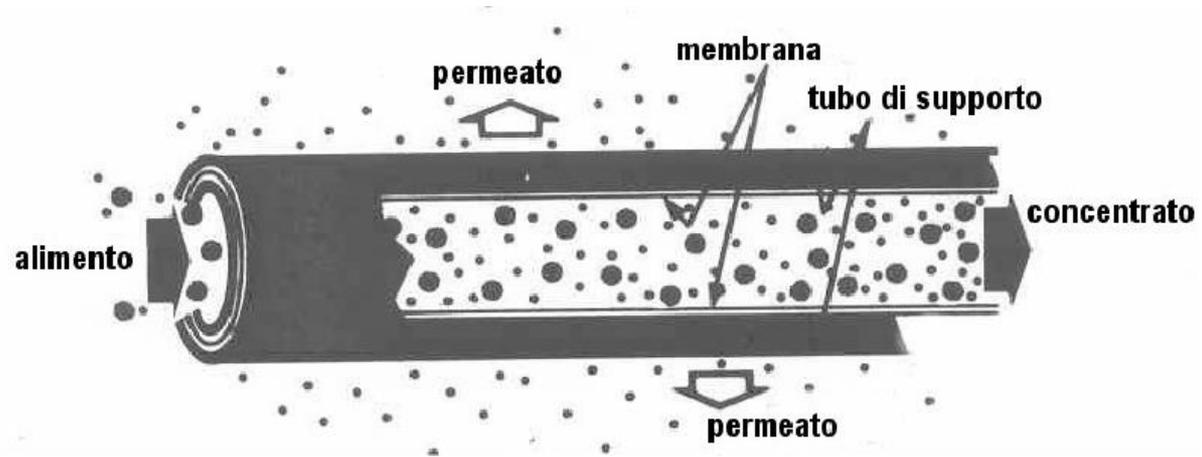


Altri sistemi più complessi sono utilizzati su scala industriale.

Modulo tubolare (tubi singoli)

Nel modulo tubolare la membrana (a forma di tubo) è sistemata e supportata all'interno di un tubo poroso o forato, del diametro da 10 a 25 mm e della lunghezza da 1 a 3 metri, nel quale viene inviata l'alimentazione.

Il tubo a sua volta è alloggiato in un contenitore cilindrico (non mostrato in Figura) che serve a raccogliere il permeato.



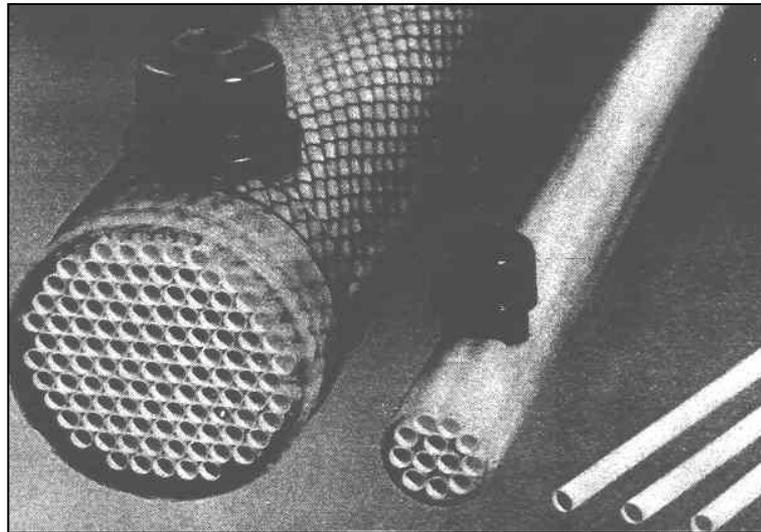
La superficie filtrante è molto bassa e perciò vengono generalmente previsti numerosi elementi in serie o disposizioni in parallelo tipo quelle degli scambiatori di calore a fascio tubiero.

Il modulo tubolare è particolarmente indicato per trattare prodotti anche con un elevato tenore di solidi sospesi.

Tale modulo non presenta spazi morti e pertanto è facilmente pulibile e sterilizzabile. E' usato soprattutto nei processi di ultrafiltrazione e microfiltrazione.

Modulo tubolare (tubetti singoli)

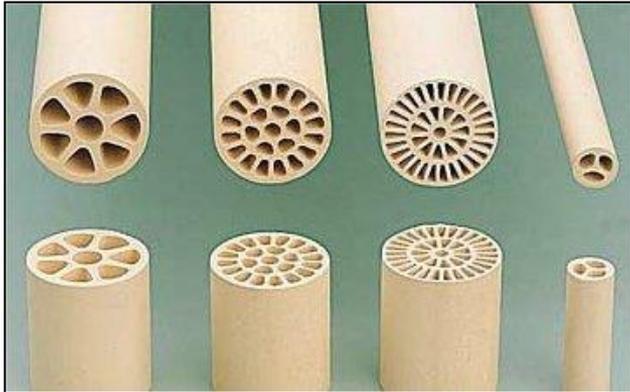
Le membrane (prevalentemente di natura polimerica) sono costituite da tubetti del diametro di pochi millimetri e della lunghezza dell'ordine del metro che sono sistemati, senza alcun sistema di sostegno o supportazione in un contenitore cilindrico per la raccolta del permeato.



Anche questo tipo di modulo viene prevalentemente impiegato nei processi di micro ed ultrafiltrazione.

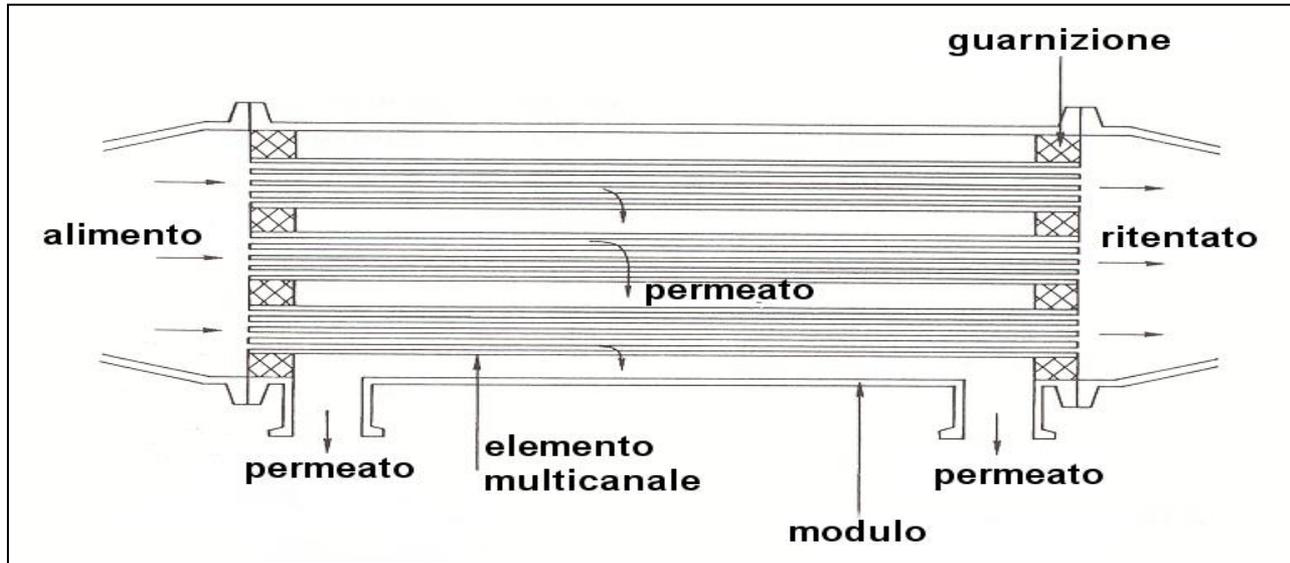
Modulo tubolare (elementi multicanale)

Le membrane di tipo ceramico vengono e prodotte in forma di tubi del diametro di 6-12 mm e della lunghezza dell'ordine del metro anche in forma di "monoliti", sempre della lunghezza dell'ordine del metro, attraversati da più canali del diametro di qualche millimetro e di varia forma, come mostrato nelle figure seguenti.



Così come nel caso dei tubi singoli, i monoliti multicanale ceramici vengono alloggiati in un contenitore cilindrico che raccoglie il permeato.

In un singolo contenitore si possono inserire più monoliti.

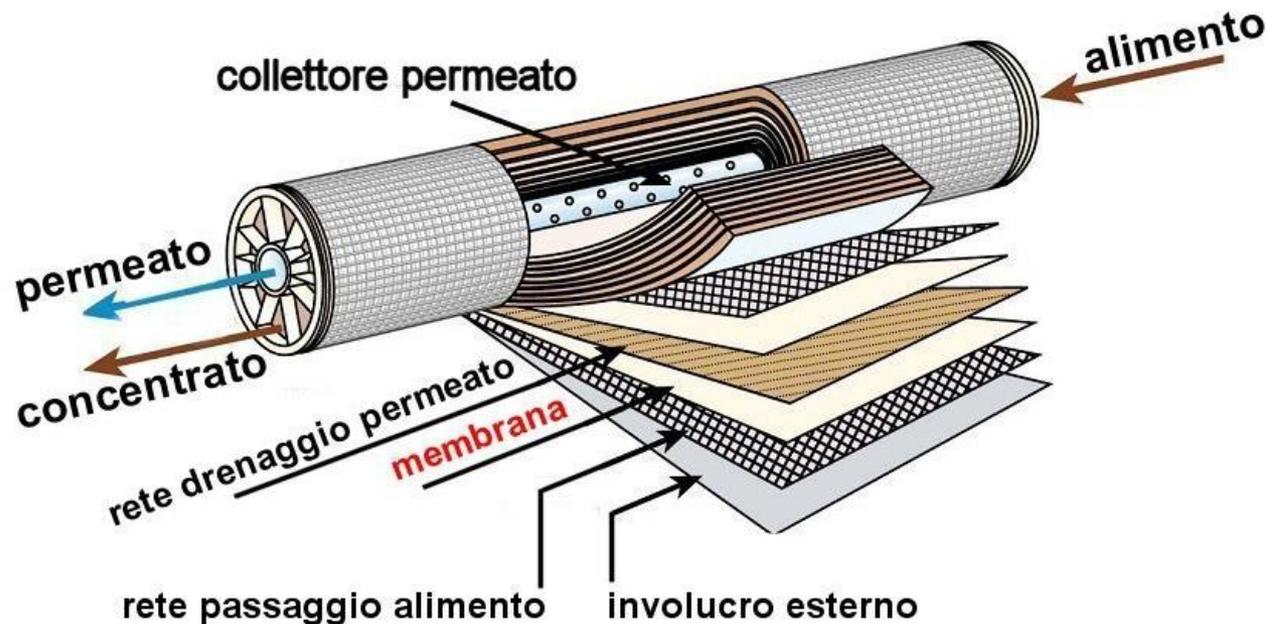


Modulo a spirale avvolta

La configurazione a spirale avvolta è una delle più usate nei processi di osmosi inversa, nanofiltrazione ed ultrafiltrazione perchè consente di racchiudere un'alta superficie di membrana polimerica in un volume ridotto.

Il modulo, come mostra la figura seguente, è formato da fogli di membrana polimerica stesi su un supporto che funge da spaziatore e sigillati sui tre lati.

Il lato aperto è fissato ad un tubo centrale di raccolta del permeato ed i diversi fogli così costruiti sono avvolti a spirale attorno al tubo centrale formando un cilindro.



Questo cilindro che è alloggiato in un contenitore a pressione ha un diametro variabile da 50 a 200 mm ed una lunghezza variabile da un minimo di ca. 40 cm ad un massimo di ca. 1,5 metri.



L'alimentazione entra nel modulo in modo da lambire l'intera superficie della membrana uscendo dalla parte opposta.
Il permeato che ha attraversato la membrana viene raccolto nel tubo centrale e convogliato all'esterno.

Modulo a fibra cava

Le membrane a fibra cava sono dei microtubi il cui diametro è comparabile con quello di un capello umano.

Le microfibre sono disposte in un fascio e fissate dal lato aperto su un terminale plastico. Si viene così a formare una piastra tubiera di microtubi.



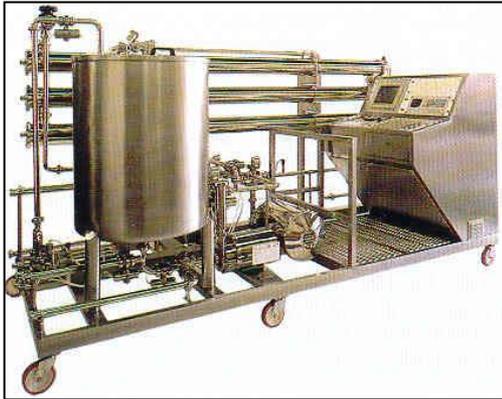
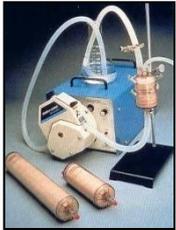
L'alimentazione fluisce generalmente sul lato esterno delle fibre. Il permeato attraversa le fibre e scorre lungo le pareti interne fino alla piastra tubiera.

I moduli a fibra cava presentano una alta produttività per unità di volume ma una sensibile tendenza all'intasamento.

Vengono soprattutto utilizzati nei processi di osmosi inversa e richiedono una estremamente accurata prefiltrazione dell'alimento.

Alcune foto di impianti a membrana

Lo schema di tutti gli impianti a membrana è sostanzialmente simile sia che si tratti di piccole unità di laboratorio oppure unità pilota od infine impianti di media e grande potenzialità



La differenza consiste sostanzialmente nel numero di moduli che vengono utilizzati per assicurare la potenzialità richiesta.

Questi moduli possono essere inseriti in serie, oppure in parallelo oppure in configurazioni miste serie-parallelo.

Trasporto di materia attraverso membrane porose

Il più semplice modello per descrivere il trasporto di massa attraverso la membrana è quello basato sull'equazione di *Hagen-Poiseuille*:

$$J = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot \Delta P}{8 \cdot \mu \cdot l}$$

dove:

J = portata di permeato di viscosità μ che attraversa il poro di raggio r e di lunghezza l

$$\Delta P = \Delta P_M - \Delta \pi$$

dove:

ΔP_M = caduta di pressione attraverso la membrana (praticamente uguale a quella dell'alimento se il permeato esce a pressione atmosferica)

$\Delta \pi$ = differenza di pressione osmotica tra alimento e permeato (praticamente trascurabile)

In pratica l'equazione precedente

$$J = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot \Delta P}{8 \cdot \mu \cdot l} \quad \text{può essere così riscritta} \quad J = \frac{K \cdot \Delta P}{\mu}$$

dove K (che comprende le varie grandezze caratteristiche della membrana) è detto coefficiente di permeabilità della membrana.

Se l'alimento è acqua pura, ponendo $K/\mu = 1/R_M$, l'equazione precedente diventa:

$$J = \frac{\Delta P}{R_M}$$

dove R_M rappresenta la resistenza intrinseca della membrana.

In sostanza il modello considera la portata direttamente proporzionale alla pressione quindi un aumento di pressione dovrebbe automaticamente comportare un aumento di portata.

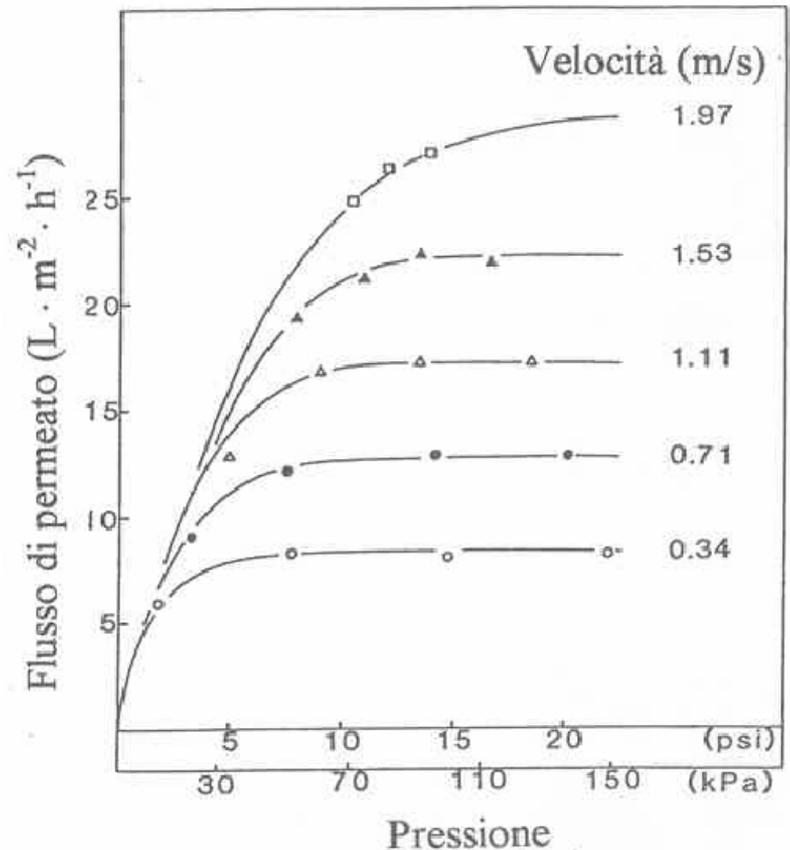
In realtà questo è vero ma solo in determinate condizioni, ossia (oltre che con acqua pura), a basse concentrazioni dell'alimento ed a pressioni relativamente basse e ad alte velocità di flusso tangenziale.

Quando una di queste condizioni viene meno, la previsione non viene rispettata, come mostra la Figure seguente.

La Figura si riferisce ad una prova di ultrafiltrazione a $T = 60\text{ °C}$ di un latte scremato (contenuto in solidi totali pari al 19%) condotta a diverse velocità di flusso tangenziale dell'alimento.

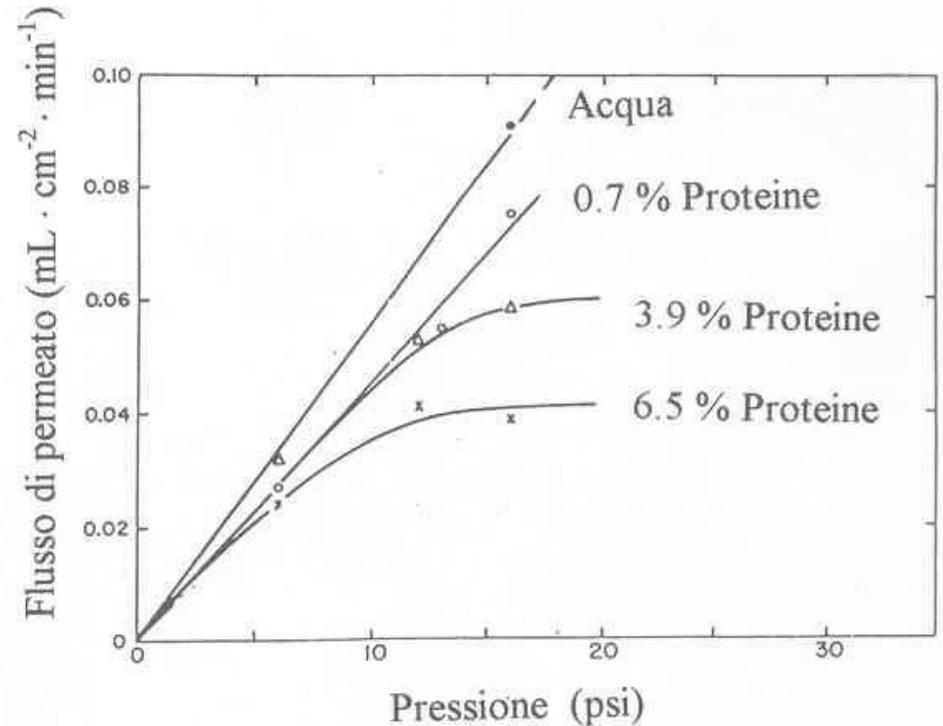
Aumentando la pressione di esercizio il flusso di permeato (portata/superficie di membrana) aumenta prima proporzionalmente e poi cresce più lentamente per poi tendere a diventare indipendente dalla pressione.

Il fenomeno è esaltato dalla diminuzione della velocità di flusso tangenziale.



La Figura mostra invece l'andamento del flusso di permeato in funzione della pressione durante le prove di ultrafiltrazione di soluzioni di diversa concentrazione di proteine.

L'andamento è del tutto simile a quello della Figura precedente ed il fenomeno è, questa volta esaltato dall'aumento della concentrazione della soluzione.

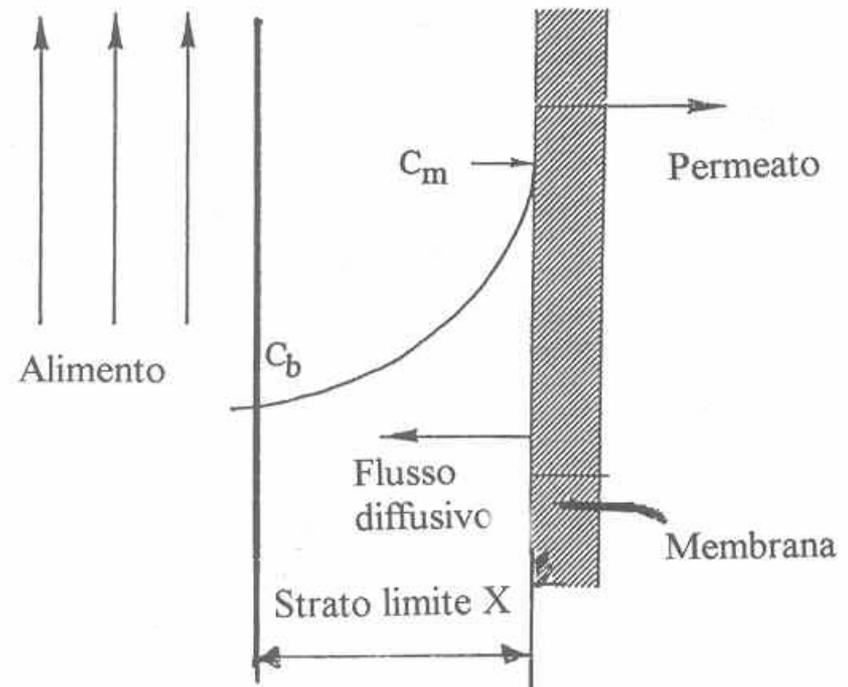


Concentrazione di polarizzazione e gel di polarizzazione

Durante il processo di ultrafiltrazione, il solvente (acqua), i soluti a bassa massa molecolare, le macromolecole vengono trasportati convettivamente verso la membrana, che lascia passare i primi due componenti ma trattiene le macromolecole.

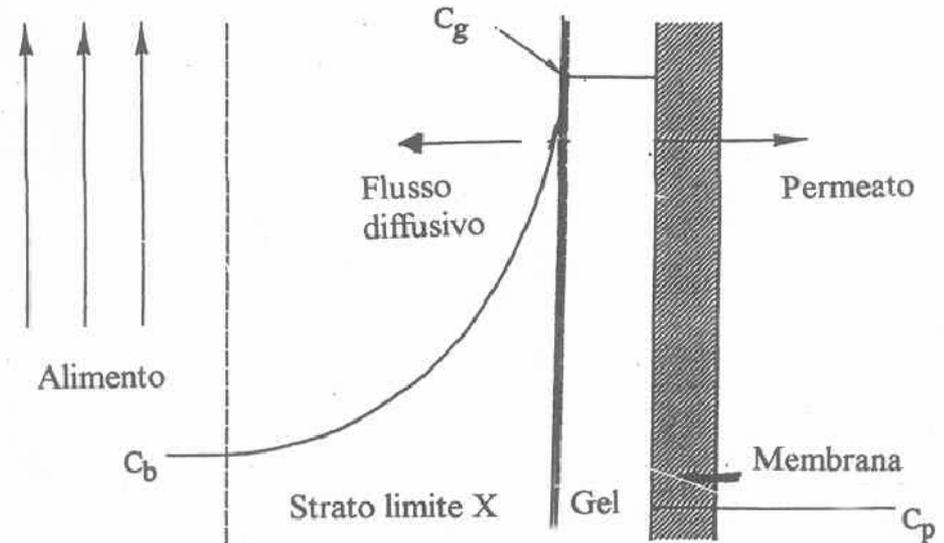
Queste ultime tendono perciò ad accumularsi sulla superficie della membrana dando origine, come mostra la Figura ad un gradiente di concentrazione, detto "concentrazione di polarizzazione".

Questo gradiente determina una resistenza al trasporto di massa, in aggiunta a quella della membrana e promuove un flusso diffusivo dalla membrana verso il seno (bulk) dell'alimentazione.



Aumentando progressivamente la pressione una quantità sempre maggiore di macromolecole tendono ad accumularsi sulla superficie della membrana e la resistenza al trasporto di massa diventa via via più elevata.

Le macromolecole, continuando ad accumularsi sulla superficie della membrana, possono poi raggiungere una concentrazione critica e precipitare sulla superficie della membrana formando, come mostra la Figura, un gel detto “gel di polarizzazione”.



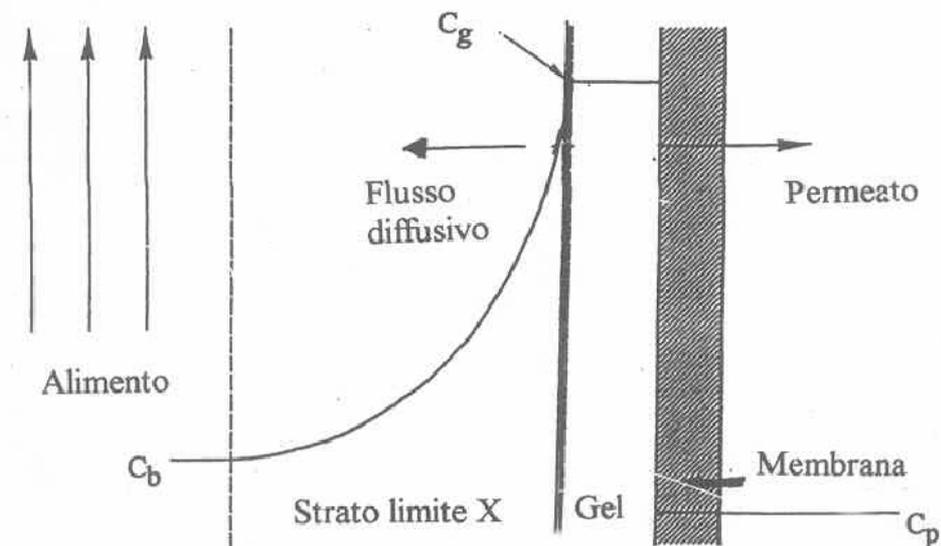
La resistenza al trasporto di massa dovuta al gel di polarizzazione si va ad *aggiungere* così a quella della membrana e a quella causata dalla concentrazione di polarizzazione. Quindi

$$J = \frac{\Delta P}{R_M + R_P}$$

Molto spesso lo strato di gel offre una resistenza *più elevata* di R_M e quindi controlla il trasporto di massa.

Al raggiungimento dello *stato stazionario* i trasporti da e verso la membrana si *bilanciano*.

In queste condizioni e facendo riferimento alla Figura a lato, il flusso di permeato J può essere facilmente calcolato attraverso un semplice bilancio di massa della macromolecola in soluzione.



**flusso convettivo
della
macromolecola
dal seno
dell'alimentazione
verso la
membrana**

—

**flusso diffusivo
della
macromolecola
dalla membrana
verso il seno
dell'alimentazione**

=

**flusso della
macromolecola
attraverso la
membrana**

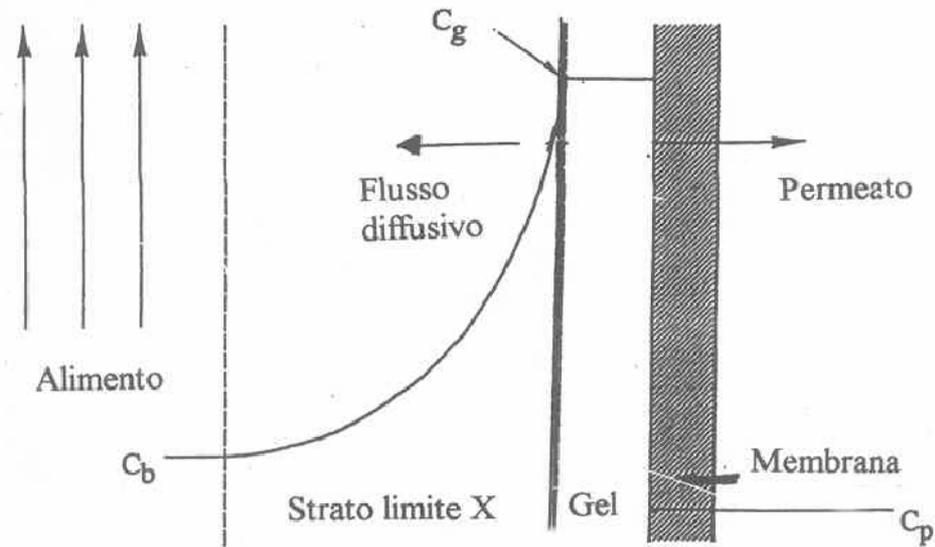
Il *flusso convettivo* J_c della macromolecola verso la membrana è uguale a:

$$J_c = J \cdot C_b$$

dove

J = flusso di permeato

C_b = concentrazione della macromolecola nel seno dell'alimento



Il *flusso diffusivo* J_d della macromolecola dalla membrana verso il seno dell'alimentazione è uguale a:

$$J_d = D \cdot \frac{dC}{dx}$$

dove D è il *coefficiente di diffusione* della macromolecola.

Il *flusso della macromolecola* J_p che attraversa la membrana è uguale a:

$$J_p = J \cdot C_p$$

dove

J = flusso di permeato

C_p = concentrazione della macromolecola nel permeato

Quindi in condizioni di stato stazionario:

$$\begin{array}{ccc}
 J_c = J \cdot C_b & & J_d = D \cdot \frac{dC}{dx} \\
 \text{flusso convettivo} & \text{---} & \text{flusso diffusivo della} \\
 \text{della macromolecola} & & \text{macromolecola dalla} \\
 \text{dal seno} & & \text{membrana verso il} \\
 \text{dell'alimentazione} & & \text{seno} \\
 \text{verso la membrana} & & \text{dell'alimentazione} \\
 & & \text{=} \\
 & & J_p = J \cdot C_p \\
 & & \text{flusso della} \\
 & & \text{macromolecola} \\
 & & \text{attraverso la} \\
 & & \text{membrana}
 \end{array}$$

Quindi

$$J \cdot C_b - D \cdot \frac{dC}{dx} = J \cdot C_p$$

Se la membrana *trattiene* completamente la macromolecola, si ha $C_p = 0$, quindi:

$$J \cdot C_b - D \cdot \frac{dC}{dx} = 0$$

Facendo riferimento alla Figura a lato ed indicando con X lo spessore dello strato limite di polarizzazione e tenendo presente che per

$$x = 0 \Rightarrow C = C_g$$

e che per

$$x = X \Rightarrow C = C_b$$

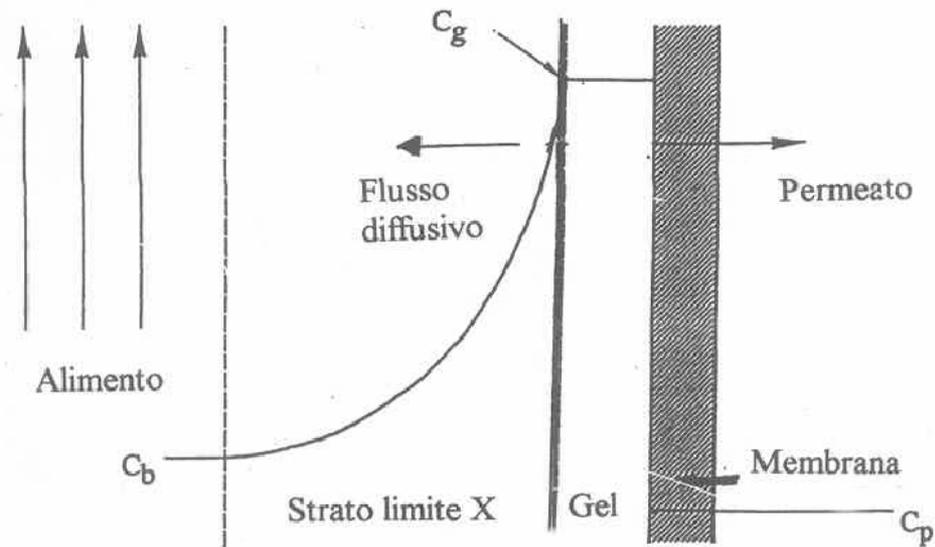
si ricava:

$$J \cdot C_b - D \cdot \frac{dC}{dx} = 0 \quad \Rightarrow \quad J = \frac{D}{X} \cdot \ln\left(\frac{C_g}{C_b}\right) = k \cdot \ln\left(\frac{C_g}{C_b}\right)$$

dove $k = D/X$, è il *coefficiente di trasferimento di massa*.

Se invece la membrana *non trattiene* completamente la macromolecola si ha $C_p > 0$ e di conseguenza si ottiene:

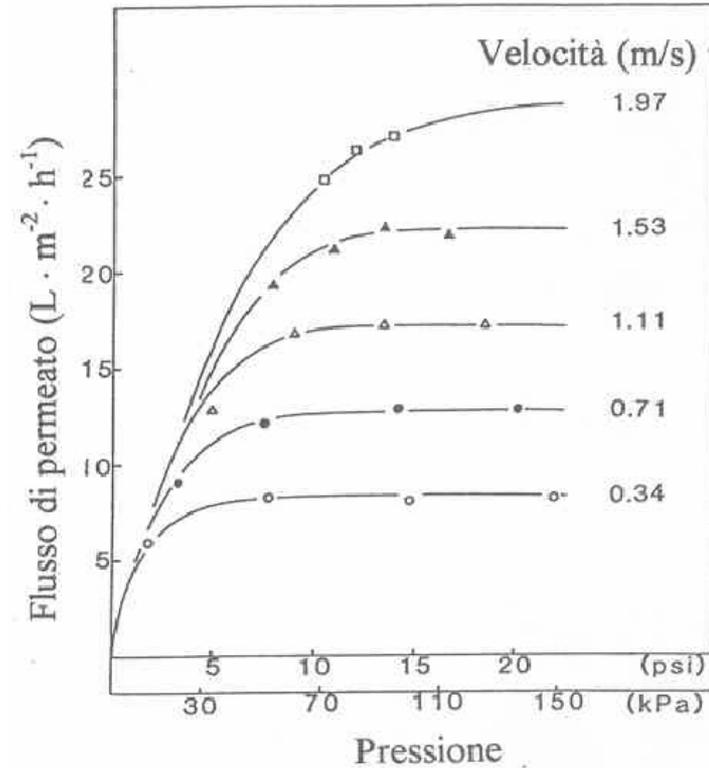
$$J = k \cdot \ln\left(\frac{C_g - C_p}{C_b - C_p}\right)$$



Entrambe le equazioni

$$J = k \cdot \ln \left(\frac{C_g}{C_b} \right) \quad J = k \cdot \ln \left(\frac{C_g - C_p}{C_b - C_p} \right)$$

Indicano che il flusso di permeato *non dipende* più dalla pressione e questo spiega l'andamento asintotico del flusso di permeato al variare della pressione a basse velocità di flusso tangenziale che favoriscono il fenomeno della polarizzazione.



E' chiaro che per aumentare il flusso *non è possibile* intervenire su C_b e C_g che sono fissati dalle *proprietà chimico fisiche* della soluzione di alimentazione mentre si può:

- *aumentare* k , cioè *aumentare* D , per esempio operando a *temperatura di esercizio* più elevata
- *diminuire* X per esempio aumentando la *velocità di flusso tangenziale* dell'alimento alla superficie della membrana.

Entrambe le equazioni

$$J = k \cdot \ln\left(\frac{C_g}{C_b}\right) \quad J = k \cdot \ln\left(\frac{C_g - C_p}{C_b - C_p}\right)$$

consente di valutare a priori il flusso di permeato attraverso la membrana in base alla concentrazione C_b nel seno dell'alimento, alla concentrazione C_g del gel di polarizzazione, al valore di k .

I valori di C_g per vari tipi di alimentazioni sono disponibili in letteratura.

Alcuni di questi valori sono riportati nella Tabella a lato.

Alimento	C_g (% proteine)
Latte scremato	20 - 25
Siero di caseificazione	20 - 28
Gelatina	20 - 40
Albume d'uovo	40

Per la stima di k sono disponibili correlazioni empiriche e semi-empiriche sviluppate per il trasporto di materia in tubi e sistemi piani, e per condizioni di flusso in regime turbolento e laminare.

Una delle equazioni proposte, per tubi e per regime turbolento, è:

$$\text{Sh} = k \frac{D}{D} = 0.023 \cdot R^{0.8} \cdot \text{Sc}^{0.33}$$

dove:

Sh = numero di Sherwood; R = numero di Reynolds;

D = diametro del tubo; D = coefficiente di diffusione

$$\text{Sc} = \text{numero di Schimdt} = \frac{\mu}{\rho \cdot D}$$

dove:

μ = viscosità assoluta

ρ = densità

La stessa equazione può essere usata per *moduli piani* sostituendo al diametro D il *diametro equivalente* (pari a 4 volte il raggio idraulico).

Il fouling

Strato limite di concentrazione e gel di polarizzazione, per costituendo senza dubbio una complicazione notevole al trasporto di massa attraverso la membrana, rappresentano comunque dei *fenomeni reversibili* e talvolta ridimensionabili operando su alcuni parametri operativi del processo.

Il problema che maggiormente preoccupa chi opera su processi a membrana è però costituito dallo *sporciamento* della membrana (detto comunemente "*fouling*") che molto spesso ha tendenza *irreversibile*.

Questo fenomeno che per diversi anni è stato confuso col problema del gel di polarizzazione può interessare tanto la superficie della membrana quanto i pori portando ad una parziale o totale occlusione.

Il grado di fouling viene valutato confrontando il flusso di acqua attraverso la membrana dopo una data prova di separazione con quello prima della prova. Il rapporto tra i due flussi è definito anche come "*rapporto di recupero del flusso*" e tanto più questo rapporto è prossimo a 1, tanto minore è il grado di fouling della membrana.

La resistenza al trasporto di massa legata al fouling R_F rappresenta una ulteriore resistenza in serie oltre a quella della membrana R_M e a quella legata al fenomeno della polarizzazione R_P .

Il flusso di permeato attraverso la membrana può allora essere espresso (trascurando le pressioni osmotiche dell'alimento e del permeato) come:

$$J = \frac{\Delta P}{R_M + R_P + R_F}$$

L'equazione precedente rappresenta il cosiddetto *modello delle resistenze in serie* anch'esso impiegato per descrivere il trasporto di massa attraverso la membrana.

Lavaggio delle membrane

Le membrane tendono a *sporcarsi* durante l'esercizio e pertanto devono essere periodicamente *lavate*.

Ovviamente si tende a ridurre i lavaggi al *minimo* e diventa perciò importante che la soluzione utilizzata per il lavaggio ed eventualmente la sterilizzazione sia la più idonea per la rimozione dei componenti che sporcano la membrana.

E' altrettanto importante che la membrana sia *compatibile* con le soluzioni detergenti.

La messa a punto del sistema di lavaggio (scelta del detergente, tempi e temperature di lavaggio, successione delle operazioni) è *indispensabile* per una buona riuscita di un dato processo a membrana.

Esiste una gamma molto ampia di detergenti: alcali acidi, tensioattivi, ossidanti, sterilizzanti.

Tipi di detergenti

Gli alcali, in particolare gli idrossidi di sodio e potassio, saponificano i grassi e solubilizzano in parte le proteine. Meno usati sono i fosfati che sono leggermente alcalini ed hanno una limitata capacità detergente. Anche i polifosfati hanno un moderato effetto detergente.

Gli acidi vengono usati per disciogliere sali inorganici o ossidi. Gli acidi più comunemente utilizzati sono: il nitrico, il cloridrico, il fosforico ed il citrico.

I tensioattivi possono essere anionici, cationici e non ionici.

Alla prima categoria appartengono ad esempio gli alchilsolfati e gli alchilsolfonati.

Alla seconda i sali di ammonio quaternari. I tensioattivi cationici sono meno efficaci di quelli anionici.

I tensioattivi non ionici sono generalmente costituiti da prodotti di condensazione, per esempio dell'ossido di etilene. Questi tensioattivi non producono una eccessiva schiuma, operano indipendentemente dal pH ma sono meno efficaci dei tensioattivi anionici.