



Università degli
Studi di Salerno



Università degli Studi di
Napoli Federico II



Università degli
Studi di Palermo



Corso di Aggiornamento

BioMAc 2013

Bioreattori a Membrane (MBR) per la depurazione delle Acque

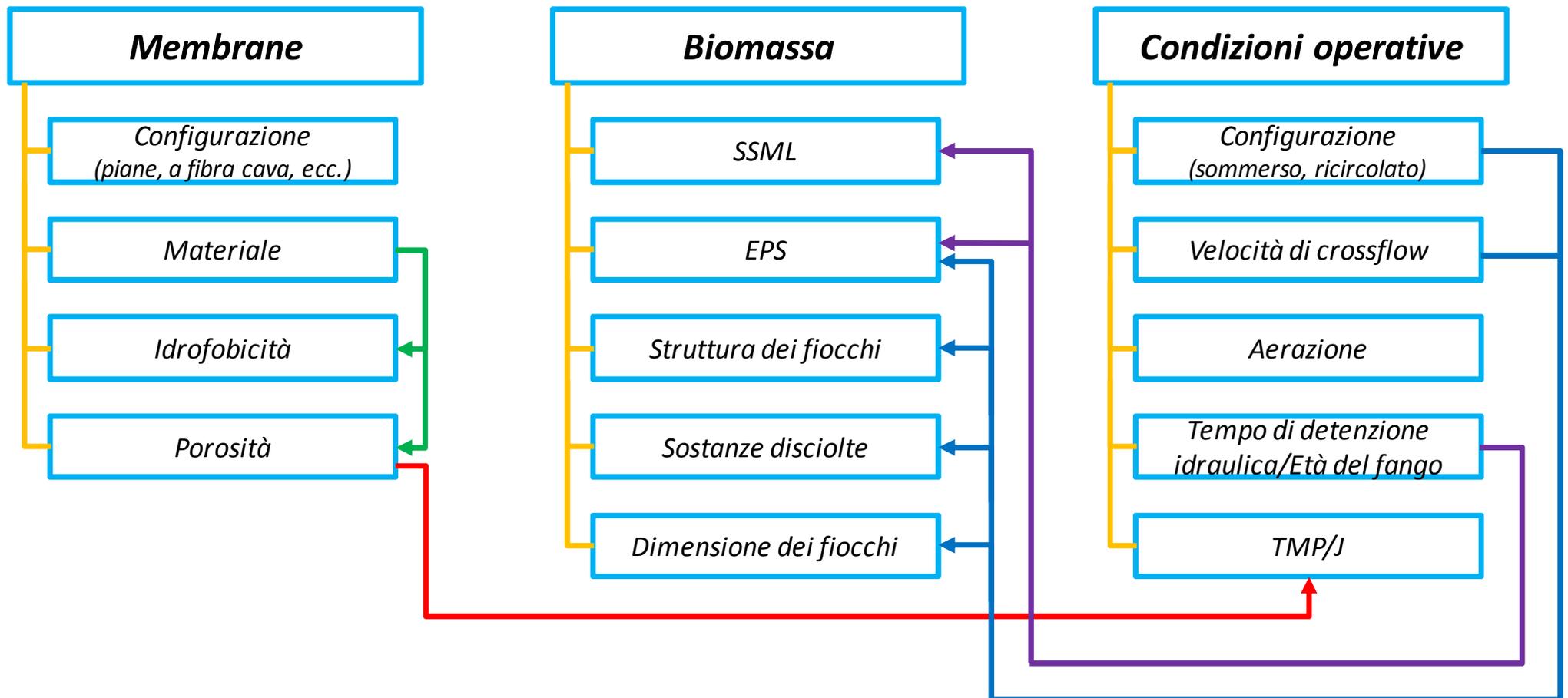
Meccanismi di formazione del fouling nei bioreattori a membrane

Vincenzo Naddeo (Università di Salerno)

Palermo, 4-5 Luglio, 2013

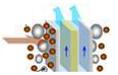
Il Fouling

Il **fouling** determina una perdita di efficienza della membrana a causa del deposito di sostanze sospese o disciolte sulla sua superficie esterna, in prossimità delle aperture dei pori o all'interno dei pori stessi (Koros et al., 1996).

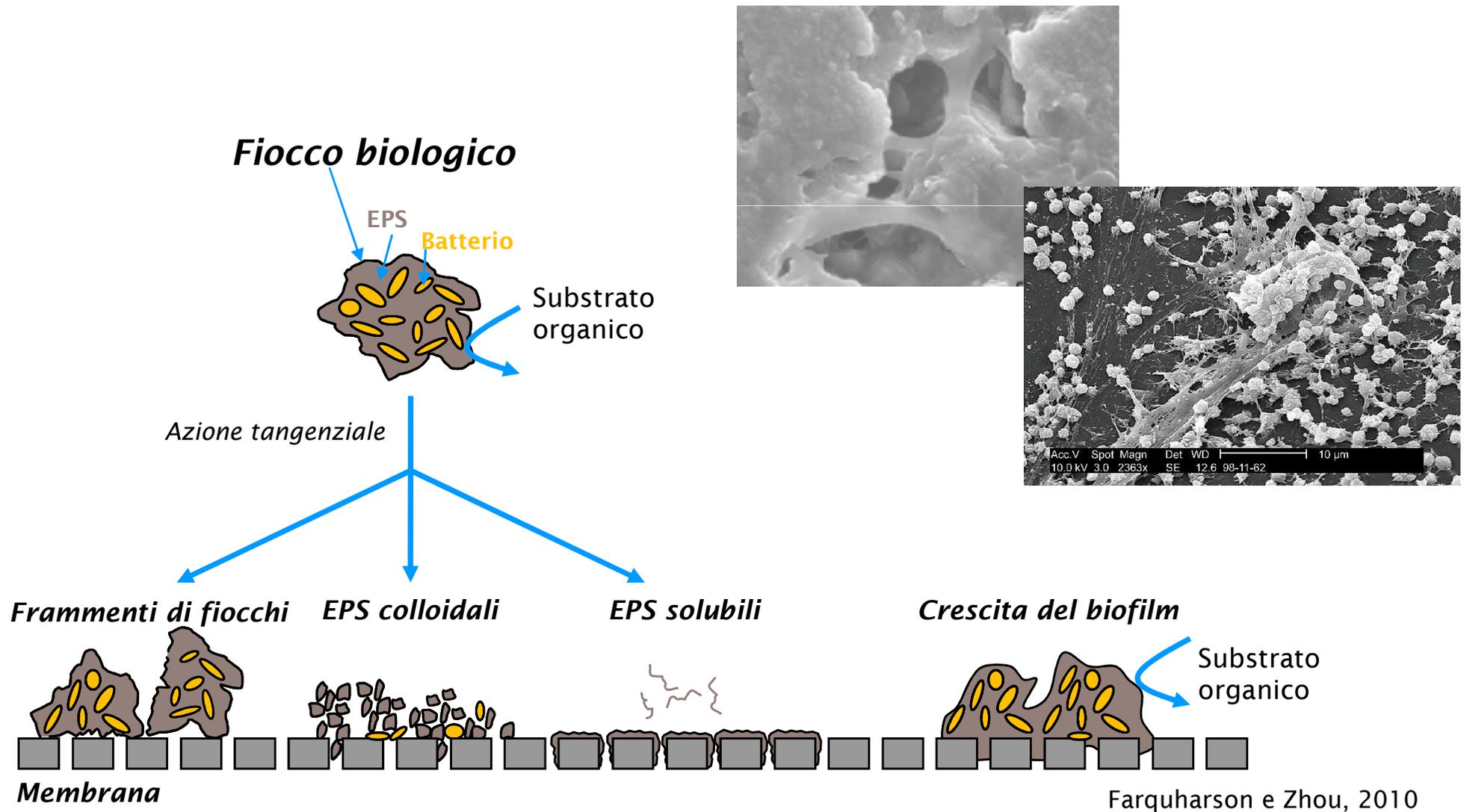


Il Fouling e Sostanze polimeriche extracellulari (EPS)

- La capacità di **fouling** della biomassa di un MBR è fortemente influenzata dalla presenza di fiocchi di fango, colloidali e macromolecole (EPS) (Ye et al., 2005).
- Le **EPS**, la cui quantità nella biomassa di un MBR varia tra il 50% ed il 90% della materia organica totale, si compongono di **polisaccaridi**, proteine, acidi nucleici e lipidi (Bura et al., 1998; Negaresh et al., 2007).

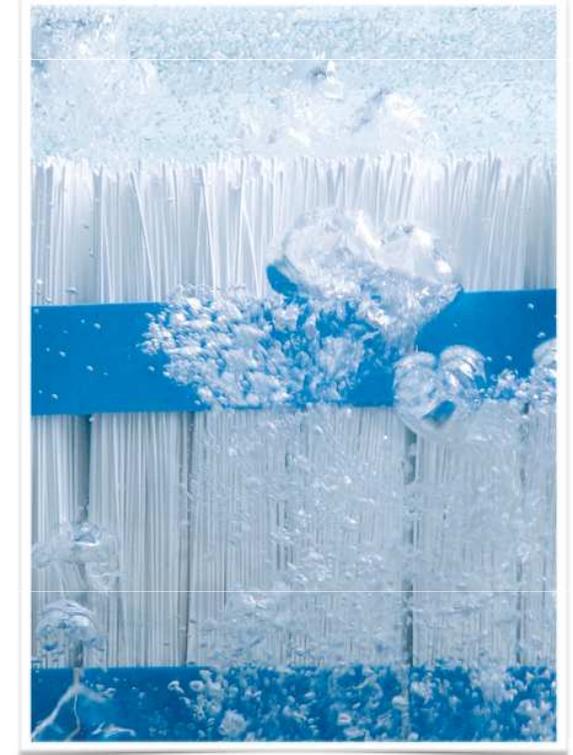


Sostanze polimeriche extracellulari (EPS)



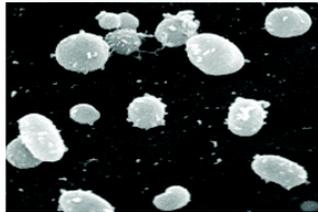
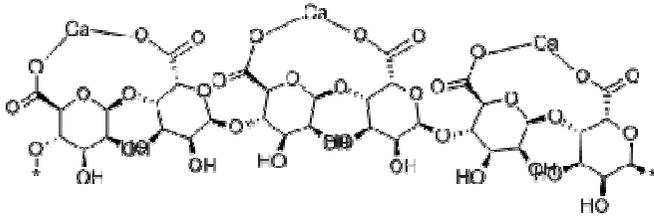
Stato dell'arte della ricerca

- La propensione al fouling delle EPS è superiore in condizioni di limitato **substrato** (Nagaoka et al., 2001) o di mutamento delle caratteristiche dell'**alimentato** (Drews et al., 2006)
- I **polisaccaridi** sono generalmente trattenuti dalle membrane in misura maggiore rispetto alle **proteine** e tendono ad accumularsi nella miscela liquida (Meng et al., 2009; Pan et al., 2009)
- I **polisaccaridi** in forma solubile e colloidale sono la principale causa del fouling (Wu e Huang, 2009)
- Test su model foulants (Drews, 2010):
 - proteine (Hughes et al., 2007; Loh et al., 2009);
 - materia organica naturale (Liang et al., 2006);
 - polisaccaridi (Wang e Waite, 2008; Susanto et al., 2010; van de Ven et al., 2011)



Polisaccaridi: Alginati

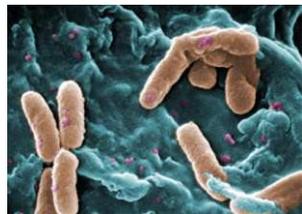
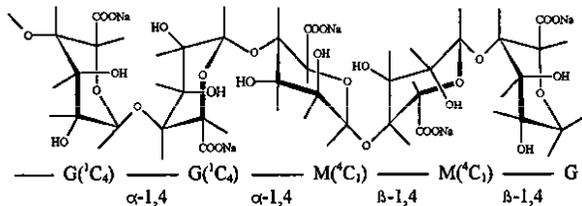
Alginato di calcio



Azotobacter vinelandii

- Principali polisaccaridi microbici;
- Prodotti da *Azotobacter vinelandii* e *Pseudomonas aeruginosa*;
- Produzione di idrogel;
- Composto indicatore nei processi a membrane.

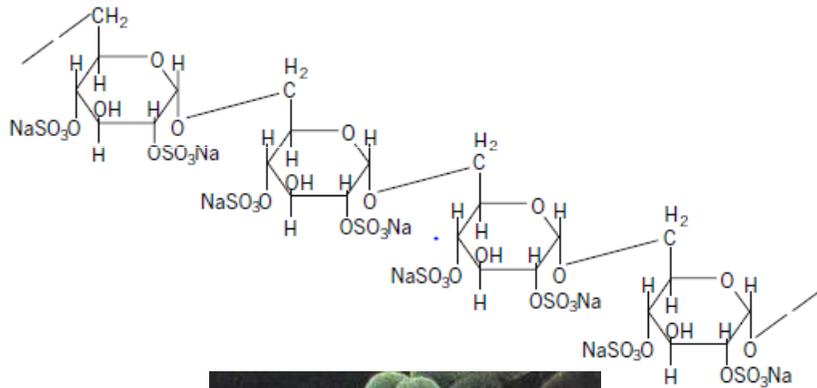
Alginato di sodio



Pseudomonas aeruginosa

Polisaccaridi: Destrano

Destrano solfato sale sodico

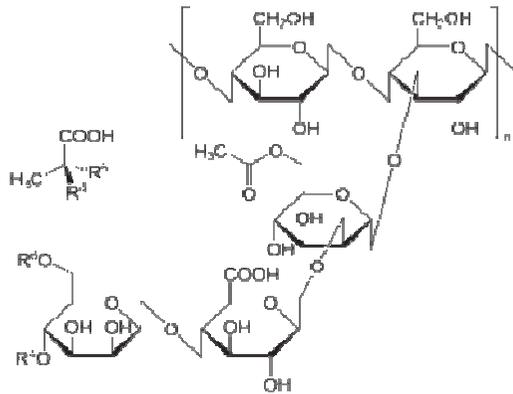


Leuconostoc mesenteroides

- Fortemente idrofilo;
- Utilizzato come indicatore nei processi a membrane;
- Composto indicatore nei processi a membrane.

Polisaccaridi: gomma di xantano

Gomma di xantano

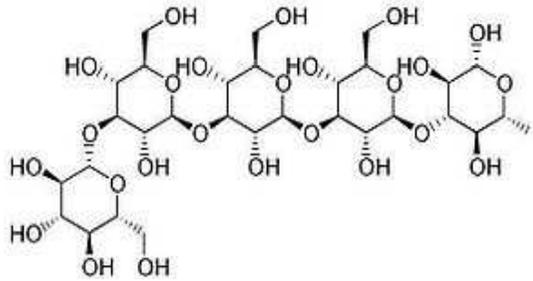


Xanthomonas

- Principali caratteristiche:
 - Alto peso molecolare;
 - Frammentazione del glucosio o saccarosio da parte dei Xantomonas;
 - Polvere color crema;
 - destrano solfato sale sodico
 - Alta viscosità
- Foulant molto severo

Polisaccaridi: Glucano

β -1,3- glucano

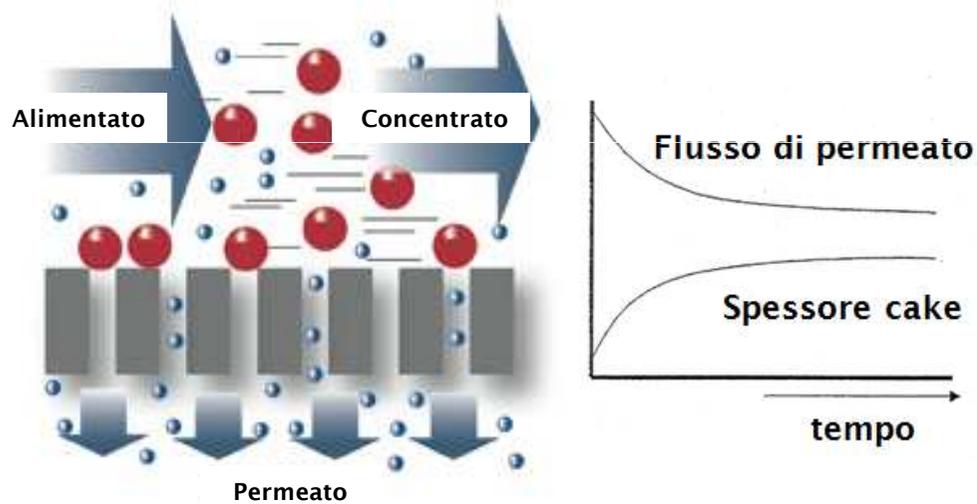


Saccharomyces cerevisiae

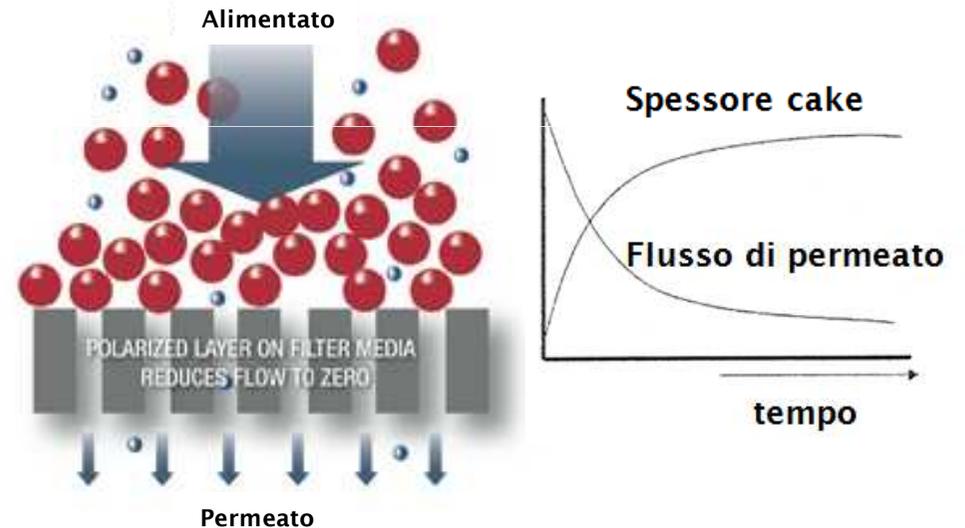
- Catene di polisaccaridi a base di D-glucosio;
- Poco solubile;
- Prodotto dall'attività dei *Saccharomyces cerevisiae*

Filtrazione tangenziale e ortogonale

Filtrazione tangenziale



Filtrazione ortogonale



Pressione di transmembrana

$$TMP = \left(\frac{P_a + P_c}{2} \right) - P_p$$

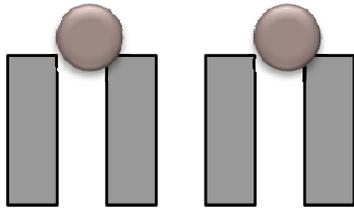
$$TMP = P_a - P_p$$

in cui:

- P_A = pressione del flusso di alimentato
- P_C = pressione del flusso di concentrato
- P_P = pressione del flusso di permeato

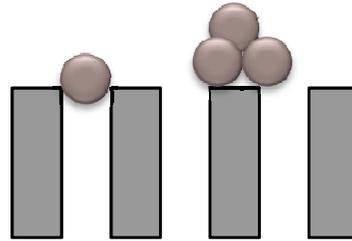
Meccanismi di fouling

Complete pore blocking



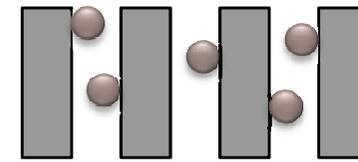
$$\text{TMP}/\text{TMP}_0 = \frac{1}{1 - K_b t}$$

Intermediate pore blocking

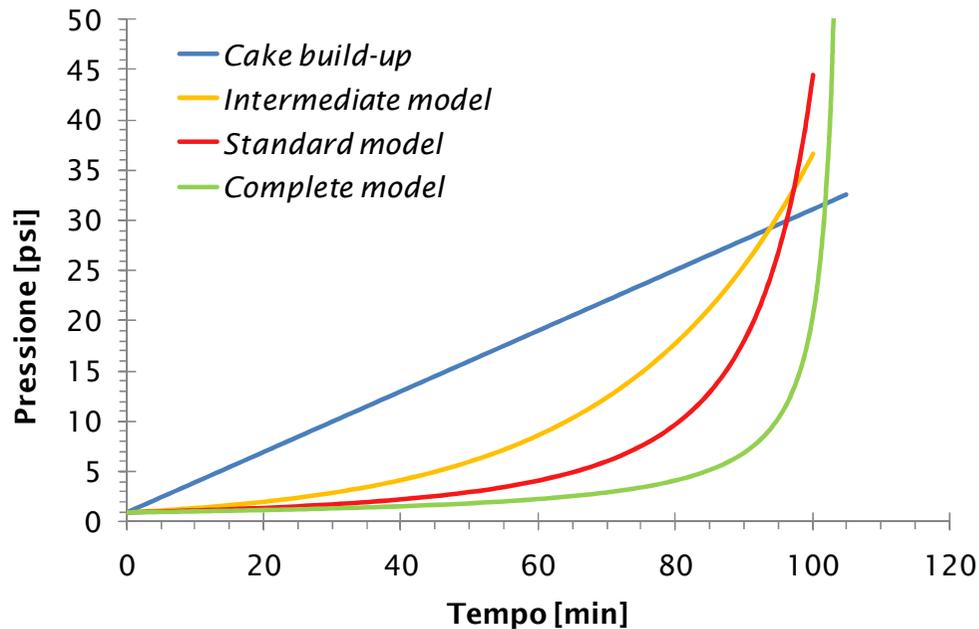


$$\text{TMP}/\text{TMP}_0 = \exp(K_i J t)$$

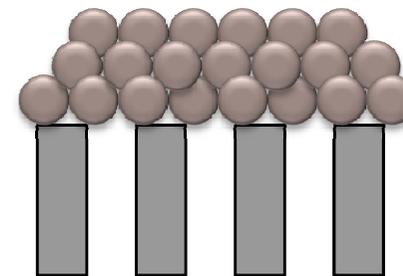
Standard pore blocking



$$\text{TMP}/\text{TMP}_0 = \left(1 - \frac{K_s J t}{2}\right)^{-2}$$



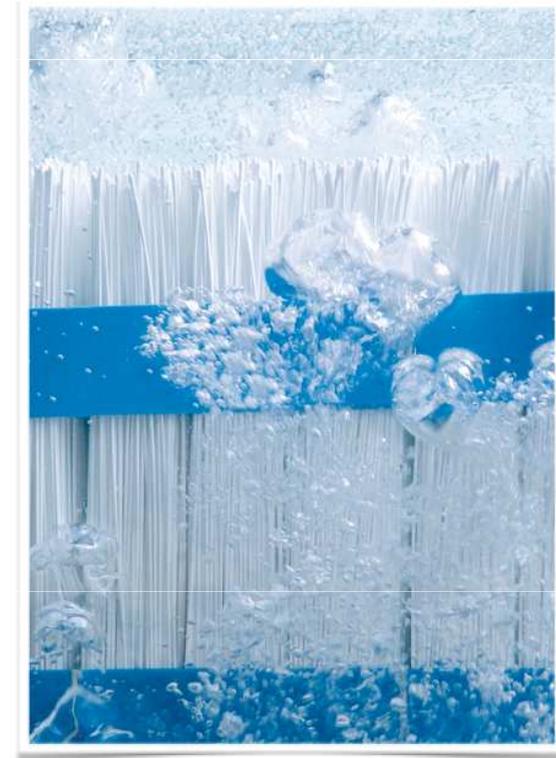
Cake formation



$$\text{TMP}/\text{TMP}_0 = 1 + K_c J^2 t$$

Obiettivi

- Esaminare i principali meccanismi di sviluppo del fouling;
- Interpretare il fouling con riferimento alle dimensioni delle particelle;
- Definire i parametri operativi di un reattore MBR preferibili per il contenimento del fouling

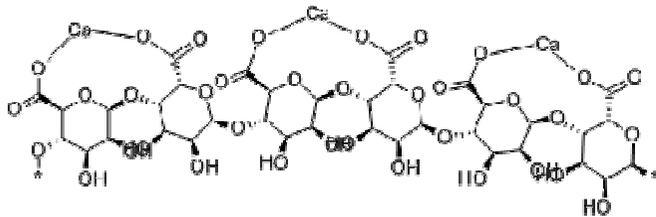




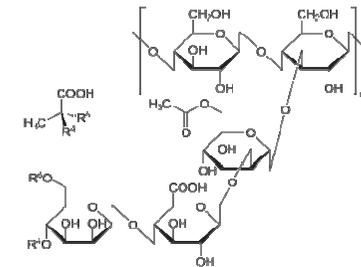
Materiali e Metodi

Materiali e metodi: composti studiati

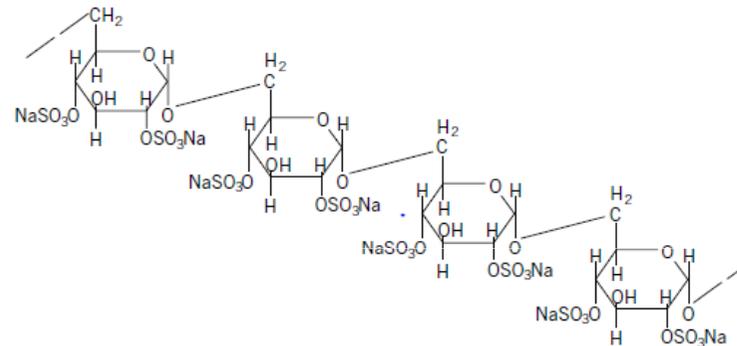
Alginato di calcio



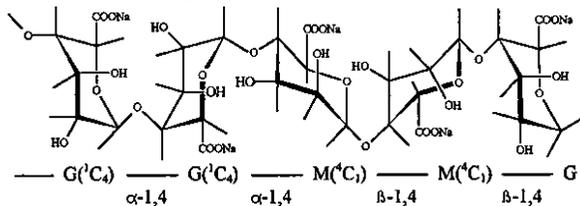
Gomma di xantano



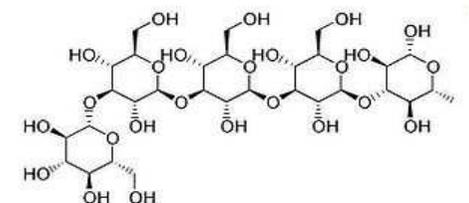
Destrano solfato sale sodico



Alginato di sodio



β-1,3- glucano

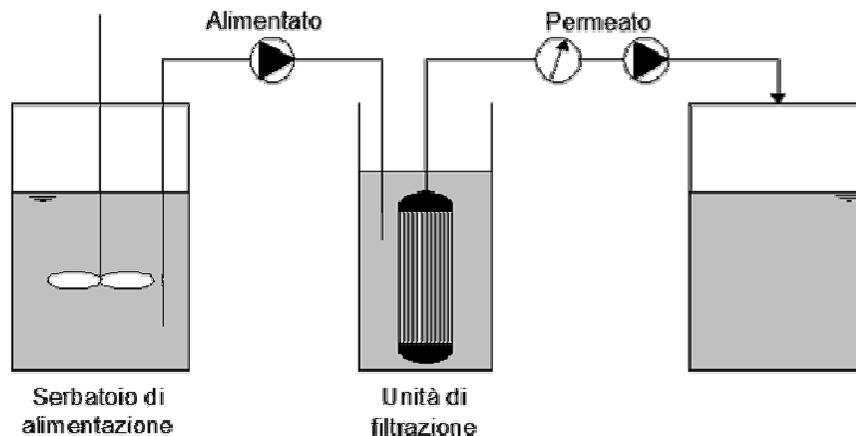
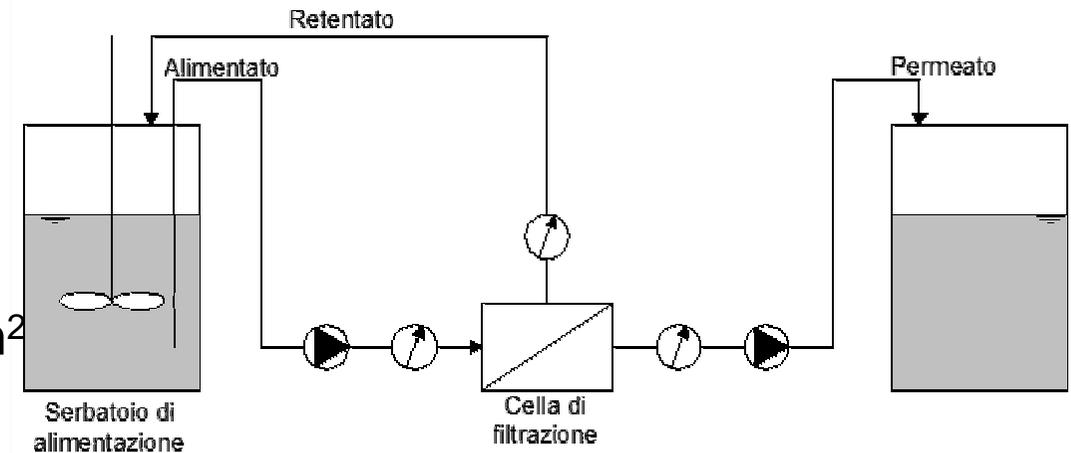


Materiali e metodi: composti utilizzati

Impianto per test di filtrazione

tangenziale:

- Membrana piana in PVDF
- Porosità membrana: 40 nm
- Superficie filtrante: $1.66 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2$
- Cross-sectional flow area: $6.65 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$
- Velocità di crossflow: 1.25 cm s^{-1}



Impianto per test di filtrazione ortogonale:

- Membrana a fibra cava in PVDF
- Porosità membrana: 40 nm
- Superficie filtrante: $47 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2$

Fasi della ricerca



Prove di Filtrazione Tangenziale
Cranfield University (UK)

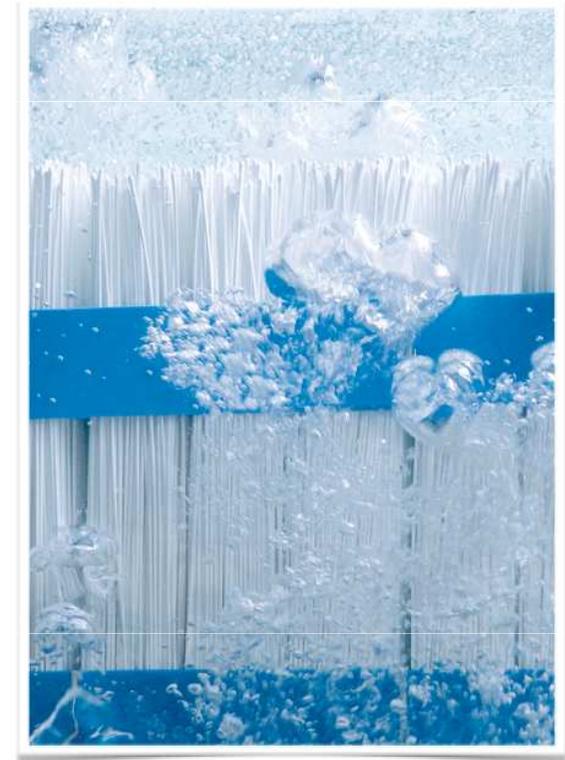


Prove di Filtrazione Ortogonale
Università di Salerno (IT)



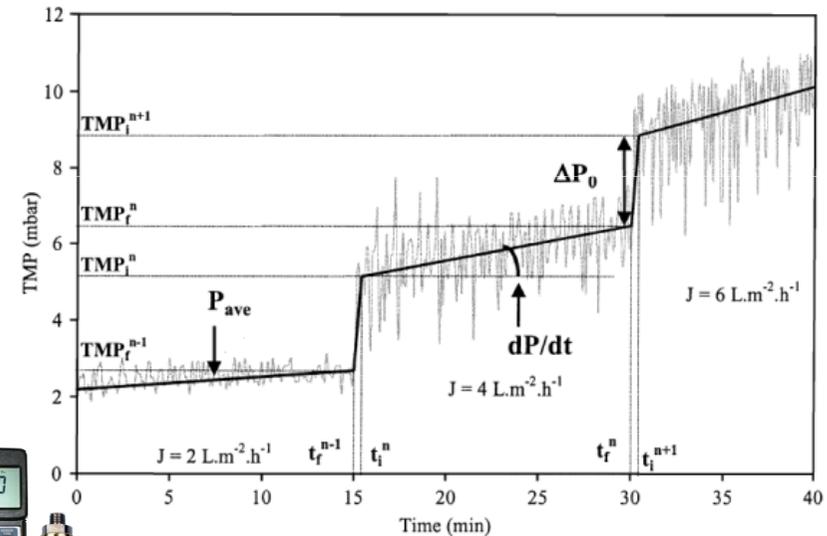
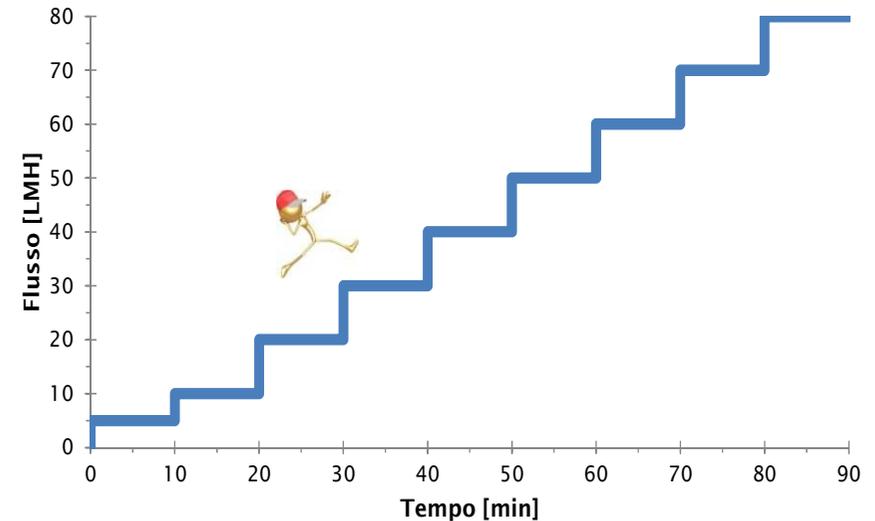
Obiettivi

- Esaminare i principali meccanismi di sviluppo del fouling;
- Esaminare il ruolo dei polisaccaridi nella formazione del fouling
- Interpretare il fouling con riferimento alle dimensioni delle particelle;



Materiali e Metodi: Prove di flux-step

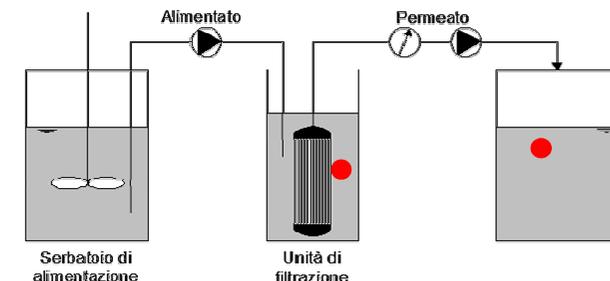
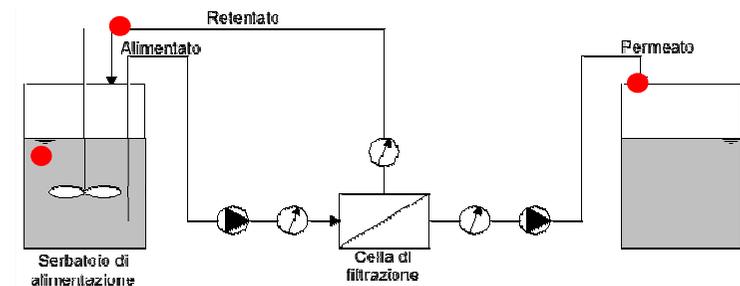
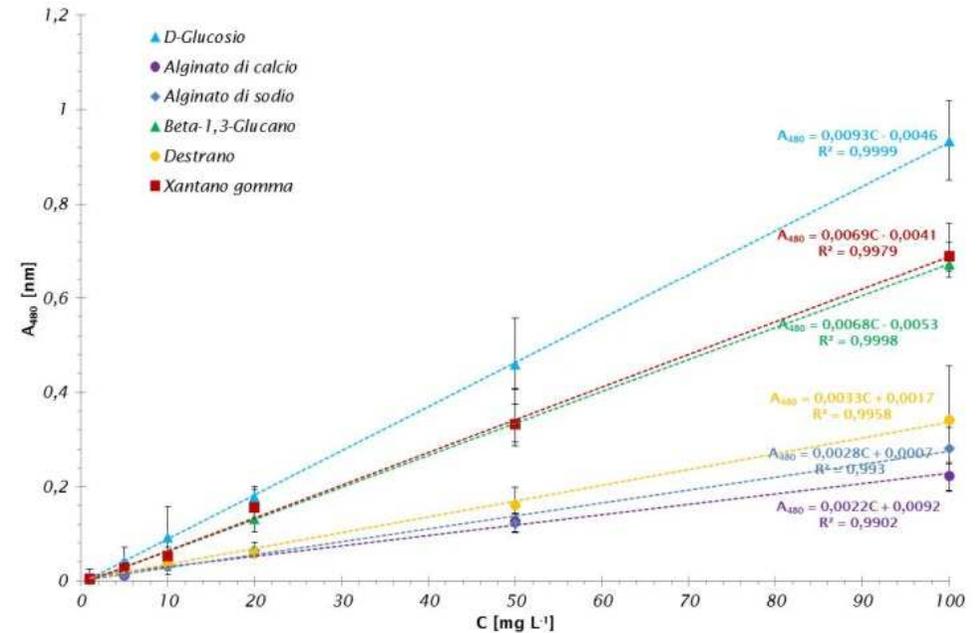
- Sospensioni acquose di 5 polisaccaridi:
 - gomma xantano
 - alginato di sodio
 - β -1,3-glucano
 - destrano solfato sale sodico
 - alginato di calcio
- Concentrazione iniziale: 20 mg l⁻¹
- Durata complessiva dei test: 90 min
- Incremento del flusso: 5-10 l m⁻² h⁻¹
- Durata dell'incremento: 10 min
- Monitoraggio della TMP come indicatore della formazione di fouling
- Determinazione del flusso critico



Le-Clech et al., 2003

Materiali e Metodi: Prove di Filtrazioni

- Sospensioni acquose di **5** polisaccaridi
- Concentrazione iniziale: **20 mg_{eq} l⁻¹** secondo il metodo di Dubois (Judd, 2006)
 - Xantano gomma : 26,3 mg l⁻¹
 - β-1,3-glucano: 26,9 mg l⁻¹
 - Destrano solfato sale sodico: 53,2 mg l⁻¹
 - Alginato di sodio: 63,1 mg l⁻¹
 - Alginato di calcio: 76,4 mg l⁻¹
- Tempo di trattamento: **180 min**
- Flusso di permeato: **20 l m⁻² h⁻¹**
- Monitoraggio della TMP
- Individuazione dei meccanismi di fouling dominanti
- Campioni (20 ml) di retentato e permeato prelevati ogni 10 min
 - Valutazione della concentrazione di polisaccaridi (Dubois, 1956)
 - Stima della massa di polisaccaride sulla superficie della membrana (bilancio di massa)
 - Valutazione della distribuzione dimensionale delle particelle in sospensione

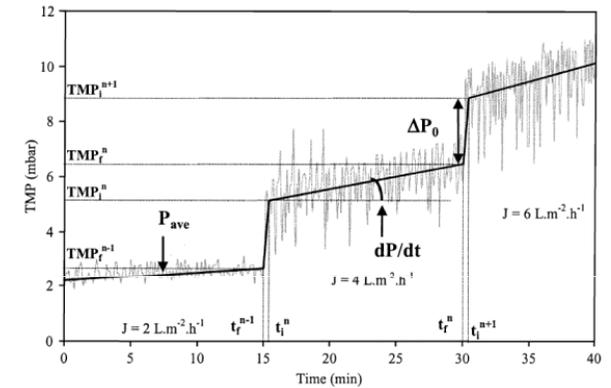
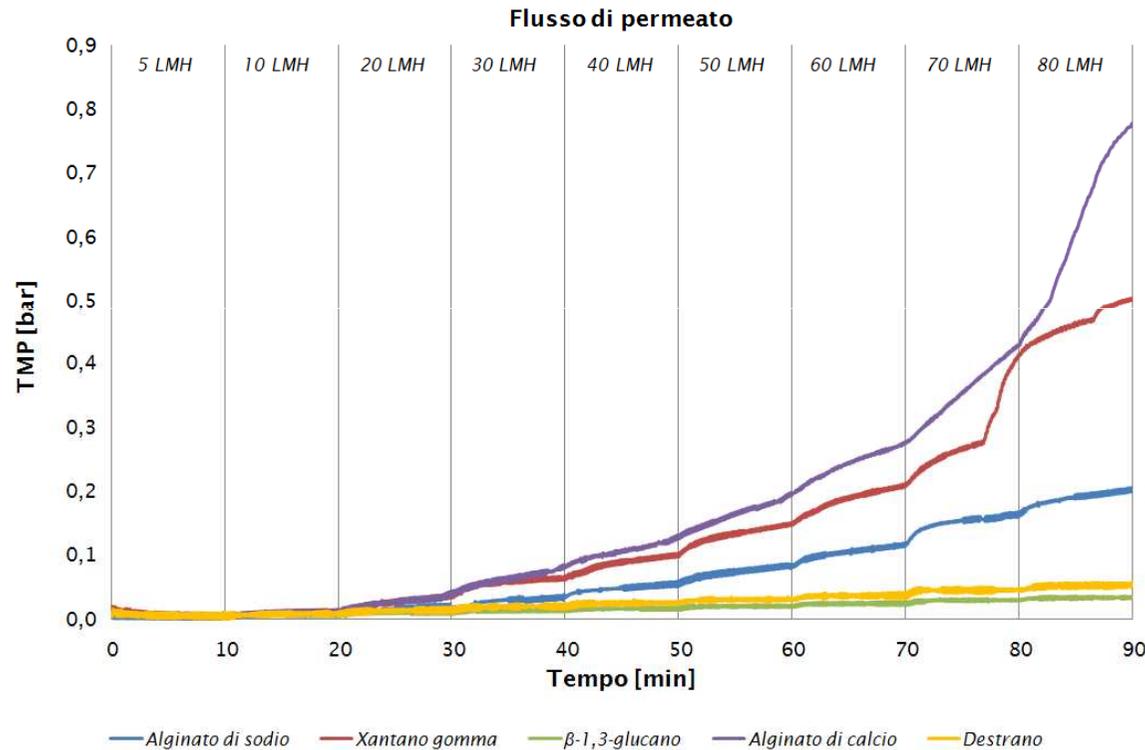


● **Punti di prelievo campioni**

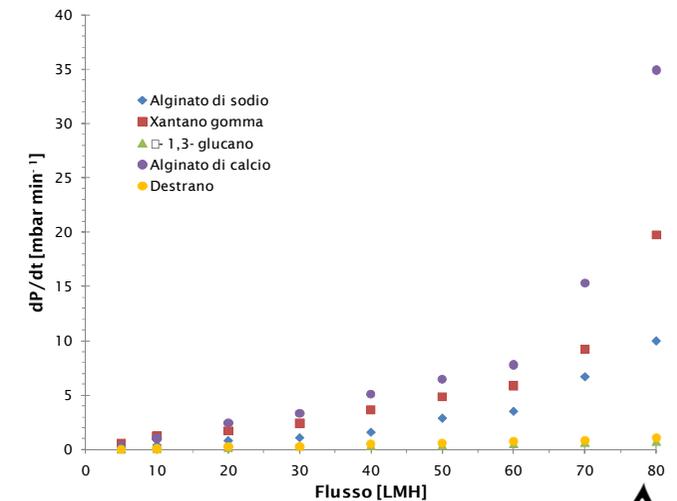
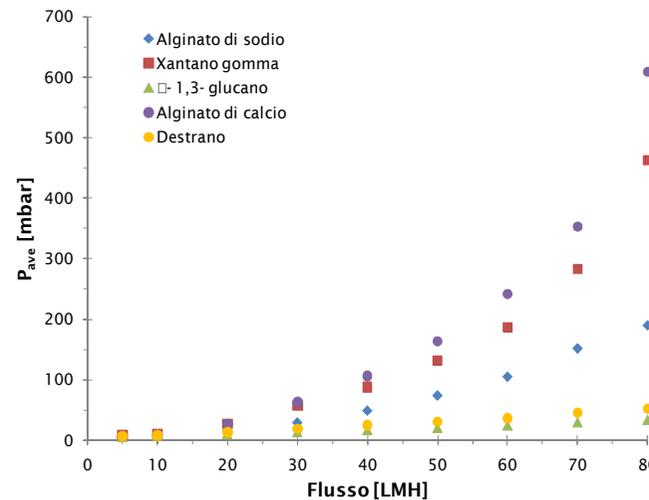
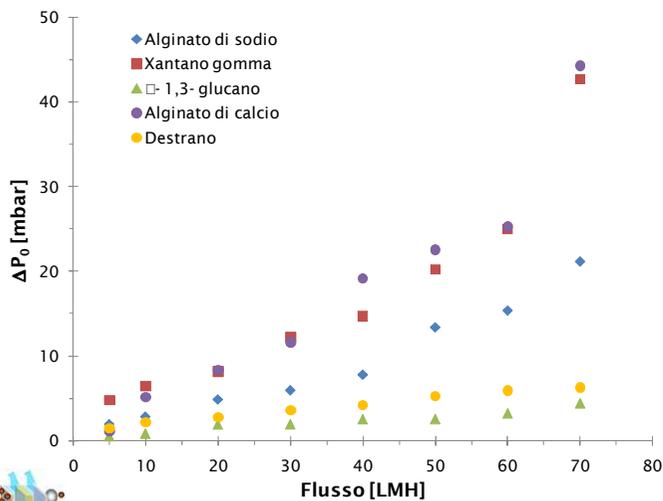


Discussione dei Risultati

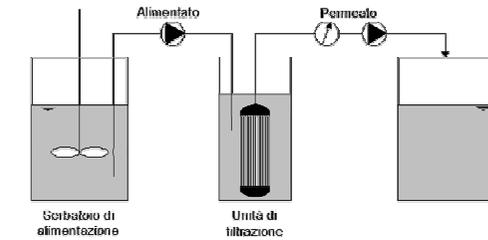
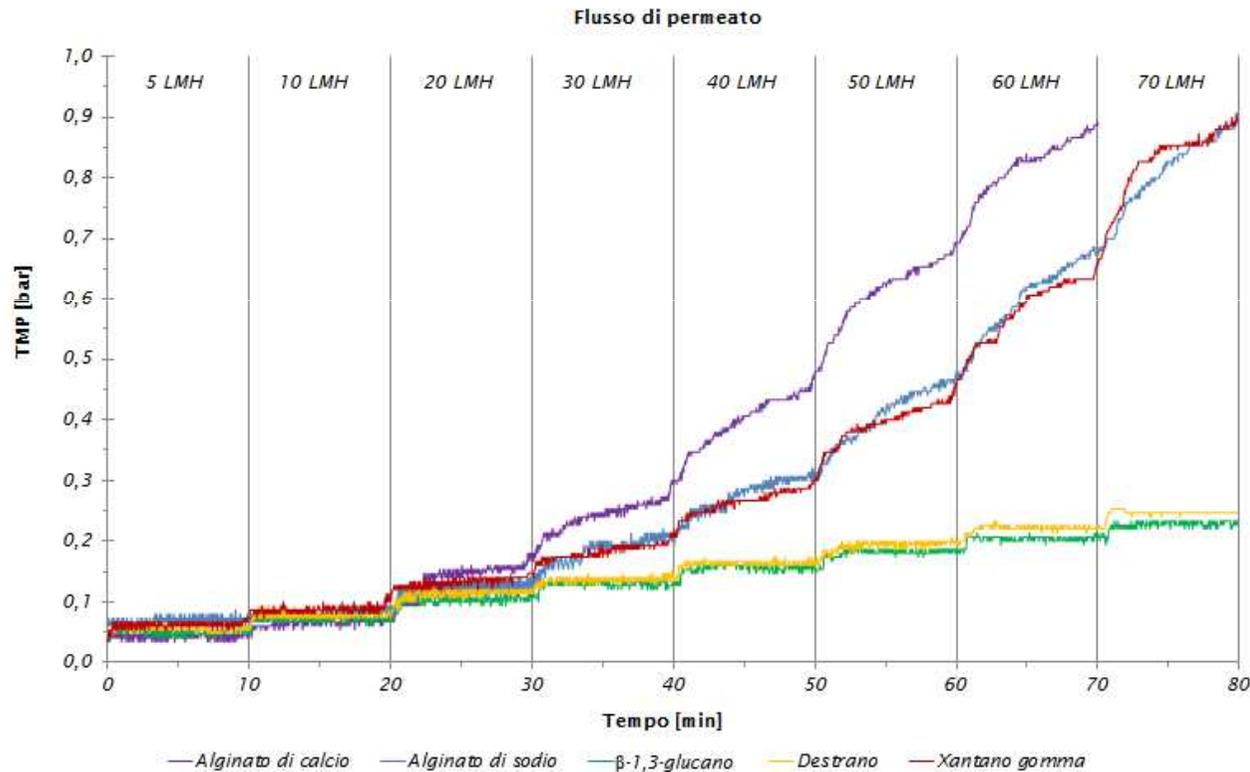
Filtrazione tangenziale: flusso critico



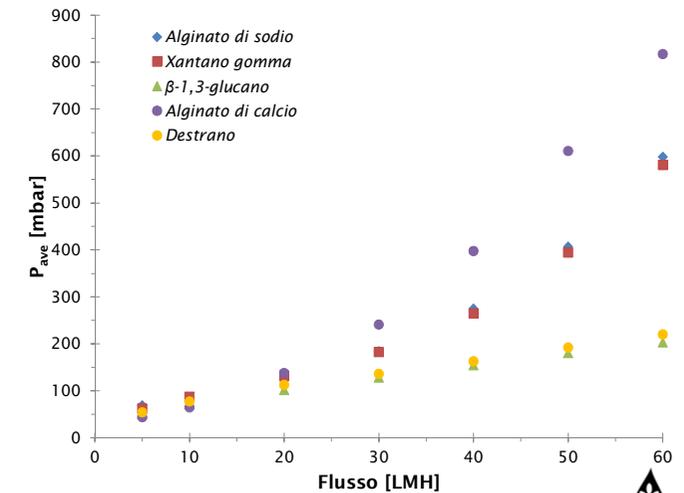
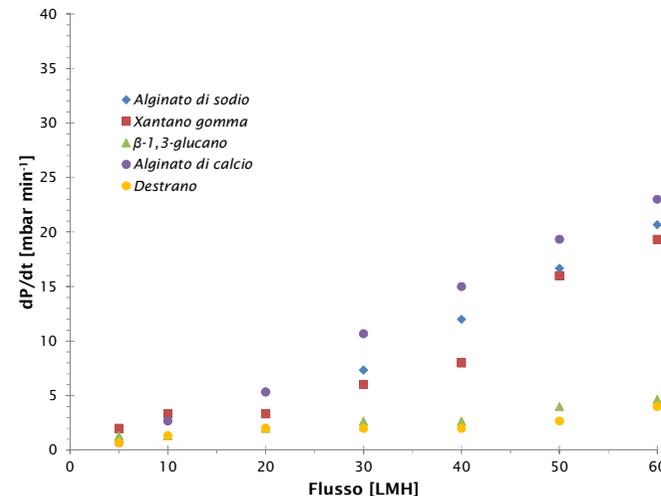
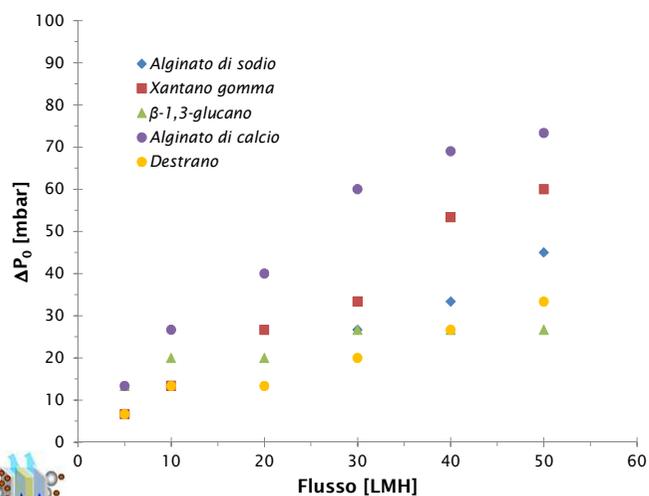
Polisaccaride	d_{50} [nm]	Flusso critico [LMH]		
		ΔP_0	P_{ave}	dP/dt
<i>Alginate di calcio</i>	80	30	30	30
<i>Alginate di sodio</i>	147	40	40	40
<i>β-1,3- glucano</i>	99	-	-	-
<i>Destrano</i>	104	-	-	-
<i>Gomma di xantano</i>	221	40	30	30



Filtrazione ortogonale: flusso critico

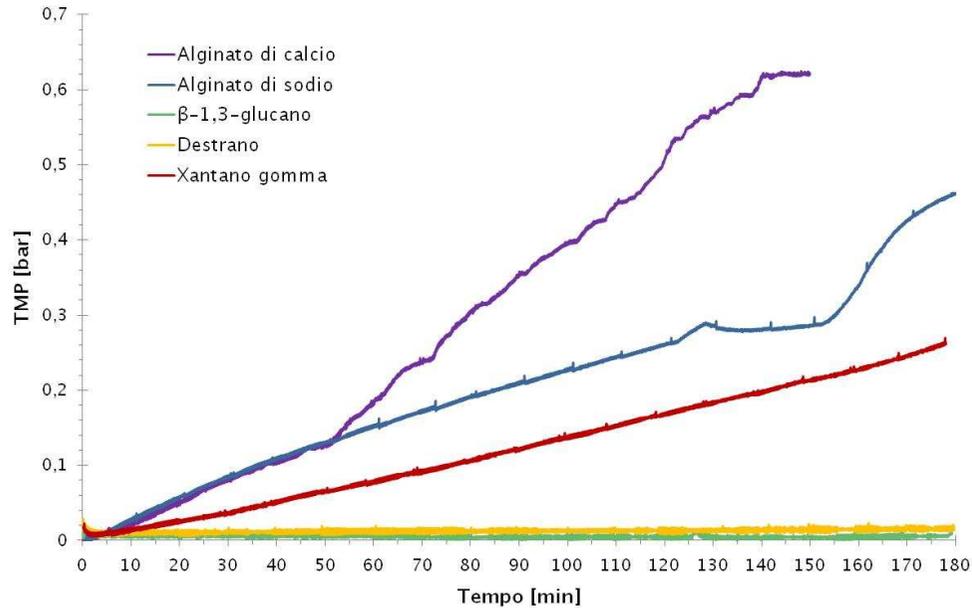


Carboidrato	Flusso Critico [LMH]		
	ΔP_0	P_{ave}	dP/dt
Alginate di calcio	30	30	30
Alginate di sodio	40	40	30
β -1,3-glucano	-	-	-
Destrano	-	-	-
Xantano gomma	40	30	40



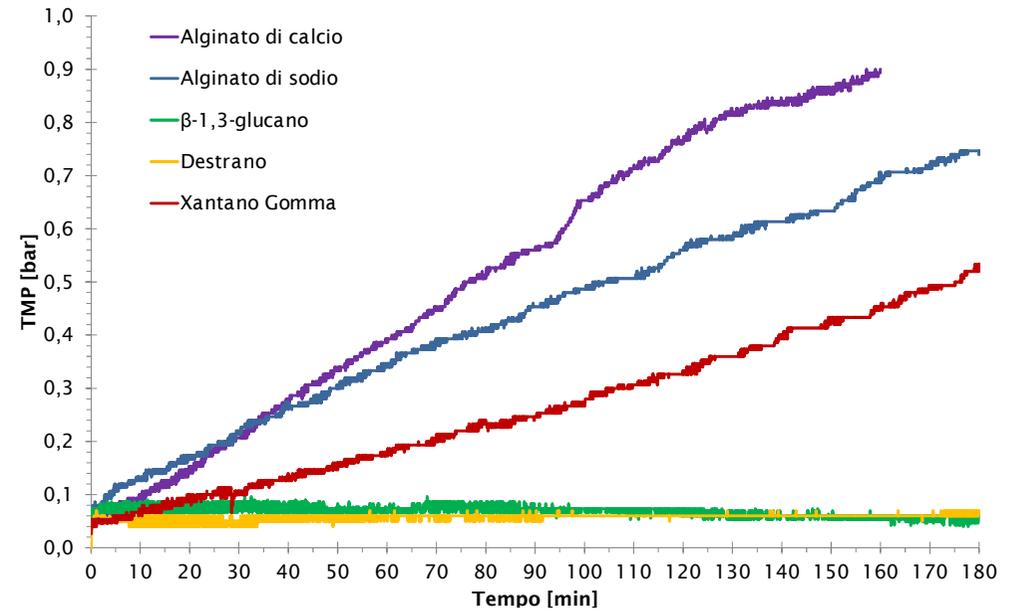
Prove di filtrazione: meccanismi di fouling

Filtrazione tangenziale

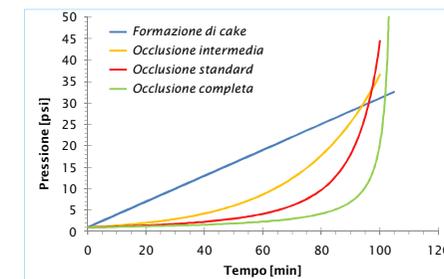


Polisaccaride	Meccanismo di fouling dominante
<i>Alginato di calcio</i>	Formazione di cake layer; $K_C = 107550 \text{ h m}^{-2}$; $R^2 = 0,991$
<i>Alginato di sodio</i>	Formazione di cake layer; $K_C = 7650 \text{ h m}^{-2}$; $R^2 = 0,991$ Bloccaggio intermedio; $K_i = 42 \text{ m}^{-1}$; $R^2 = 0,972$
<i>beta- 1,3- glucano</i>	-
<i>Destrano</i>	-
<i>Gomma di xantano</i>	Formazione di cake layer; $K_C = 189,2 \text{ h m}^{-2}$; $R^2 = 0,997$

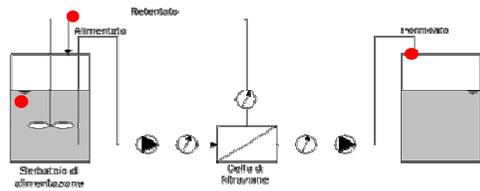
Filtrazione ortogonale



Polisaccaride	Meccanismo di fouling dominante
<i>Alginato di calcio</i>	Formazione di cake layer; $K_C = 291,4 \text{ h m}^{-2}$; $R^2 = 0,991$
<i>Alginato di sodio</i>	Formazione di cake layer; $K_C = 257,1 \text{ h m}^{-2}$; $R^2 = 0,991$
<i>beta- 1,3- glucano</i>	-
<i>Destrano</i>	-
<i>Gomma di xantano</i>	Formazione di cake layer; $K_C = 232,9 \text{ h m}^{-2}$; $R^2 = 0,997$

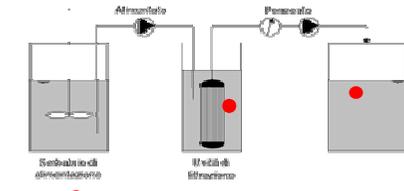
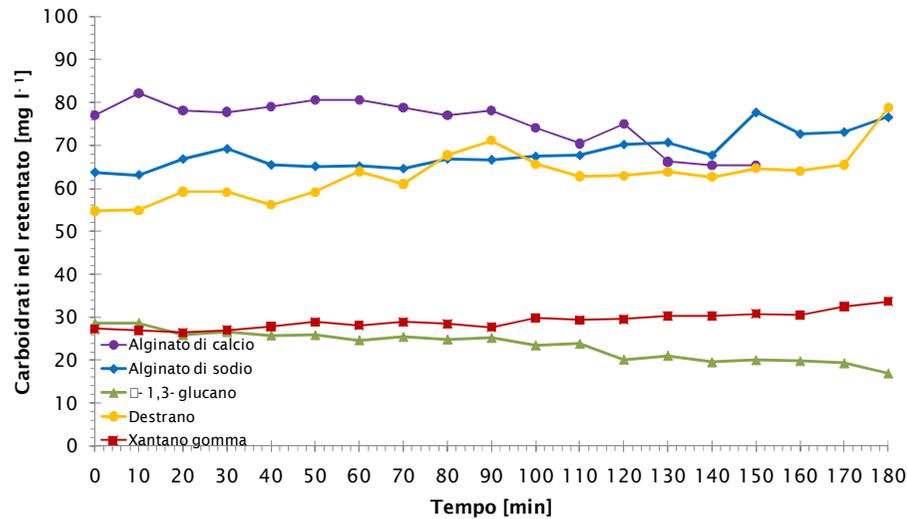


Stima della concentrazione di carboidrati



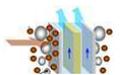
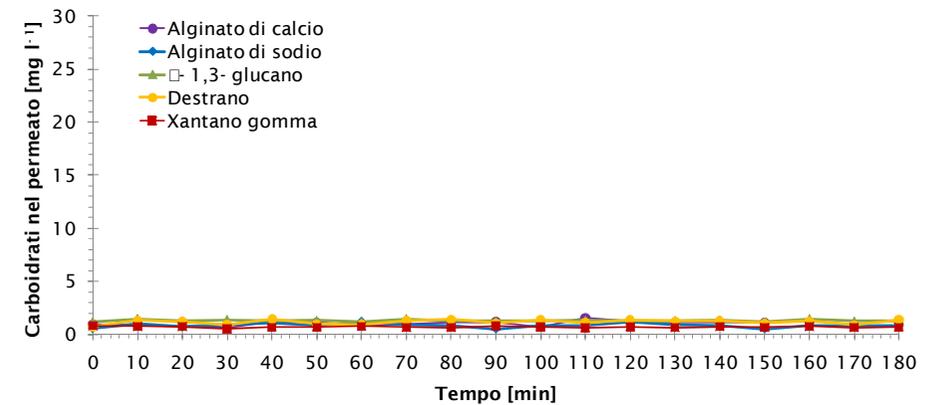
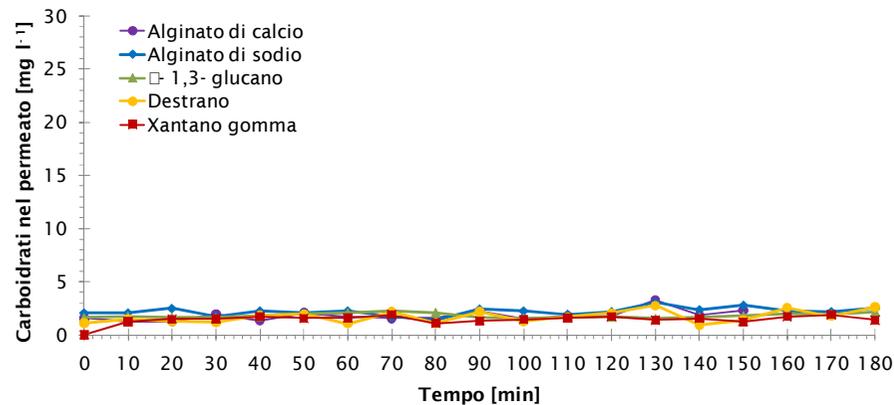
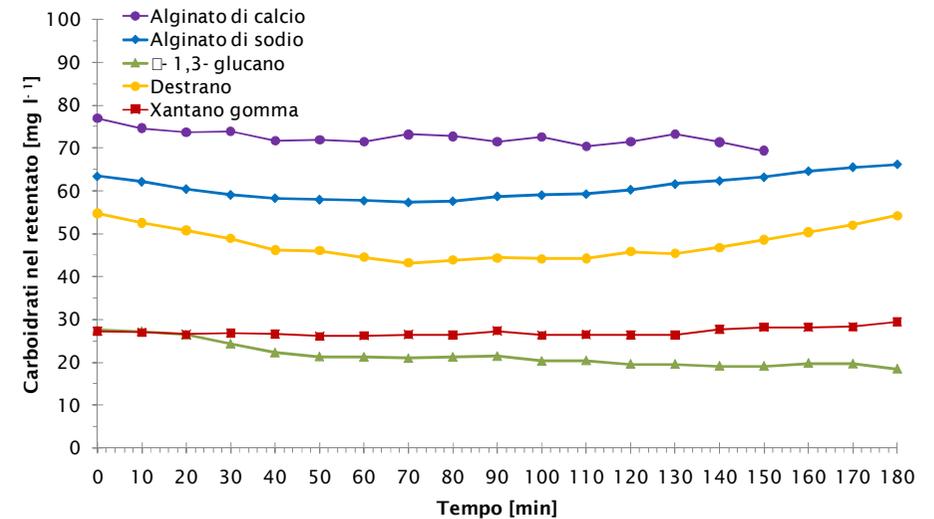
Filtrazione tangenziale

● Punti di prelievo campioni



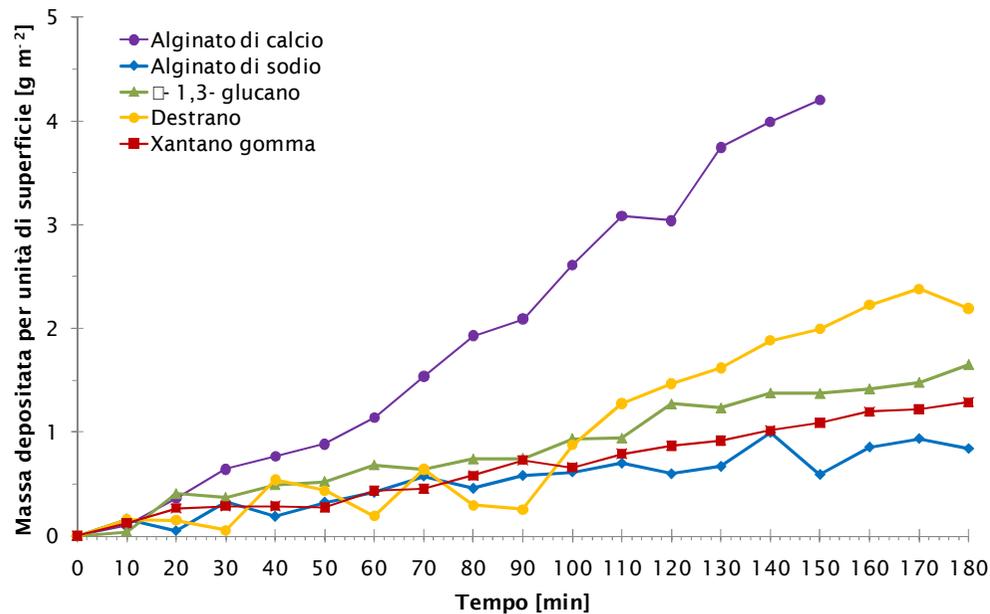
Filtrazione ortogonale

● Punti di prelievo campioni

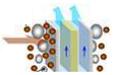
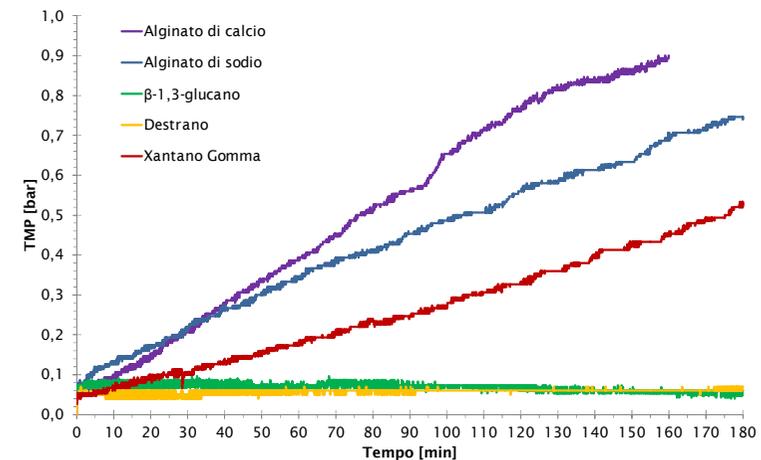
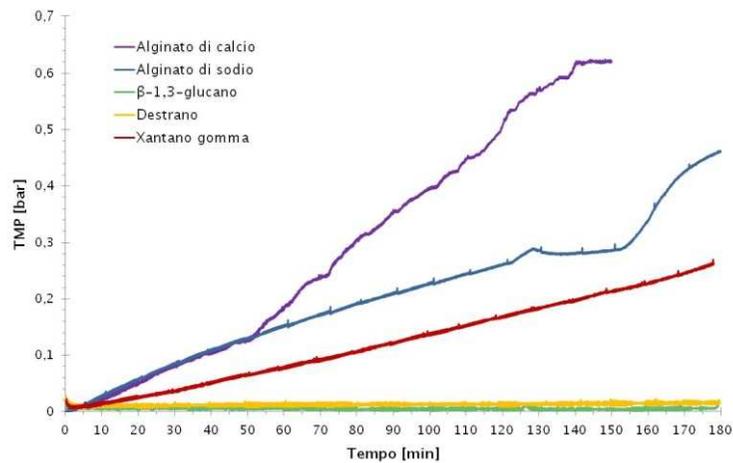
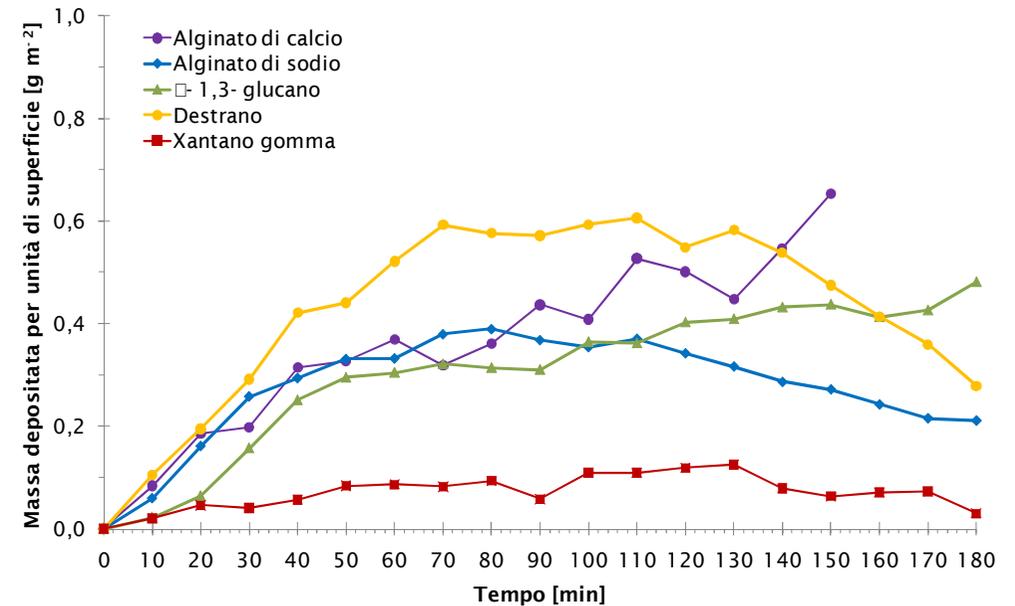


Stima della massa depositata sulla membrana

Filtrazione tangenziale

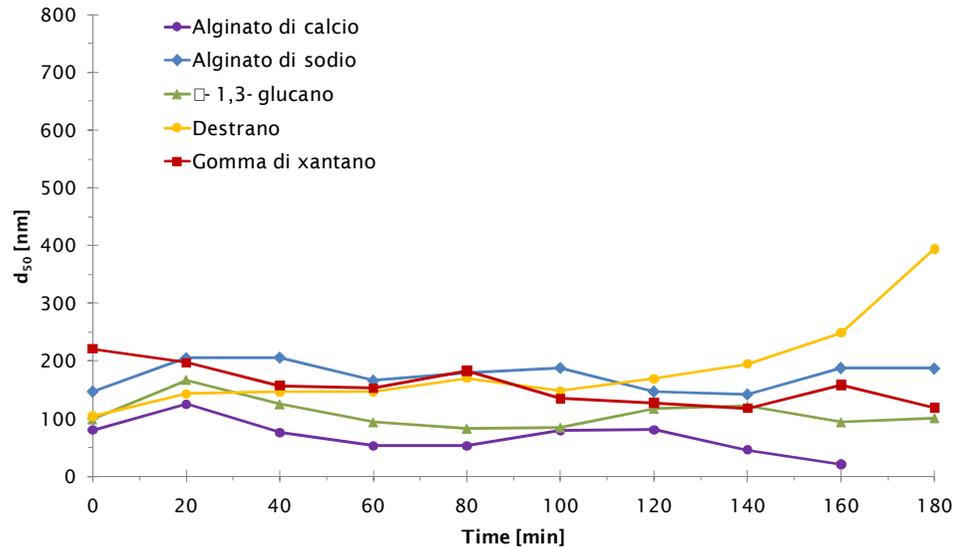


Filtrazione ortogonale

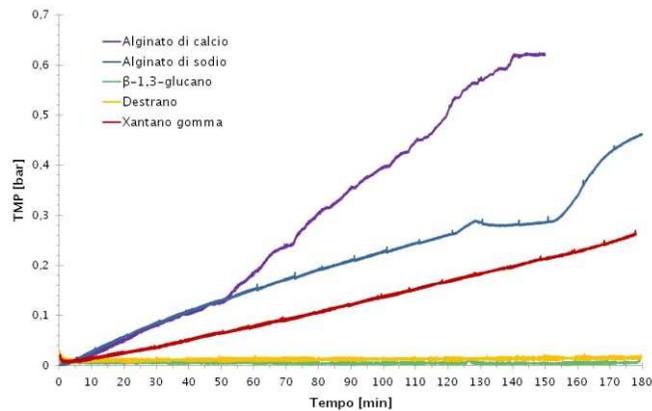
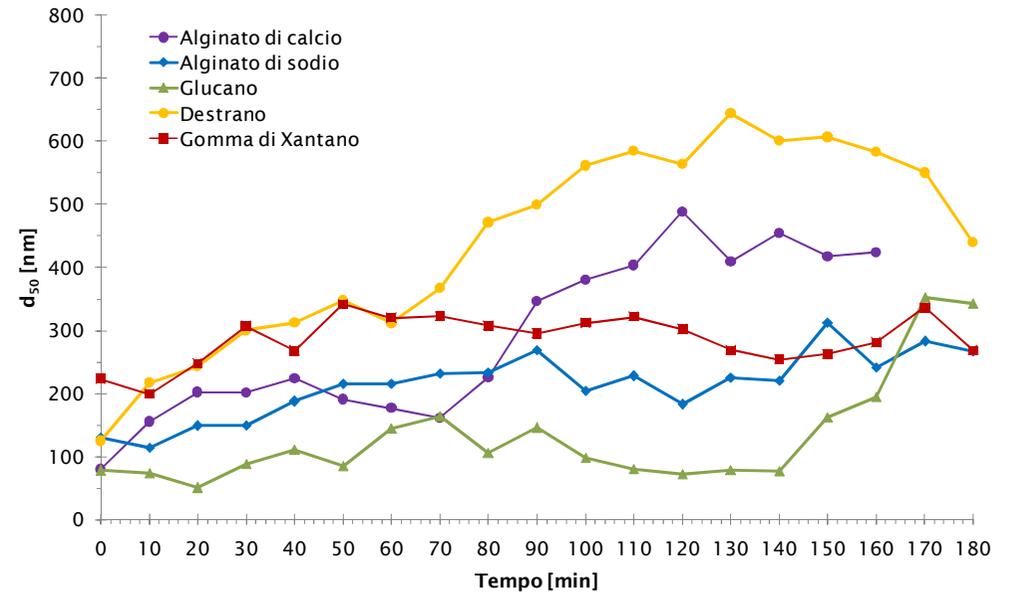


Analisi dimensione delle particelle

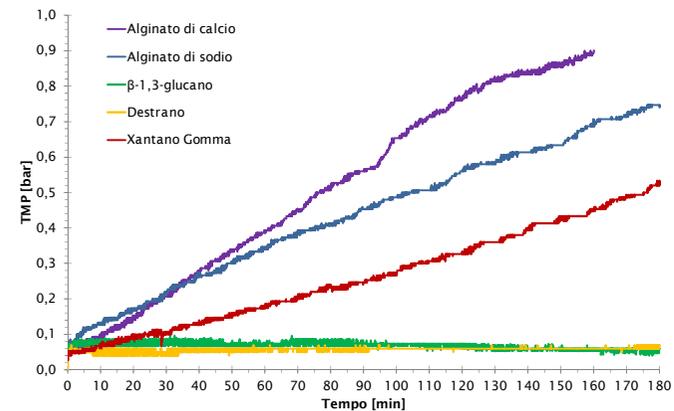
Filtrazione tangenziale



Filtrazione ortogonale

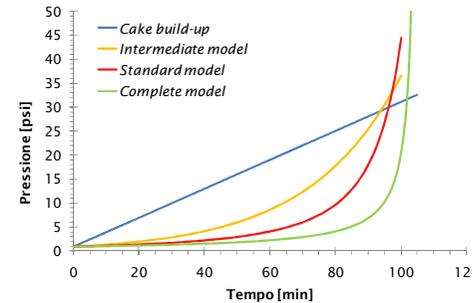
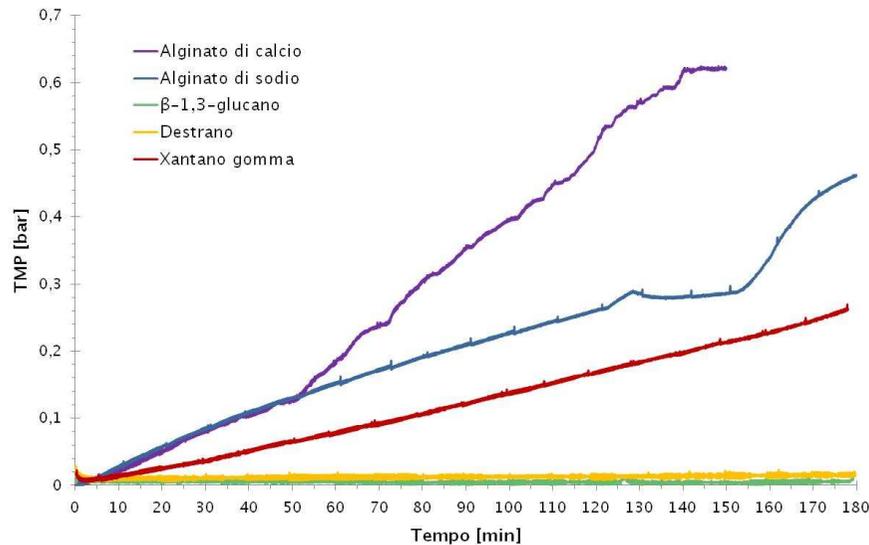


NanoSight LM20



Malvern Zetasizer

Filtrazione tangenziale: meccanismi di trasporto



Diffusione Browniana

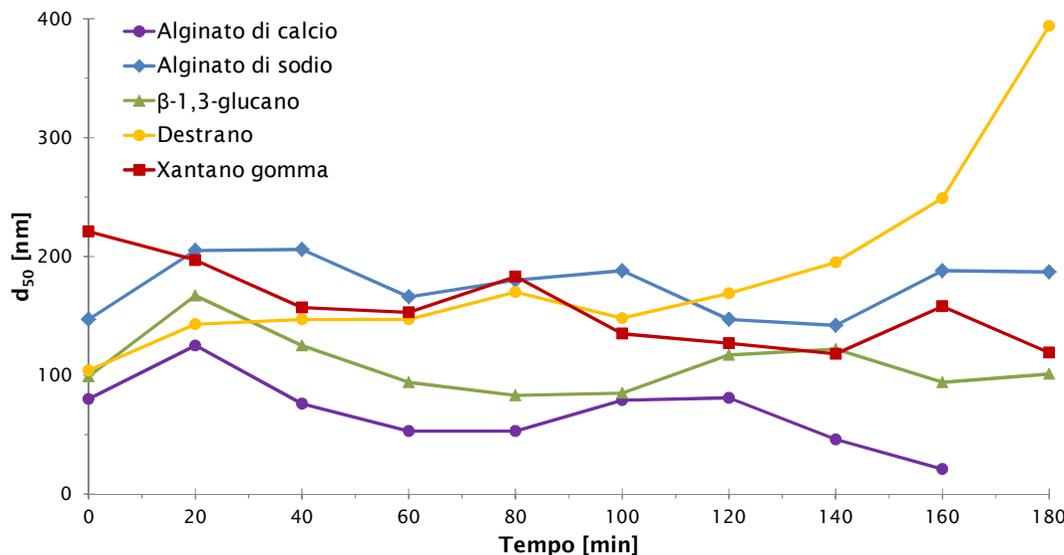
$$J = 2.91 \cdot 10^{-3} \ln\left(\frac{C_W}{C_b}\right) L^{-1/3} \gamma_0^{1/3} \alpha^{-2/3}$$

Diffusione indotta dalla sollecitazione tangenziale

$$J = 0.078 \ln\left(\frac{C_W}{C_b}\right) L^{-1/3} \gamma_0 \alpha^{4/3}$$

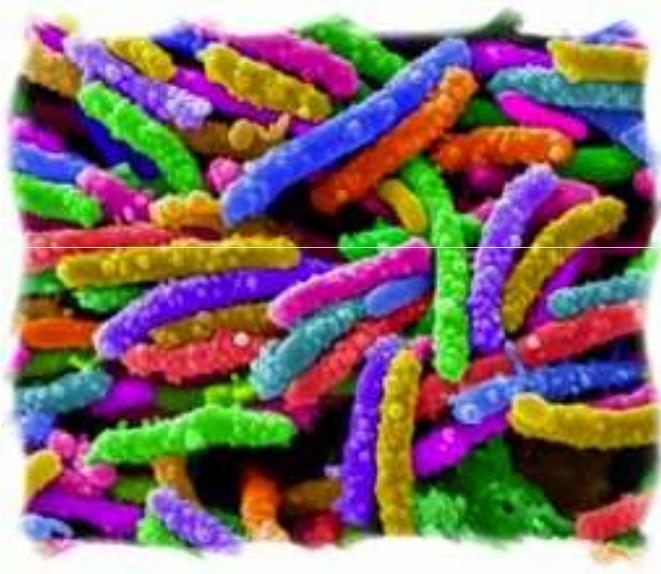
Inertial lift

$$J = 0.036 \left(\frac{\rho}{\eta}\right) \gamma_0^2 \alpha^3$$



in cui:

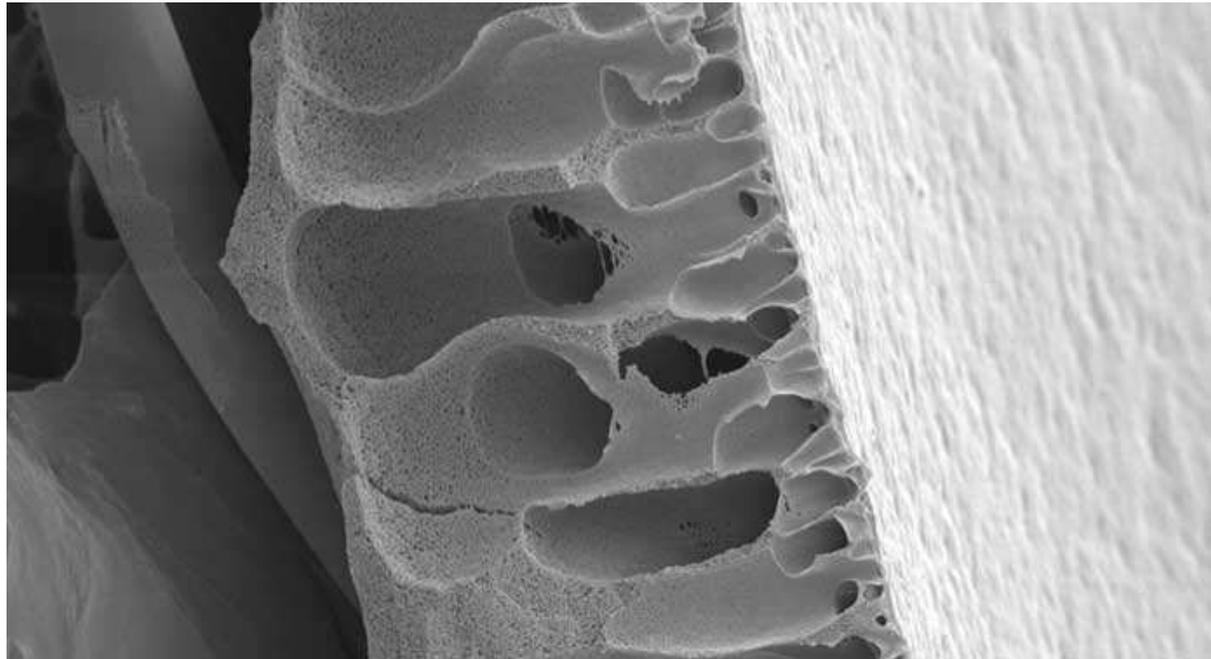
- C_W è la concentrazione della sospensione in corrispondenza della superficie della membrana
- C_b è la concentrazione della sospensione nel reattore
- a è il raggio medio delle particelle in sospensione [m]
- γ_0 è la sollecitazione tangenziale alla superficie della membrana
- r è la densità della sospensione
- h è la viscosità della sospensione



Conclusioni

Processi ad Ultrasuoni investigati al SEED

- Sono stati analizzati i meccanismi di fouling dominanti
- Sono state individuate relazioni tra il fouling delle membrane e le caratteristiche chimico-fisiche dei reflui
- È stata confrontata l'influenza della conformazione del sistema sulla formazione del fouling



Vincenzo Naddeo

Sanitary Environmental Engineering Division

Dipartimento di Ingegneria Civile

Università degli Studi di Salerno

www.seed.unisa.it

