



**DOTTORATO DI RICERCA IN INGEGNERIA CIVILE PER
L'AMBIENTE ED IL TERRITORIO**
IX Ciclo - Nuova Serie (2007-2010)
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CIVILE, UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI SALERNO

**COMBINAZIONE DI ULTRAFILTRAZIONE
A MEMBRANE, SONICAZIONE ED
ADSORBIMENTO: UN PROCESSO
INNOVATIVO PER IL TRATTAMENTO
DELLE ACQUE**

**COMBINATION OF MEMBRANE ULTRAFILTRATION,
SONICATION AND ADSORPTION: AN INNOVATIVE
PROCESS FOR WATER TREATMENT**

ING. MILENA LANDI

Relatore

PROF. ING. VINCENZO BELGIORNO

Coordinatore

PROF. ING. RODOLFO M. A. NAPOLI

Correlatore

PROF. ING. VINCENZO NADDEO

PROF. ING. MARK M. BENJAMIN

In copertina: Immagine della copertina di "Le Scienze" Ottobre 2008 n.482

COMBINAZIONE DI ULTRAFILTRAZIONE A MEMBRANE, SONICAZIONE ED ADSORBIMENTO: UN PROCESSO INNOVATIVO PER IL TRATTAMENTO DELLE ACQUE

Copyright © 2010 Università degli Studi di Salerno – via Ponte don Melillo, 1 – 84084 Fisciano (SA), Italy – web: www.unisa.it

Proprietà letteraria, tutti i diritti riservati. La struttura ed il contenuto del presente volume non possono essere riprodotti, neppure parzialmente, salvo espressa autorizzazione. Non ne è altresì consentita la memorizzazione su qualsiasi supporto (magnetico, magnetico-ottico, ottico, cartaceo, etc.).

Benché l'autore abbia curato con la massima attenzione la preparazione del presente volume, egli declina ogni responsabilità per possibili errori ed omissioni, nonché per eventuali danni dall'uso delle informazioni ivi contenute.

Finito di stampare: Ottobre 2010

INDICE GENERALE

INDICE GENERALE	i
indice delle figure.....	v
indice delle tabelle	xi
SOMMARIO	xv
ABSTRACT	xvii
RINGRAZIAMENTI	xix
About the author	xxi
1 Introduzione.....	1
1.1 Obiettivi	3
1.2 Struttura dell'elaborato di tesi	4
2 FILTRAZIONE A MEMBRANE PER IL TRATTAMENTO DELLE ACQUE	3
2.1 Principi del processo di filtrazione su membrane	5
2.1.1 Il flusso di permeato	6
2.1.2 Molecular Weight Cut Off (MWCO)	6
2.1.3 La pressione di transmembrana (TMP).....	7
2.1.4 Permeabilità.....	8
2.1.5 Spettro di filtrazione	9
2.2 Classificazione delle membrane	10
2.2.1 Materiali e proprietà	11
2.2.2 Configurazioni e funzionamento delle membrane	12
2.2.3 Forze motrici e resistenze del processo	15
2.3 Il fouling delle membrane.....	17
2.3.1 Fasi del fouling.....	17
2.3.2 Fouling particolato	19
2.3.3 Fouling biologico.....	19
2.3.4 Cause e meccanismi di fouling	20
2.3.5 Controllo del fouling.....	23
2.3.5.1 Strategie operative.....	25
2.3.5.2 Strategie di progettazione.....	26
2.4 Metodi di pulizia delle membrane	26
2.5 Membrane per la rimozione della NOM.....	27

2.5.1	Processo combinato di filtrazione a membrane e adsorbimento	29
2.5.2	Membrane e adsorbimento con HIOPs e HAOPs	31
3	ULTRASUONI PER L'ABBATTIMENTO DELLA SOSTANZA ORGANICA.....	35
3.1	La sonochimica	37
3.1.1	Effetti fisici.....	38
3.1.2	Effetti chimici	39
3.1.3	Effetti biologici.....	41
3.2	Sistemi ad ultrasuoni per il trattamento delle acque	41
3.3	Studi sulla degradazione dei composti organici con ultrasuoni.....	43
3.3.1	Dipendenza dalla frequenza.....	44
3.3.2	Dipendenza dalla temperatura.....	49
3.3.3	Dipendenza dal pH	50
3.4	Processi combinati ad ultrasuoni e adsorbimento per la rimozione di fenoli.....	52
4	PROCESSO COMBINATO A MEMBRANE ED ULTRASUONI	59
4.1	Configurazioni di sistema di filtrazione a membrane ed ultrasuoni.....	61
4.2	Meccanismi di pulizia ad ultrasuoni	63
4.3	Effetti della frequenza ultrasonica.....	65
4.4	Effetti dell'intensità ultrasonica	68
4.5	Erosione della membrana.....	70
5	MATERIALI E METODI.....	73
5.1	Materiali utilizzati.....	73
5.1.1	Prove con ultrasuoni e adsorbimento (US-A).....	73
5.1.2	Prove con ultrasuoni, adsorbimento e filtrazione a membrane sulle acque superficiali (US-A-ME_LW).....	74
5.1.3	Prove con ultrasuoni, adsorbimento e filtrazione a membrane sulle acque reflue (US-A-ME_WW)	76
5.2	Procedure sperimentali	77
5.2.1	Prove con ultrasuoni e adsorbimento (US-A).....	77
5.2.2	Prove con ultrasuoni, adsorbimento e filtrazione a membrane (US-A-ME).....	79
5.2.2.1	Prove con ultrasuoni, adsorbimento e filtrazione a membrane sulle acque superficiali (US-A-ME_LW)	81

5.2.2.2	Prove con ultrasuoni, adsorbimento e filtrazione a membrane sulle acque reflue (US-A-ME_WW).....	83
6	RISULTATI E DISCUSSIONE	85
6.1	Ultrasuoni per migliorare l'adsorbimento su carboni attivi	85
6.1.1	Rimozione del fenolo con ultrasuoni	85
6.1.2	Influenza degli ultrasuoni sul trattamento di adsorbimento con GAC	87
6.2	Ultrafiltrazione a membrane di acque superficiali combinata con ultrasuoni e adsorbimento	93
6.2.1	Ultrasuoni per la pulizia delle membrane	93
6.2.2	Influenza degli US sulla permeabilità della membrana	95
6.2.3	Variazione della TMP nei test US-A-ME	97
6.2.4	Abbattimento della NOM nei test US-A-ME	100
6.2.5	Confronto tra US intermittenti ed US continui	101
6.2.6	Indagini sull'erosione della membrana con foto SEM	102
6.3	Ultrafiltrazione a membrane di acque reflue combinata con ultrasuoni e adsorbimento	105
6.3.1	Ultrafiltrazione a membrane	106
6.3.2	Trattamento con US	108
6.3.3	Adsorbimento con HAOPs	109
6.3.4	Combinazione di sonicazione ed adsorbimento	111
6.3.5	Membrane ed ultrasuoni.....	112
6.3.6	Confronto tra i test di filtrazione ME, US-ME, A-ME e US-A-ME.....	116
6.3.6.1	Configurazioni dead-end.....	116
6.3.6.2	Configurazioni cross-flow.....	118
6.3.7	Considerazioni sulla presenza di effetti sinergici	123
7	CONCLUSIONI.....	125
	Bibliografia	129

INDICE DELLE FIGURE

Figura 1.1 Il processo US-A-ME come combinazione dei tre processi di trattamento: filtrazione a membrane (ME), ultrasuoni (US) e adsorbimento (A)	2
Figura 1.2 Schematizzazione dei singoli processi studiati e delle differenti combinazioni degli stessi.....	4
Figura 2.1 Crescita del mercato della filtrazione a membrane negli USA tra il 2004 ed il 2010 (adattata da uno studio a cura di Water World®, 2010)	3
Figura 2.2 Riduzione dei costi di sostituzione delle membrane per m ² (adattata da Khan, 2008)	4
Figura 2.3 Schema di un processo di filtrazione su membrana	5
Figura 2.4 Andamento del flusso di permeato in funzione dell'aumento della pressione di transmembrana (Stephenson, 2000)	8
Figura 2.5 Classificazione delle membrane in base al grado di selettività delle sostanze rimosse	9
Figura 2.6 Principali tipologie di moduli a membrane per la filtrazione di acqua	13
Figura 2.7 Configurazioni di flusso (a) dead-end e (b) cross-flow	14
Figura 2.8 Panoramica dei differenti tipi di resistenza per il trasporto di massa attraverso la membrana (Mulder, 1995)	16
Figura 2.9 Flusso di filtrazione in funzione del tempo: distinzione tra concentrazione per polarizzazione e fouling (Mulder, 1995)	16
Figura 2.10 Meccanismi di fouling: (a) complete blocking, (b) standard blocking, (c) Intermediate blocking, (d) cake filtration (Wilf, 2010) ..	22
Figura 2.11 Variazione delle TMP in un processo di filtrazione a membrana interrotto da backflush e da un ciclo di lavaggio (Judd, 2006)	24
Figura 2.12 La diminuzione del flusso di permeato in funzione del permeato per flusso non trattato o trattato con alluminio (Carroll et al., 2000)	28
Figura 2.13 Variazioni del flusso di permeato al variare della concentrazione di PAC (Tomaszewska et al., 2002)	29
Figura 2.14 Resistenza R _f per vari campioni trattati (adattata da Li et al., 2004)	31

Figura 2.15 Rimozione del DOC (a) e dell'UV ₂₅₄ (b) con HAOPs, HIOPs, PAC, and SiO ₂ (Minusil) in reattori batch (Kim et al., 2008).	32
Figura 2.16 Aumento delle TMP durante la filtrazione a membrane di soluzioni contenenti acque superficiali e di differenti adsorbenti a concentrazioni di 200mg/L.....	33
Figura 2.17 La rappresentazione schematica dell'andamento delle TMP attraverso lo strato di HAOPs e la membrana (Kim et al., 2010).....	33
Figura 3.1 Collasso di una bolla di cavitazione in un liquido sottoposto a sonicazione (adattata da Naddeo et al., 2010c).....	38
Figura 3.2 Schematizzazione delle zone di reazione in un liquido sottoposto a cavitazione ultrasonica (adattata da Naddeo et al., 2010c)	40
Figura 3.3 Tipologie di apparecchiature impiegate per la sonicazione di soluzioni liquide (adattata da Naddeo et al., 2010c).....	42
Figura 3.4 Schematizzazione dell'irraggiamento ultrasonico per basse (a) ed alte (b) frequenze ultrasoniche in una soluzione liquida.....	49
Figura 3.5 Adsorbimento su carboni attivi di TCP a differenti concentrazioni (Hameed et al., 2008).....	53
Figura 3.6 Isotherme di adsorbimento di Freunlich linearizzate per adsorbimento di fenolo su due differenti tipologie di carboni attivi (Alam et al., 2007).....	54
Figura 3.7 Quantità di fenolo desorbita da carbone attivo con ultrasuoni (curva superiore) (40 kHz e 120W) e senza ultrasuoni (curva inferiore)(Rege et al., 1998).....	55
Figura 3.8 Adsorbimento del p-CP con e senza ultrasuoni (20 kHz) a differenti potenze (Hamdaoui et al., 2003).....	56
Figura 3.9 Adsorbimento del p-CP con e senza ultrasuoni (1660 MHz) a differenti potenze (Hamdaoui et al., 2009).....	57
Figura 4.1 Schematizzazione delle due applicazioni degli ultrasuoni alla filtrazione a membrane. a) Ultrasuoni per il miglioramento della permeabilità; b) Ultrasuoni per il miglioramento della pulizia (Kobayashi et al., 2003).....	60
Figura 4.2 Schematizzazione del sistema impiegato con bagno ultrasonico da Kobayashi et al. (2003).....	61
Figura 4.3 Schematizzazione del sistema di filtrazione a membrane con l'impiego combinato di sonda ultrasonica adottato da Chen et al. (2006).....	62

Figura 4.4 Schematizzazione del sistema ad ultrasuoni con bagno e sonda ultrasoniche impiegato da Li et al. (2002).....	62
Figura 4.5 Possibili meccanismi per il distacco/la rimozione osservati con pulizia ad ultrasuoni (Lamminen et al., 2004)	64
Figura 4.6 Andamento del volume filtrato di soluzione con membrane in PSf a 60kPa per varie frequenze ultrasoniche (Kobayashi et al., 2003)	65
Figura 4.7 Rapporto del flusso (J) ottenuto con differenti frequenze ultrasoniche col flusso a membrana pulita (J_0) per tempi di trattamento di 5 s. Riquadro: Rapporto del flusso (J) alla frequenza di 620 kHz col flusso a membrana pulita (J_0) (Lamminen et al., 2004) ..	66
Figura 4.8 Flusso come funzione del tempo di filtrazione. Gli ultrasuoni sono irradiati a differenti frequenze durante la pausa dalla filtrazione (Kyllonen et al., 2006)	67
Figura 4.9 Andamento del flusso di permeato in funzione di TMP per differenti trattamenti con US (Muthukumaran et al., 2007)	67
Figura 4.10 Effetto della TMP sul flusso a differenti frequenze ultrasoniche (Cai et al., 2010)	68
Figura 4.11 Influenza di differenti potenze ultrasoniche sul flusso di permeato (Li et al., 2007)	69
Figura 4.12 Superfici della membrana in nylon pulita (a), con il fouling (b) e dopo trattamento combinato di forwardflushing ed ultrasuoni (c) (modificata da Li et al., 2002)	71
Figura 4.13 Rottura della membrana in alluminio quando era posizionata nella zona di cavitazione (Li et al., 2002)	72
Figura 5.1 Membrana in polisulfone alloggiata in tubo di vetro.....	74
Figura 5.2 Distribuzione volumetrica delle particelle di HAOPs (Cai et al., 2008)	75
Figura 5.3 Andamento della densità di energia ultrasonica nel tempo con bagno ad ultrasuoni TI-H-10 MF2.....	76
Figura 5.4 Schematizzazione del funzionamento dei test combinati US-A (modificata da Landi et al., 2010).....	78
Figura 5.5 Set-up dell'impiantino utilizzato per le prove US-A-ME	79
Figura 5.6 Schematizzazione dell'impiantino di laboratorio in configurazione cross-flow.....	80
Figura 5.7 Schematizzazione dell'impiantino di laboratorio in configurazione dead-end.....	80
Figura 5.8 Scanning electron microscope (JEOL 7000) - fasi della procedura.....	82

Figura 6.1 Abbattimento del fenolo ($C_0=100\text{mg/L}$) in soluzione sintetica per differenti densità ultrasoniche testate (Frequenza 35 kHz)	85
Figura 6.2 Rimozione del TOC [%] in funzione della densità ultrasonica [W/mL] per 1 e 2 h di trattamento con US di soluzioni di 100 mg/L di fenolo	86
Figura 6.3 Rimozione del TOC [%] nel tempo [h] per trattamento con US (1.06 W/mL) di soluzioni di 100mg/L di fenolo	87
Figura 6.4 Spettro di assorbanza della soluzione acquosa di fenolo per adsorbimento con GAC e con GAC+US a differenti tempi di trattamento (concentrazione iniziale di fenolo 100mg/L; GAC 1g/L; densità US 1.06 W/mL)	88
Figura 6.5 Cinetiche di adsorbimento del fenolo in soluzione acquosa e in acque reflue (WW) con (GAC+US) e senza US (1.06 W/mL) (concentrazione iniziale di fenolo 100mg/L in entrambe le soluzioni)	89
Figura 6.6 Schematizzazione delle tre fasi del processo di adsorbimento	90
Figura 6.7 Rimozione del COD in funzione del tempo con adsorbimento con GAC (sopra) e con GAC+US (sotto) di acque reflue contaminate con fenolo (concentrazione iniziale di fenolo 100mg/L; GAC 1g/L; densità ultrasonica 1.06 W/mL)	91
Figura 6.8 Rimozione del TOC in soluzione acquosa con trattamenti separati di sonicazione (US) e di adsorbimento (GAC) e con trattamento combinato (concentrazione di fenolo iniziale 100 mg/L; GAC 1 g/L; densità ultrasonica 1.06 W/mL)	92
Figura 6.9 Filtrazione dead-end con e senza US (flusso di permeato 150 L/(m ² h); frequenza US 45 kHz) - Nota: test effettuati senza il controllo della temperatura.....	94
Figura 6.10 TMP in funzione del volume specifico filtrato nel trattamento dead-end ME+US (flusso di permeato 150 L/(m ² h); frequenza US 45 kHz) - Nota: test effettuati senza il controllo della temperatura	95
Figura 6.11 Variazione della TMP con flusso di permeato di 150 L/(m ² h) di acqua distillata su membrana pulita (configurazione dead-end)	96
Figura 6.12 TMP in funzione del volume specifico filtrato nel trattamento dead-end per le prove ME, US-ME, A-ME e US-A-ME (flusso di permeato 150 L/(m ² h); frequenza US 45 kHz; HAOPs 4g/mL)	98

Figura 6.13 TMP in funzione del volume specifico filtrato nel trattamento cross-flow per le prove ME, US-ME, A-ME e US-A-ME (flusso di permeato 150 L/(m ² h); frequenza US 45 kHz; HAOPs 4g/mL)	99
Figura 6.14 TMP in funzione del volume specifico filtrato nel trattamento cross-flow per le prove ME e US-A-ME con lunga durata (flusso di permeato 150 L/(m ² h); frequenza US 45 kHz; HAOPs 4g/mL)	100
Figura 6.15 Percentuali di rimozione UV ₂₅₄ durante i test di filtrazione cross-flow (flusso di permeato 150 L/(m ² h); frequenza US 45 kHz; HAOPs 4 g/mL).....	101
Figura 6.16 TMP in funzione del volume specifico filtrato nel trattamento cross-flow per le prove US-A-ME con US intermittenti o con US continui (flusso di permeato 150 L/(m ² h); frequenza US 45 kHz; HAOPs 4g/mL)	102
Figura 6.17 Immagini SEM della membrana nuova per diverse magnificazioni indicate sotto ciascuna immagine.....	103
Figura 6.18 Immagini SEM della superficie esterna della membrana dopo 1h di filtrazione (flusso di permeato 150 L/(m ² h); magnificazioni di 2000X e 10000X-riquadro a destra).....	104
Figura 6.19 Immagini SEM della superficie esterna della membrana per prove cross flow US-A-ME a t ₀ =0, t ₁ =1 h, t ₂ =4 h e t ₃ =24 h (Magnificazione 2000X; Flusso di permeato 150 L/(m ² h); US 45 kHz)	105
Figura 6.20 Andamento delle TMP in prove di filtrazione al variare del flusso di permeato (50, 75 e 100 L/(m ² h))	106
Figura 6.21 Abbattimento della NOM in prove di filtrazione al variare del flusso di permeato (50, 75 e 100 L/(m ² h)).....	107
Figura 6.22 Abbattimento della NOM in prove di sonicazione su refluo a frequenze di 35 e 130 kHz.....	108
Figura 6.23 Abbattimento della torbidità in prove di sonicazione su refluo a frequenze di 35 e 130 kHz	109
Figura 6.24 Prove di adsorbimento a diversi volume di HAOPs.....	110
Figura 6.25 Isotherma di Freundlich per adsorbimento con HAOPs (volume trattato 750mL)	111
Figura 6.26 Abbattimento della NOM in funzione del tempo nelle prove US, A ed US-A (volume 750 mL; HAOPs 0,20 mL; US 35 kHz)	111

Figura 6.27 Andamento delle TMP in prove di filtrazione ME e US-ME al variare della frequenza ultrasonica (35 o 130 kHz; flusso di permeato 75 L/(m ² h))	112
Figura 6.28 Andamento delle TMP in prove di filtrazione ME e US-ME al variare della frequenza ultrasonica (35 o 130 kHz; flusso di permeato 75 L/(m ² h))	113
Figura 6.29 Andamento delle TMP in prove di filtrazione ME e US-ME al variare del flusso di permeato (75 - 100 L/(m ² h); frequenza ultrasonica 35 kHz)	114
Figura 6.30 Andamento delle TMP in prove di filtrazione dead-end ME, US-ME, A-ME e US-A-ME (condizione A)	116
Figura 6.31 Andamento delle TMP in prove di filtrazione dead-end ME, US-ME, A-ME e US-A-ME (condizione B)	117
Figura 6.32 Abbattimento della NOM dopo 1h per le prove di filtrazione dead-end ME, US-ME, A-ME e US-A-ME (condizione B)	118
Figura 6.33 Andamento delle TMP in prove di filtrazione cross-flow ME, US-ME, A-ME e US-A-ME (condizione A)	119
Figura 6.34 Andamento delle TMP in prove di filtrazione cross-flow ME, US-ME e US-A-ME (condizione B)	120
Figura 6.35 Abbattimento della NOM dopo 1h per le prove di filtrazione cross-flow ME, US-ME, A-ME e US-A-ME (condizione A)	121
Figura 6.36 Abbattimento della NOM dopo 1h per le prove di filtrazione cross-flow ME, US-ME, A-ME e US-A-ME (condizione B)	122
Figura 6.37 Abbattimento della torbidità in prove US, US-ME, US-A-ME su refluo a frequenze di 35 kHz	122
Figura 6.38 Abbattimento della NOM per i test US, A ed US-A e per le prove di filtrazione cross-flow ME, US-ME, A-ME e US-A-ME (condizione B)	123

INDICE DELLE TABELLE

Tabella 2.1 Costituenti presenti nelle acque reflue che possono dal luogo a fouling (Metcalf & Eddy, 2006)	20
Tabella 3.1 Stato di sviluppo dei processi ad ultrasuoni applicati in campo ambientale	36
Tabella 3.2 Degradazione sonochimica del fenolo	45
Tabella 3.3 Degradazione sonochimica di composti fenolici	48
Tabella 5.1 Valori medi dei parametri caratteristici delle acque reflue	77
Tabella 5.2 Valori della velocità di cross-flow in riferimento ai diversi flussi di permeato adottati	81
Tabella 5.3 Valori della concentrazione di HAOPs in riferimento al volume specifico filtrato	81
Tabella 6.1 Valori delle differenze di volumi specifici filtrati tra prove ME e prove US-ME al variare del flusso di permeato e al variare della frequenza ultrasonica	115

A Syria

SOMMARIO

Nell'ultimo decennio, l'introduzione di limiti normativi più restrittivi per lo scarico di acque reflue (D. Lgs 152/06) e l'emanazione di norme mirate al riutilizzo dei reflui depurati (D. Lgs 185/03) hanno posto l'esigenza di realizzare interventi di up-grade degli impianti di depurazione esistenti, questi ultimi spesso caratterizzati dall'assenza di trattamenti terziari.

Tra i vari trattamenti avanzati delle acque reflue, la filtrazione a membrana sta riscontrando sempre più largo impiego poiché garantisce elevati rendimenti di depurazione a fronte di piccole superfici d'ingombro. Il principale svantaggio di questo processo è la formazione del fouling (o "sporciamento" della membrana). Questo fenomeno, generato dall'accumulo di particelle e di microrganismi all'interfaccia solido-liquido, provoca una perdita di funzionalità del sistema.

Numerosi studi sperimentali mirano alla ricerca di un metodo che possa garantire una riduzione sostanziale della formazione del fouling sia agendo sulla rimozione della principale causa, ovvero la sostanza organica (NOM), sia impiegando processi di pulizia in grado di disgregare il *cake layer* che si forma sulla superficie della membrana.

Lo studio sperimentale di seguito descritto ha come obiettivo principale l'implementazione di un processo innovativo combinato che consenta di contrastare e ridurre il problema del fouling sulle membrane e di migliorare i rendimenti di depurazione consentendo un possibile riutilizzo del refluo depurato, per scopi irrigui o industriali.

Il trattamento utilizzato combina il processo fisico, qual è quello di filtrazione a membrane, con trattamenti di natura chimico-fisica quali la sonicazione e l'adsorbimento.

Il processo combinato (US-A-ME[®]) con l'impiego di ultrasuoni (US), adsorbimento (A) e filtrazione su membrane (ME) è stato ideato per garantire un'efficace pulizia delle membrane, una significativa rimozione della NOM ed una più lenta saturazione del materiale adsorbente. Questo lavoro, che ha portato al deposito di un brevetto industriale italiano, è ad oggi il primo studio sperimentale che mostra gli effetti sinergici dei tre processi.

Sulla base di uno studio approfondito dei dati di letteratura delle principali ricerche ed applicazioni relative ai singoli processi ed all'accoppiamento combinato degli stessi sono stati scelti i parametri operativi del processo.

L'attività sperimentale è stata suddivisa in tre parti: lo studio del processo ad ultrasuoni isolato ed in combinazione con l'adsorbimento su carboni attivi, per la rimozione della sostanza organica; l'implementazione del processo US-A-ME[®] sul trattamento di acque superficiali; l'analisi del medesimo processo sul trattamento delle acque reflue.

La prima e l'ultima parte della sperimentazione sono state realizzate presso il Laboratorio di Ingegneria Sanitaria (SEED - Sanitary Environmental Engineering Division) dell'Università degli Studi di Salerno. La seconda, invece, presso i Laboratori del Dipartimento di Ingegneria Civile ed Ambientale dell'Università di Washington a Seattle (WA, USA). La stretta collaborazione con l'Università di Washington ha permesso l'acquisizione dell'esperienza decennale del gruppo di lavoro guidato dal prof. Mark M. Benjamin, sia sui sistemi di filtrazione a membrane che sui processi di adsorbimento, realizzati in particolare con l'impiego di un innovativo materiale adsorbente a base di alluminio (HAOPs).

Nelle prove sperimentali di filtrazione, eseguite sia in configurazione dead-end che cross-flow, sono state utilizzate membrane di ultrafiltrazione. Gli ultrasuoni sono stati generati con un bagno ultrasonico con frequenza variabile (35-45-130 kHz) ed una potenza nominale massima di 800W. Come materiale adsorbente è stata utilizzato l'HAOPs. In tutte le prove sono state misurate la pressione di transmembrana (TMP), come parametro indicatore della formazione di fouling e la NOM, in modo da poterne stabilire i rendimenti di rimozione.

I risultati hanno evidenziato che, per entrambe le tipologie di acque trattate, il processo combinato US-A-ME risulta molto più efficace rispetto ai singoli processi, sviluppando effetti sinergici sia in termini di incremento più lento delle TMP che di riduzione della NOM.

In conclusione, il trattamento combinato US-A-ME si presenta come una valida alternativa ai convenzionali processi di affinamento delle acque reflue.

ABSTRACT

Water and wastewater reclamation and reuse have expanded so rapidly in recent years that international and regional standards have evolved in different parts of the world. The most common strategies for water reuse is the upgrade of the existing wastewater treatment plants (WWTPs), often missing of tertiary treatments.

Among the advanced wastewater treatments, the use of membrane filtration is increasing in the recent years because of higher efficiency of treatment compared to the small footprint. The main disadvantage of this process is the fouling formation. This phenomenon, generated by the accumulation of particles and microorganisms at the solid-liquid surface, creates a loss of functionality of the system. The aim of several experimental studies is to seek a method that can ensure a substantial reduction in the fouling formation, either acting on removing the main cause of fouling, the natural organic matter (NOM), or by use of cleaning processes that can break down the cake layer which is formed on the membrane surface.

The hypothesis of this work is to combine a physical process, the membrane filtration, with physical-chemical treatments such as adsorption and sonication.

The combined process (US-A-ME) with the use of ultrasound (US), absorption (A) and membrane filtration (ME) has been designed to ensure a deep cleaning of the membrane, a significant NOM removal and a slower saturation of the adsorbent material. Nowadays this work, which led to an Italian industrial patent, is the first experimental study showing the synergistic effects of these three processes.

The main objective of the study is the implementation of an innovative process that can block and eliminate the fouling problem and improve the purification efficiency by allowing a possible reuse of wastewater for industrial or irrigation purposes.

This study begins with a careful and structured literature review of the major researches and applications for each process and the coupling of the processes.

The experimental work is divided in three parts: the study of pure sonication and in combination with adsorption on activated carbon for NOM removal; the US-A-ME process implementation for water surface treatment; and the analysis of the same process for wastewater treatment. The first and last part of the experiment were carried out at the Sanitary Engineering Laboratory (SEED - Environmental Sanitary Engineering Division), at the University of Salerno. The second one at the Laboratory of the Civil and Environmental Engineering Department at the University of Washington in Seattle (USA). The collaboration with the University of Washington has allowed the acquisition of an over ten years experience of the working group headed by prof. Mark M. Benjamin. His research deals with membrane filtration systems and adsorption process, achieved in particular through the innovative use of an adsorbent material based on aluminum (HAOPs).

In the filtration tests, performed both in dead-end and in cross-flow configuration, ultrafiltration membranes were used. Ultrasound waves were generated with an ultrasonic bath with variable frequency (35-45-130 kHz) and a power of 800W. HAOPs was used as the adsorbent material. Transmembrane pressure (TMP), as an indicator of the formation of fouling, and NOM were measured in all tests in order to determine the process efficiency.

The results showed that for both types of treated water, the US-A-ME process is much more effective than the single processes, developing synergies in terms of slower increase of TMP and reduction of NOM.

In conclusion, the US-A-ME process is presented as an alternative to conventional advanced wastewater treatments.

RINGRAZIAMENTI

Sono molte le persone che sento di voler ringraziare a conclusione di questo percorso formativo.

Grazie a mio padre e a mia madre per avermi sempre sostenuto ed incoraggiato. Grazie a Luisa, Raffaele ed Annachiara per essermi stati sempre vicino.

Desidero ringraziare il mio tutor, prof Vincenzo Belgiorno, per avermi fatto conoscere ed amare la materia ambientale. Grazie al mio cotutor, ing. Vincenzo Naddeo, per avermi offerto l'aiuto indispensabile durante questi anni.

Esprimo sincera riconoscenza al prof. Mark M. Benjamin e a Zhenxiao per il supporto durante la mia permanenza all'Università di Washington e ad Haizhou e Christa per aver riempito di sorrisi le mie giornate. Grazie a Matteo, Amedeo e Marina i miei super-amici per sempre!

Grazie di cuore a tutti quelli coi quali ho condiviso i miei giorni al SEED e non solo: Stefano, Paolo, Alessandra, Lara, Giusy e Anna. Grazie al valido contributo di Roberta. Grazie a Mariangela, amica con la quale ho iniziato e concluso questo percorso e senza la quale sarebbe stato tutto più difficile.

Grazie a Daniele mia croce e delizia.

ABOUT THE AUTHOR

Milena Landi ha conseguito la laurea in Ingegneria per l'Ambiente ed il Territorio nel 2007 discutendo una tesi dal titolo "Disinfezione delle acque reflue: processo combinato ad ultrasuoni ed ultravioletti". Nello stesso anno, è stata ammessa al Corso di Dottorato di Ricerca in Ingegneria Civile per l'Ambiente ed il Territorio presso l'Università degli studi di Salerno. La sua attività di dottorato è stata incentrata sullo studio della rimozione del fouling dalle membrane per l'ultrafiltrazione in combinazione con processi ad ultrasuoni e adsorbimento. È titolare di un brevetto industriale relativo al processo studiato. Ha lavorato, come ricercatore ospite, presso l'Università di Washington a Seattle (USA) durante il primo semestre dell'anno accademico 2009/2010. È autrice e coautrice di diverse pubblicazioni scientifiche, relative al trattamento delle acque ed alla valutazione di impatto ambientale, pubblicate su riviste ed atti di convegni nazionali ed internazionali e capitoli di libri. Attualmente collabora attivamente alle iniziative promosse dal SEED (Sanitary Environmental Engineering Division).

Milena Landi got her Master Degree in Environmental Engineering in 2007, discussing a thesis entitled "Wastewater disinfection: ultrasound and ultraviolet combined process". In the same year, she was admitted to the PhD course at the Department of Civil Engineering of University of Salerno (Italy). Her doctoral activity has been focused on the studies of membrane fouling reduction by combination of membrane filtration with ultrasound and adsorption processes. She has a patent pending on this process. She worked as visiting researcher at University of Washington during the first semester of academic year 2009/2010. Her research interests also include the environmental impact assessment and the environmental monitoring. She is author and co-author of several papers published in national and international journals, congress proceedings and book chapters. Currently, she is involved in initiatives promoted by SEED (Sanitary Environmental Engineering Division).

1 INTRODUZIONE

Il riutilizzo dell'acqua è diventato una necessità a causa della crescita della domanda e della scarsità di risorse idriche. L'acqua per essere riutilizzata deve essere sottoposta a trattamenti di depurazione avanzati in grado di adattarne la qualità all'utilizzo richiesto, irriguo, industriale o civile.

La normativa (Direttiva Europea 91/271/CEE, D.Lgs. 185/03) stabilisce i requisiti minimi di qualità relativi a diversi parametri microbiologici e chimico-fisici. Nel rispetto della legislazione vigente è necessario in ogni caso effettuare un trattamento che sia in grado di rimuovere i solidi in sospensione, ridurre la torbidità ed eliminare le sostanze pericolose per la salute e per l'ambiente.

Il processo studiato e descritto in questo lavoro è denominato US-A-ME® (Ultrasuond-Adsorption-Membrane - Brevetto n.SA2010A000028) e si propone di incrementare i rendimenti di trattamento nelle soluzioni liquide, riducendo la formazione di fouling sulla superficie delle membrane e garantendo un possibile riutilizzo delle acque trattate.

In particolare, il processo consiste in un trattamento di filtrazione a membrane combinato con adsorbimento e sonicazione.

Per comprendere i meccanismi che regolano la combinazione di tutti e tre i processi non si può prescindere dall'analisi delle singole combinazioni. Questo studio, infatti, parte dalla ricerca dei parametri ottimali di funzionamento dei singoli processi e si pone come risultato quello dell'implementazione del processo combinato US-A-ME (Figura 1.1).

La filtrazione a membrane è un processo atto a rimuovere i solidi presenti in forma disciolta e colloidale nelle soluzioni liquide filtrate. Il limite operativo riscontrato è legato alla formazione del fouling, generato sia dalla presenza di sostanza organica che dalle particelle che ostruiscono i pori della membrana stessa. La filtrazione a membrana è stata ampiamente studiata e ad oggi rappresenta un sistema ormai noto, diffuso ed applicato, anche se la ricerca in questo settore continua a destare grande interesse.

Il trattamento US-A-ME® ha come scopo quello di raggiungere elevati rendimenti di rimozione della sostanza organica grazie all'impiego di

processi di adsorbimento ed ossidazione avanzata ad ultrasuoni. Questo processo si rivela quindi come un passo fondamentale per la risoluzione dei principali problemi legati alla filtrazione su membrane.

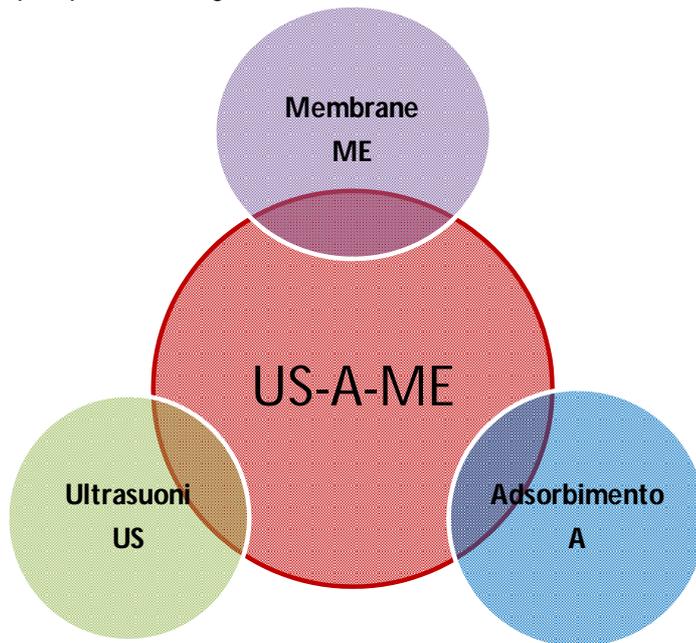


Figura 1.1 Il processo US-A-ME come combinazione dei tre processi di trattamento: filtrazione a membrane (ME), ultrasuoni (US) e adsorbimento (A)

L'adsorbimento è un processo chimico fisico che comporta l'accumulo di specie chimiche inizialmente presenti in soluzione su di un'opportuna interfaccia. In questo modo si ha un trasferimento di massa, in quanto uno o più costituenti presenti in fase liquida vengono trasferiti alla fase solida. La sostanza rimossa dalla fase liquida e raccolta sull'interfaccia prende il nome di adsorbato, mentre il solido sul quale avviene l'accumulo si definisce adsorbente.

L'utilizzo di membrane in combinazione con l'adsorbimento è stato oggetto di ricerca a partire dagli anni '90 e ad oggi restano numerosi gli studi riguardanti la combinazione con le più svariate tipologie di materiali adsorbenti.

Il processo di sonicazione produce fenomeni di cavitazione nelle soluzioni acquose. La cavitazione è la formazione, lo sviluppo e il collasso di cavità all'interno di un liquido. Il violento collasso di dette bolle di cavitazione genera onde d'urto che formano radicali liberi molto reattivi che comportano l'ossidazione della sostanza organica. Tali

processi sono legati ai tempi di contatto, alla potenza irradiata ed alle caratteristiche del reattore utilizzato e del liquido trattato.

Sebbene gli ultrasuoni siano applicati in diversi campi tecnici sin dalla prima metà del ventesimo secolo, l'applicazione degli ultrasuoni al trattamento delle acque ed i vantaggi connessi al potere ossidante generato dalla cavitazione ultrasonica, sono stati oggetto di ricerca nell'ultimo ventennio. Da alcune ricerche è stato anche evidenziato come l'impiego di ultrasuoni riesca anche a migliorare il processo di adsorbimento, aumentando il trasferimento di massa vicino alla superficie adsorbente e all'interno dei pori.

Inoltre, gli ultrasuoni sono utilizzati in applicazioni a scala industriale che sfruttano soprattutto l'effetto pulente generato dalla cavitazione. Da questa considerazione sono partiti, in anni recenti, i primi studi di utilizzo combinato di ultrasuoni con il sistema di filtrazione su membrane. I risultati delle ricerche hanno evidenziato la buona capacità degli ultrasuoni di ridurre la formazione del fouling. Questo dipende sia da fenomeni puramente fisici legati al collasso delle bolle di cavitazione sia all'abbattimento della sostanza organica generato dal forte potere ossidante dei radicali che si sviluppano a seguito dei collassi.

Ad oggi, questo si classifica come il primo studio sperimentale che mostra l'effetto combinato dei tre processi.

1.1 OBIETTIVI

L'obiettivo principale del lavoro è l'implementazione di un processo innovativo combinato che consenta di contrastare ed eliminare il problema del fouling sulle membrane e di migliorare i rendimenti di depurazione consentendo un possibile riutilizzo del refluo depurato, per scopi irrigui o industriali.

Per raggiungere questo obiettivo è stato necessario approfondire le conoscenze bibliografiche sull'impiego delle membrane per la filtrazione delle acque e sui trattamenti combinati sia con ultrasuoni sia con adsorbimento.

Per valutare gli effetti sinergici dei processi a membrana, ultrasuoni e adsorbimento, nell'attività sperimentale, è stato necessario studiare sia i singoli processi che i processi accoppiati (Figura 1.2).

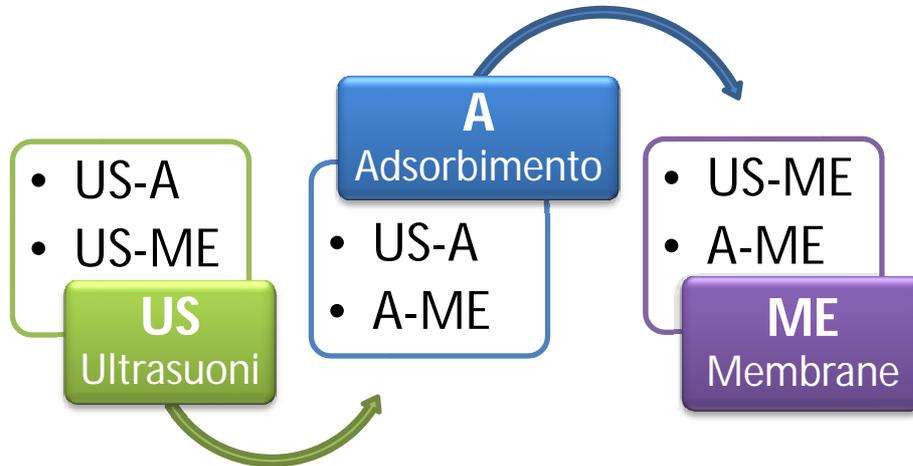


Figura 1.2 Schematizzazione dei singoli processi studiati e delle differenti combinazioni degli stessi

L'obiettivo considerato nell'esecuzione delle prove è stato quello di valutare l'abbattimento della sostanza organica e di verificare le capacità di ridurre la formazione del fouling tramite il controllo della pressione di transmembrana.

1.2 STRUTTURA DELL'ELABORATO DI TESI

Lo studio parte da un'attenta ed articolata analisi bibliografica delle principali ricerche ed applicazioni relative ai processi di filtrazione a membrana (Capitolo 2). Le combinazioni del processo di filtrazione a membrane con l'adsorbimento sono state trattate nel paragrafo 2.5. Particolare attenzione è stata data agli studi effettuati dal prof. M. M. Benjamin presso l'Università di Washington (paragrafo 2.5.2).

Anche il processo ad ultrasuoni per la rimozione di sostanza organica in soluzioni acquose è stato largamente trattato (Capitolo 3) ed è stata approfondita la combinazione di processi ad ultrasuoni con trattamenti di adsorbimento (paragrafo 3.4).

Nel Capitolo 4 sono riportati i principali studi riguardanti la combinazione del processo di filtrazione a membrane con gli ultrasuoni.

Gli ultimi due capitoli sono relativi all'attività sperimentale realizzata nel corso di questo dottorato, che può essere suddivisa in tre fasi:

- studio del processo ad ultrasuoni in combinazione con l'adsorbimento su carboni attivi
- studio del processo di ultrafiltrazione di acque superficiali in combinazione con ultrasuoni e adsorbimento
- studio del processo di ultrafiltrazione di acque reflue in combinazione con ultrasuoni e adsorbimento

La prima e la seconda fase sono state realizzate presso il Laboratorio di Ingegneria Sanitaria dell'Università di Salerno. La seconda, invece, è stata sviluppata presso il Laboratorio dei Dipartimenti di Ingegneria Civile ed Ambientale dell'Università di Washington a Seattle (USA). La collaborazione col gruppo di ricerca dell'Università di Washington ha permesso l'acquisizione di conoscenze specifiche sull'impiego della filtrazione a membrane ed, inoltre, ha permesso la sperimentazione di un innovativo materiale adsorbente a base di alluminio (HAOPs) impiegato nelle ultime due fasi della ricerca.

Grazie all'unione di queste esperienze con quelle relative all'impiego di ultrasuoni in soluzioni liquide, acquisite nell'ultimo decennio presso il Laboratorio di Ingegneria Sanitaria dell'ateneo salernitano, è stato possibile sviluppare un processo innovativo in grado di ridurre al minimo la formazione del fouling sulla superficie delle membrane e contribuire così ad aggiungere un tassello in un così vasto ed articolato ramo della ricerca in campo ambientale, quale quello della filtrazione a membrane.

2 FILTRAZIONE A MEMBRANE PER IL TRATTAMENTO DELLE ACQUE

La filtrazione a membrane è un processo fisico di separazione che, in quanto tale, non presenta composti derivati e quindi non altera la composizione chimica dell'acqua.

La nascita della filtrazione a membrana può essere fatta risalire al 1846, anno in cui è stata scoperta la nitrocellulosa. L'utilizzo di membrane in nitrocellulosa è stato, infatti, testimoniato da Frick nel 1855 (Kesting, 1985). Nel 1930, William Elford lancia le membrane in acetato di cellulosa. Intorno agli anni '50 vi è testimonianza delle prime difficoltà di costruire membrane per la commercializzazione. Il primo report che sottolinea la grande necessità di garantire un elevatissimo controllo della precisione del processo di microfiltrazione, per renderne possibile la commercializzazione, è datato 1951 a firma di John R. Bush, il futuro fondatore di Millipore Corporation, oggi l'azienda leader nella microfiltrazione (Eykamp, 1995). Dal 1960 l'interesse per i processi a membrane si è sviluppato anche a scala industriale, per il trattamento sia delle acque potabili che delle acque reflue, fino a raggiungere negli ultimi anni alti livelli di mercato (Figura 2.1).

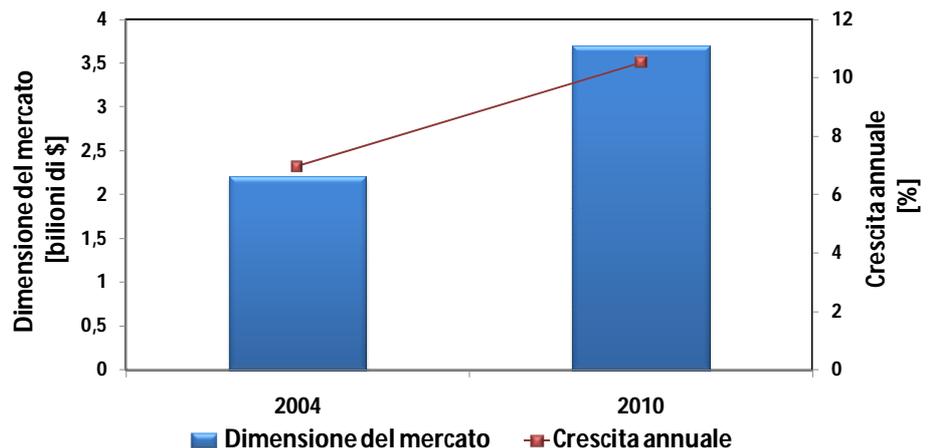


Figura 2.1 Crescita del mercato della filtrazione a membrane negli USA tra il 2004 ed il 2010 (adattata da uno studio a cura di Water World®, 2010)

Diverse sono le ragioni del recente incremento nell'impiego di membrane nelle applicazioni dell'ingegneria ambientale: l'introduzione di nuove norme per il trattamento delle acque potabili e reflue, l'incremento della domanda di utilizzazione dell'acqua in ragione dell'aumento della scarsità delle risorse di buona qualità e l'enfatizzazione del riutilizzo e del riciclo delle acque reflue. Il processo a membrane sembra essere adatto per soddisfare i requisiti stringenti richiesti per le acque potabili e per il riutilizzo delle acque reflue (Khan, 2007). Nuovi sviluppi nelle tecnologie delle membrane consentono un aumento delle performance ed una riduzione dei costi (Wiesner et al., 1994). La Figura 2.2 mostra il trend dei costi delle membrane negli ultimi anni. C'è una notevole diminuzione con andamento esponenziale del costo delle membrane che ne ha reso possibile la diffusione in tutto il mondo (Khan, 2008).

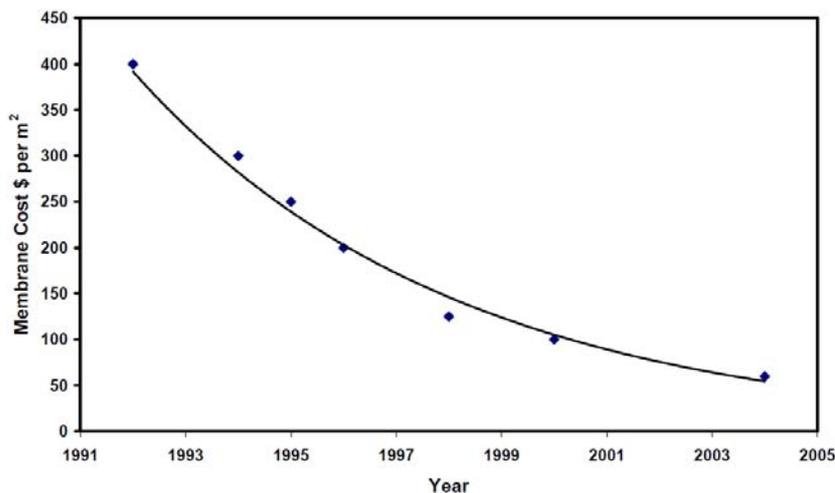


Figura 2.2 Riduzione dei costi di sostituzione delle membrane per m² (adattata da Khan, 2008)

I processi a membrana sono trattamenti usati per la separazione selettiva di sostanze attraverso un film di materiale poroso interposto tra due fasi fluide (Metcalf & Eddy, 2006). Nel trattamento delle acque reflue, in particolare, i componenti che saranno separati possono essere (Battistoni, 2000):

- solidi in sospensione;
- materiale colloidale;
- materiale in soluzione (molecole e ioni) con dimensioni generalmente comprese fra 0,0001 e 1 μ m.

Man mano che il fluido attraversa la membrana e queste sostanze vengono trattenute sulla superficie della membrana stessa, questa si sporca. Il deposito successivo a questo sporcamento è denominato fouling e sarà dettagliatamente esaminato nel paragrafo 2.3.

2.1 PRINCIPI DEL PROCESSO DI FILTRAZIONE SU MEMBRANE

Nei processi di filtrazione a membrana, la separazione tra due correnti è sempre raggiunta tramite una barriera selettiva, una membrana. Il trasporto attraverso la membrana avviene quando una forza motrice viene applicata alla membrana. Nella maggior parte dei processi di filtrazione la forza motrice è una differenza di pressione attraverso la membrana (Stephenson et al., 2000).

Il liquido che passa attraverso la membrana semipermeabile è detto permeato (o filtrato), mentre il liquido contenente i costituenti trattenuti dalla membrana è detto concentrato (o retentato) (Figura 2.3).

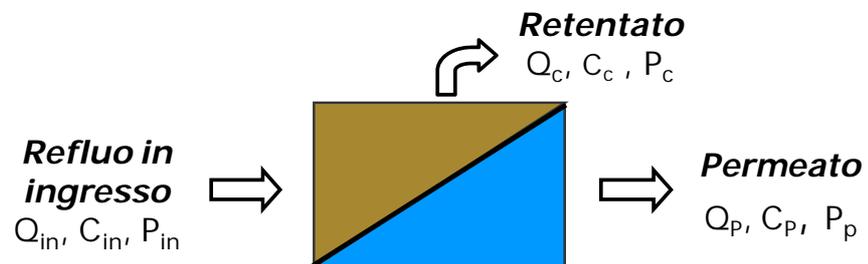


Figura 2.3 Schema di un processo di filtrazione su membrana

Con riferimento alla Figura 2.3, con Q_{in} , C_{in} e P_{in} vengono indicate rispettivamente la portata, la concentrazione e la pressione del liquido in ingresso al modulo a membrana; con Q_p , C_p e P_p la portata, la concentrazione e la pressione del permeato e infine, Q_c , C_c e P_c rappresentano la portata, la concentrazione e la pressione del concentrato.

2.1.1 Il flusso di permeato

La quantità di materiale (portata, Q_p [m³/s]) che attraversa l'unità di superficie della membrana (A_m [m²]), nell'unità di tempo, costituisce il flusso di permeato (J):

$$J = \frac{Q_p}{A_m}$$

Come è ragionevole attendersi, il flusso di liquido attraverso la membrana è funzione delle caratteristiche qualitative dell'alimentazione, del grado di pretrattamento da essa subito, delle caratteristiche della membrana, nonché delle condizioni operative del sistema.

Il flusso di acqua attraverso la membrana pulita, operativamente, si calcola con la legge di Darcy:

$$J = \frac{\Delta P}{\mu \cdot R_m}$$

dove ΔP è la pressione di transmembrana (TMP), μ è la viscosità assoluta dell'acqua permeata ed R_m è la resistenza idraulica della membrana pulita (Gonsalves, 1950). Il flusso di permeato rappresenta la velocità di filtrazione e l'unità di misura di J è L/(m²h) espressa anche come LHM.

Tenendo conto anche del fenomeno osmotico si ha:

$$J = \frac{\Delta P - (\sigma_k \cdot \Delta \pi)}{\mu \cdot R_m}$$

dove σ_k è una costante empirica e $\Delta \pi$ è la differenza di pressione osmotica attraverso la membrana (Chang, 1996).

2.1.2 Molecular Weight Cut Off (MWCO)

La porosità di una membrana si esprime generalmente in base alla dimensione delle particelle che è in grado di trattenere.

La prima classificazione delle membrane, infatti, è basata sul peso molecolare dei composti trattenuti al 90%, che si misura in Dalton. Questo importante parametro per la caratterizzazione della selettività di una membrana è il "molecular weight cut off".

Considerando il fattore di ritenzione R dato da:

$$R, \% = \frac{C_{in} - C_p}{C_{in}} \cdot 100$$

l'MWCO, precisamente, è il peso molecolare del soluto che corrisponde ad un valore di R di 0,90 (Judd, 2006).

2.1.3 La pressione di transmembrana (TMP)

L'energia necessaria per il funzionamento della membrana viene fornita da un sistema di pompaggio. La pressione del concentrato è generalmente controllata mediante una valvola; il permeato, invece, viene estratto a pressione atmosferica. A causa della resistenza della membrana, si crea una differenza di pressione fra i due estremi della membrana, questa differenza è definita pressione di transmembrana (TMP) (Stephenson, 2000). La TMP è calcolata come:

$$TMP = \frac{P_{in} + P_c}{2} - P_p$$

$$TMP = P_{in} - P_p$$

La due espressioni sono riferite alle due configurazioni differenti di funzionamento, cross-flow e dead-end, che saranno descritte nel paragrafo 2.2.2.

C'è una stretta dipendenza fra il flusso e le TMP che determina i differenti funzionamenti di processo.

Durante il processo di filtrazione, come mostrato in Figura 2.4, l'aumento del flusso di permeato risulta essere in un primo momento lineare con l'incremento di pressione transmembrana (regione controllata dalla pressione).

Oltre un certo valore della pressione, gli incrementi di flusso diminuiscono sempre di più ad ogni aumento di pressione finché non si arriva ad un valore pressoché costante del flusso (*steady state*), indipendente dalla pressione (regione controllata dal trasferimento di massa).

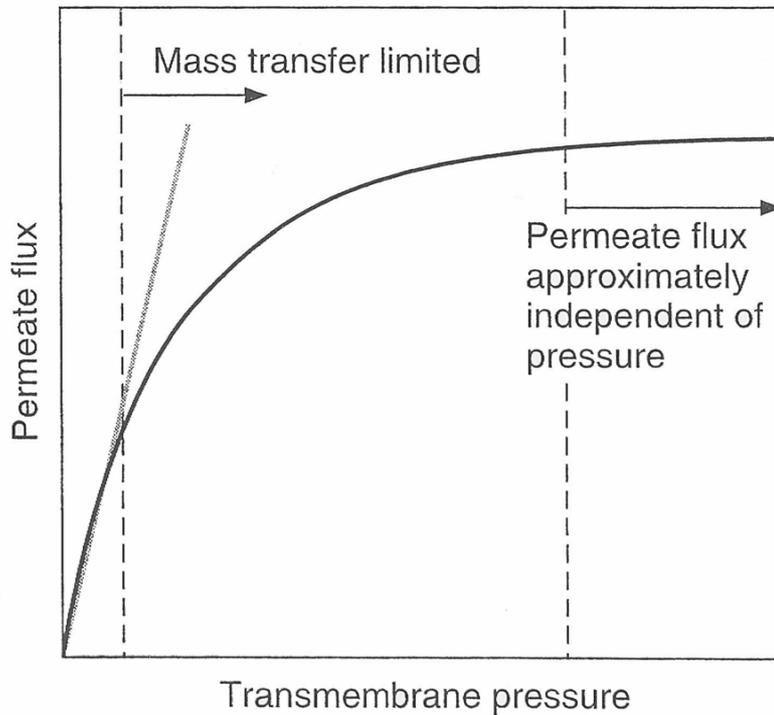


Figura 2.4 Andamento del flusso di permeato in funzione dell'aumento della pressione di transmembrana (Stephenson, 2000)

2.1.4 Permeabilità

La permeabilità K , indica la portata di permeato ottenuta per unità di superficie della membrana applicando un gradiente di pressione unitario ed è calcolata come il rapporto tra il flusso e la pressione di transmembrana:

$$K = \frac{J}{TMP}$$

e si esprime in $\text{m}^3/(\text{m}^2 \text{ s kPa})$. Rappresenta il coefficiente angolare della retta che interpola i valori di J rispetto a TMP . La diminuzione della permeabilità nel tempo rappresenta la velocità di sporcamento della membrana, ovvero *fouling rate*.

2.1.5 Spettro di filtrazione

I processi di filtrazione a membrana possono essere classificati secondo criteri diversi, per esempio in base al tipo di materiale con cui viene realizzata la membrana, alla natura della forza di trascinamento, al meccanismo di separazione e alla dimensione nominale dei costituenti rimossi.

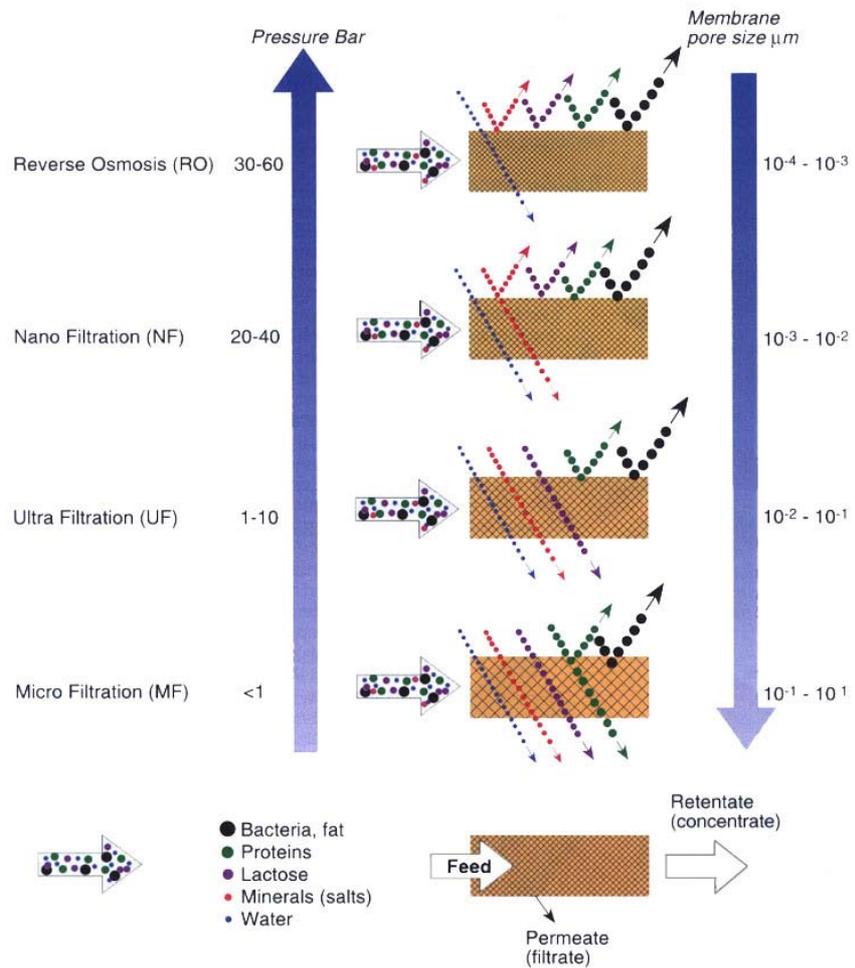


Figura 2.5 Classificazione delle membrane in base al grado di selettività delle sostanze rimosse

La più importante classificazione delle membrane è basata sul grado di selettività (diametro o peso molecolare) delle sostanze rimosse (Figura 2.5).

In base a questa distinzione si annoverano i seguenti processi di filtrazione:

- microfiltrazione (MF): rimuove pigmenti, batteri, particelle di dimensioni di sub- μm – $D_{\text{medio}} = 0,2 \mu\text{m}$ – Pressioni operative fino a 500 kPa (5 bar);
- ultrafiltrazione (UF): rimuove batteri, virus, proteine e zuccheri – $D = 0,05 \mu\text{m}$ – Pressioni operative fino a 1000 kPa (10 bar);
- nanofiltrazione (NF): opera col principio della diffusione in soluzione – Rimuove colore, zuccheri, durezza, solfati – Pressioni operative fino a 5000 kPa (50 bar);
- osmosi inversa (OI): opera col principio della diffusione in soluzione – Rimuove sali e ioni con peso molecolare $<200 \text{ g/mol}$ – Pressioni operative fino a 7000 kPa (70 bar) – Alte pressioni fino a 15000 kPa (150 bar).

La separazione delle particelle nella microfiltrazione e nell'ultrafiltrazione viene realizzata principalmente per staccatura, mentre nella nanofiltrazione e nell'osmosi inversa il meccanismo di rimozione è riconducibile ad un'affinità chimica del contaminante con la membrana; le specie ioniche sono trasportate attraverso i pori delle macromolecole di cui è costituita la membrana. Le membrane UF e NF spesso rappresentano dei casi intermedi in cui la separazione è ottenuta attraverso una combinazione dei due meccanismi.

2.2 CLASSIFICAZIONE DELLE MEMBRANE

Una membrana può essere definita come uno strato sottile che, sottoposto ad una forza di pressione, è capace di separare materiali diversi a seconda delle caratteristiche chimiche e fisiche degli stessi. Una buona membrana dovrebbe avere un'elevata porosità e dovrebbe mantenere una stabilità meccanica, chimica e termica. Le condizioni operative da considerare per selezionare un tipo di membrana sono la temperatura, la pressione, il pH, e la compatibilità chimica.

Le membrane possono essere classificate secondo differenti parametri (Wilf, 2010):

- Materiale delle membrane (polimeriche, ceramiche, metalliche);
- Struttura delle membrane (porose, dense);
- Spessore delle membrane (dense, fini);
- Trama delle membrane (simmetriche, asimmetriche, composte);
- Meccanismi di separazione (vaghiatura, diffusione, evaporazione, scambio ionico);
- Forze motrici (pressione, potenziale elettrico);
- Fasi in contatto (liquido-liquido, liquido-gas);
- Grado di selettività (microfiltrazione -MF-, ultrafiltrazione -UF-, nanofiltrazione -NF-, osmosi inversa -RO-).

Le membrane possono essere classificate anche in base alla dimensione dei pori che vengono suddivisi in macropori (>50 nm), mesopori (tra 2 e 50 nm) e micropori (< 2 nm).

Dalla combinazione delle diverse proprietà delle membrane, in base alle classificazioni sopra menzionate, dipende la forza meccanica della membrana e la garanzia di un'elevata prestazione nella qualità del permeato (Wilf, 2010).

2.2.1 Materiali e proprietà

I materiali grezzi utilizzati nell'industria manifatturiera delle membrane comprendono varie forme di materiali a base di acetato di cellulosa modificato e una varietà di materiali sintetici quali poliammidi, polimeri di vinile, policarbonato. La chiave decisionale per la realizzazione di una membrana è la scelta del polimero, che deve combinare una buona resilienza con la garanzia di adeguate caratteristiche della membrana in termini di (Wilf, 2010):

- Permeabilità
- Selettività
- Buona definizione del range di dimensione dei pori
- Abilità di resistere ad un eccesso di produzione di fouling
- Robustezza ed integrità
- Lungo tempo di vita.

Queste proprietà dipendono dal tipo di materiale e dalle variabili di controllo del processo applicate durante la produzione. Le membrane possono essere realizzate in diversi materiali organici e inorganici. Le membrane impiegate per il trattamento delle acque reflue sono in genere di natura organica.

Oggi i materiali più utilizzati per realizzare le membrane di MF ed UF sono o polimeri completamente idrofili, quale ad esempio l'acetato di cellulosa (CA), oppure polimeri completamente idrofobi, quale ad esempio il polipropilene (PP). Tra questi due estremi, ci sono le famiglie dei polisolfoni (PSf) e dei polietersolfoni (PES), a altre tipologie quali il poliacrilonitrile (PAN) ed il polivinildenfluoruro (PVDF) (Wilf, 2010).

Le membrane utilizzate per il trattamento delle acque reflue sono generalmente costituite da uno strato sottile caratterizzato da uno spessore di circa 0,20 - 0,25 μm supportato da una struttura più porosa di circa 100 μm di spessore. Molte membrane commerciali vengono prodotte in forma di fogli piani, di fibre cave sottili o in forma tubolare.

Le prime possono essere di due tipi, asimmetriche e composite; le membrane asimmetriche vengono realizzate in un unico processo e consistono di uno strato molto sottile (inferiore a 1 μm) sovrapposto a uno strato di spessore maggiore (100 μm) che svolge una funzione di supporto e può essere attraversato da un flusso maggiore di liquido. Le membrane composite sottili vengono invece realizzate sovrapponendo uno strato attivo sottile (acetato di cellulosa, di poliammide o altro) ad uno strato poroso più spesso che fornisce stabilità (Wilf, 2010).

La scelta del tipo di membrana e della configurazione del sistema deve essere effettuata al fine di minimizzare i fenomeni di intasamento e deterioramento della membrana stessa.

2.2.2 Configurazioni e funzionamento delle membrane

Le principali tipologie di moduli a membrana presenti in commercio sono: spirale avvolta, plate and frame (membrane piane), tubolari, fibra cava (Figura 2.6).

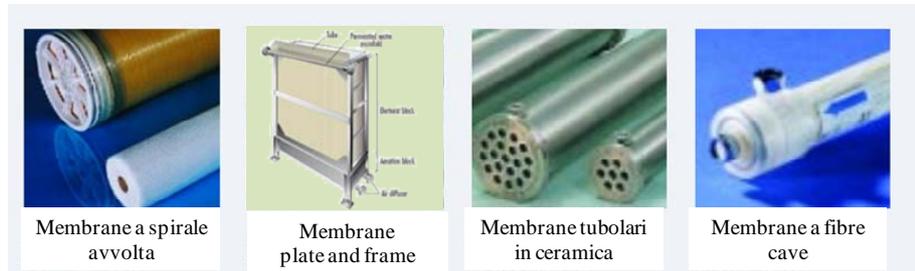


Figura 2.6 Principali tipologie di moduli a membrane per la filtrazione di acqua

Ciascun tipo di modulo utilizzato nel trattamento delle acque reflue è realizzato in maniera differente (Metcalf & Eddy, 2006):

- membrane *a spirale avvolta*: due membrane vengono incollate su tre lati ed il quarto lato viene lasciato aperto e collegato al tubo di raccolta del retentato;
- membrane piane (*plate and frame*): le membrane vengono appoggiate su supporti piani fraposte da una rete spaziatrice per permettere il deflusso del permeato;
- membrane *tubolari*: la membrana è allocata all'interno di un tubo di supporto. Un certo numero di tubi sono posizionati in un appropriato contenitore in pressione. L'acqua da trattare è pompata attraverso il tubo di alimentazione ed il concentrato continua a fluire all'interno dello stesso tubo;
- membrane a *fibre cave*: sono tubi capillari costituiti da una guaina di supporto ad elevata porosità sulla quale è appoggiata la membrana vera e propria.

Il funzionamento delle membrane può avvenire in due modi: dead-end oppure cross-flow (Figura 2.7).

Nella filtrazione dead-end (filtrazione diretta) il flusso ha una direzione ortogonale al mezzo filtrante. Il materiale che viene trattenuto sulla superficie filtrante, come precedentemente accennato, forma uno strato di cake il cui spessore, a pressione di transmembrana costante, aumenta nel tempo inducendo una riduzione del flusso di permeato. Allo stesso modo, mantenendo costante in flusso, lo spessore dello strato di cake aumenta e la pressione aumenta (Metcalf & Eddy, 2006).

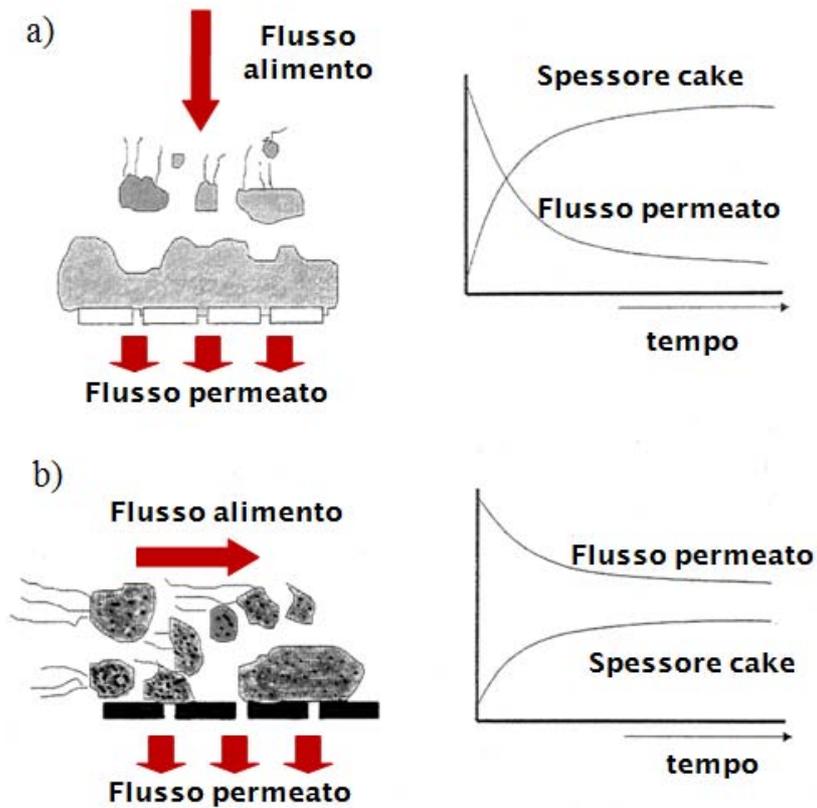


Figura 2.7 Configurazioni di flusso (a) dead-end e (b) cross-flow

Nella configurazione di funzionamento cross-flow, la direzione del flusso è parallela alla superficie della membrana. La filtrazione cross-flow genera delle turbolenze vicino al mezzo filtrante e questo facilita la rimozione del materiale accumulato sulla superficie del mezzo filtrante. Il flusso di permeato diminuisce nella fase iniziale, mentre inizia l'inevitabile formazione del fouling, fino a raggiungere una situazione di equilibrio in cui sia il flusso che lo spessore dello strato di fouling restano pressoché costanti (Metcalf & Eddy, 2006).

2.2.3 Forze motrici e resistenze del processo

Le forze motrici che agiscono in questi processi di filtrazione:

- pressione
- potenziale elettrico
- temperatura
- gradiente di concentrazione
- combinazione di diverse forze motrici.

Generalmente la forza impiegata è un gradiente di pressione, per quanto riguarda il trattamento delle acque reflue o potabili.

Vi sono diversi fattori che si oppongono alle forze di processo e determinano la resistenza complessiva della membrana. I principali sono:

- aumento della concentrazione del soluto respinto in prossimità della membrana (indicato con il termine di concentrazione per polarizzazione), che è conseguenza della selettività della membrana;
- adsorbimento di particelle e soluti sulla superficie della membrana per l'esistenza di forze attrattive;
- precipitazione di macromolecole poco solubili (con formazione di un "gel layer") o di sali poco solubili (scaling), sulla superficie della membrana;
- accumulo di materiale solido sulla membrana con formazione del cake (fouling).

La Figura 2.8 mostra vari tipi di resistenze che contribuiscono tutte alla resistenza totale. Nel caso ideale la resistenza è generata dalla sola resistenza della membrana R_m .

La concentrazione per polarizzazione avviene sempre e rallenta il flusso (R_{cp}) e la concentrazione di molecole di soluto accumulate può diventare così alta che si forma un strato gelatinoso (*gel o cake layer*), che a sua volta esercita un'ulteriore resistenza (R_g o R_f).

Infine, si può creare una resistenza dovuta al fenomeno di adsorbimento (R_a). L'adsorbimento può avvenire sulla superficie della membrana così come nei pori della stessa. Il processo di adsorbimento inizia non appena la membrana è in contatto con la soluzione alimentata.

Se la pressione è applicata nella direzione dell'alimentazione, inoltre, può avvenire un ulteriore deposito di macromolecole di soluto indotto dal flusso convettivo (Mulder, 1995).

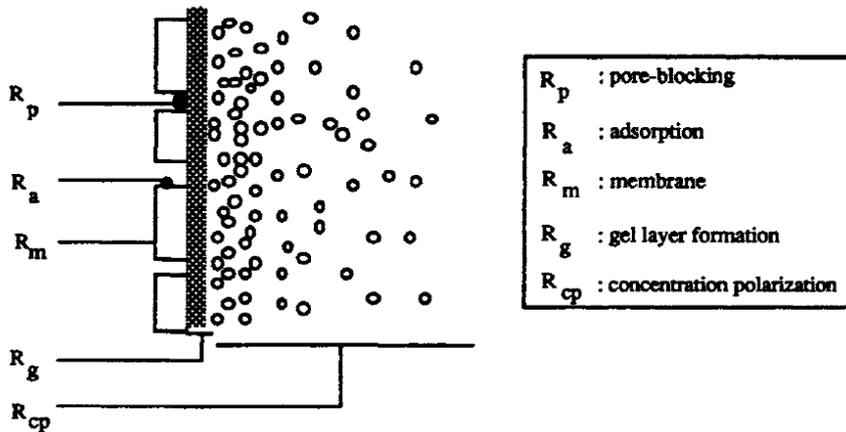


Figura 2.8 Panoramica dei differenti tipi di resistenza per il trasporto di massa attraverso la membrana (Mulder, 1995)

La concentrazione per polarizzazione è un fenomeno irreversibile che si avvia immediatamente non appena inizia il processo di filtrazione e raggiunge subito un valore di equilibrio (Figura 2.9).

Il fouling, invece, è un fenomeno per lo più irreversibile e che avviene a lungo termine (Mulder, 1995).

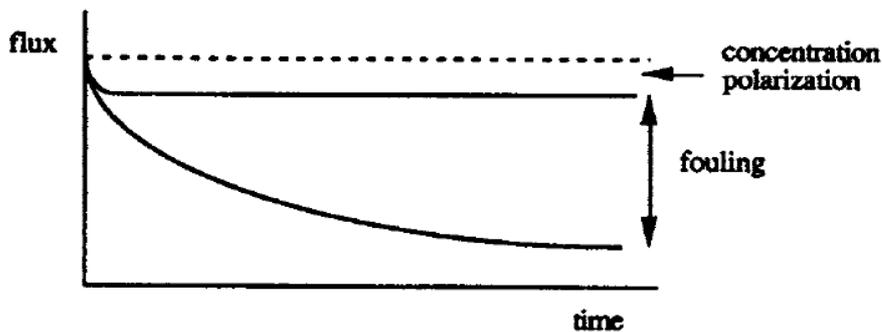


Figura 2.9 Flusso di filtrazione in funzione del tempo: distinzione tra concentrazione per polarizzazione e fouling (Mulder, 1995)

2.3 IL FOULING DELLE MEMBRANE

La filtrazione di acqua pulita non fa incrementare la pressione di transmembrana. La presenza di materiale disciolto e colloidale nell'acqua, invece, produce una deviazione dall'andamento lineare della funzione che descrive il flusso all'aumentare della TMP (Belfort et al., 1983). Questa deviazione è dovuta al deposito di materiale sulla membrana stessa. Questo accumulo di materiale vicino, sopra e dentro la membrana costituisce il fouling (Sheikholeslami, 2007).

Il livello di intasamento delle membrane dipende dalle proprietà del flusso (dimensioni delle particelle, la concentrazione di particelle, il pH, forza ionica), dalle proprietà della membrana (carica idrofobicità, dimensione dei pori) e dall'idrodinamica del processo a membrana (la velocità del flusso incrociato, pressione transmembrana) (Kyllönen et al., 2006).

Il fouling causa un inaccettabile grado di perdita di funzionalità del sistema, caratterizzato da una variazione della resistenza idraulica totale R_T che sarà data dalla somma della resistenza della membrana pulita R_m più la resistenza del fouling R_f :

$$R_f = \frac{TMP}{\mu \cdot J} - R_m$$

2.3.1 Fasi del fouling

In base alla tipologia di fouling e alla natura del deposito formato, si distinguono sei fasi nella formazione del fouling (Sheikholeslami, 2007):

1. Fase Iniziale;
2. Trasporto;
3. Adesione alla superficie;
4. Crescita;
5. Invecchiamento;
6. Rimozione.

La *fase iniziale* indica il primo periodo di tempo che si verifica precedentemente alla formazione dello sporcamiento. Esso è anche noto come periodo di ritardo o periodo di introduzione. Se le condizioni di formazione del layer di fouling sono particolarmente favorevoli, tale fase

iniziale potrebbe anche non esistere. Il modo migliore per mitigare il fouling è prolungare il periodo iniziale per più tempo possibile.

Il *trasporto* è una delle fasi principali del processo di formazione del fouling. Particelle, batteri, precursori del fouling, ioni e specie disciolte presenti nella soluzione vengono trasportate verso la superficie della membrana mediante diffusione o insieme con il flusso di liquido. Il trasporto può avvenire sia in direzione parallela che perpendicolare alla superficie di filtrazione.

La terza fase è quella di *adesione degli inquinanti alla superficie*. Questa fase è governata dalla tipologia delle forze di taglio, dalla portanza e dalla forza gravitazionale oltre che dalle forze intermolecolari tra gli inquinanti e la superficie, che possono essere di natura fisica (e.s. Van der Waals, forze elettrostatiche e termodinamiche, etc.), di natura chimica (e.s. legami a idrogeno) oppure di natura biochimica. Se le forze intermolecolari presenti tra gli inquinanti e la superficie sono maggiori della somma delle forze di taglio e della portanza, allora è probabile che il materiale si depositi sulla superficie.

La *fase di crescita* riguarda l'aumento di volume degli inquinanti nel tempo. Esso differisce da un aumento di volume dovuto ad un ulteriore deposito e fa riferimento ad un aumento di volume dovuto a fattori non derivanti da esso. Un esempio emblematico di crescita è riscontrabile nel caso di sostanze biologiche dove il volume del deposito aumenta anche se gli inquinanti vengono rimossi dal fluido da trattare. In questo caso la crescita è dovuta ad attività di natura biologica.

La *fase di invecchiamento* inizia subito dopo il processo di deposito e di solito comporta l'alterazione chimica e biologica della struttura. L'invecchiamento, in genere, tende a rinforzare il deposito. Il materiale biologico, se aerobico, può morire nel layer aderito alla superficie per la mancanza di ossigeno, oppure può cambiare forma a causa dell'aumento di anidride carbonica.

Infine, la *fase di rimozione*, può avvenire mediante scioglimento, erosione e distacco dello strato di fouling. Lo scioglimento degli inquinanti in genere si verifica solo durante il processo di pulizia mentre l'erosione e il distacco possono verificarsi durante le normali operazioni di filtrazione come risultato della forza del fluido oppure di agitazioni turbolente (Sheikholeslami, 2007).

Le tipologie di fouling che maggiormente si presentano nei sistemi a membrane sono di due tipi: particolato e biologico (Sheikholeslami, 2007).

2.3.2 Fouling particolato

Il fouling particolato deriva dall'accumulo di particelle sulla superficie della membrana. In genere, quando si parla di fouling particolato, si assume che le particelle siano già contenute nel fluido da trattare.

Il fouling particolato riguarda il trasporto di particelle sospese in un fluido che si depositano sulla superficie della membrana, diventando parte del layer cake.

In primo luogo le particelle devono essere trasportate verso la superficie e ciò avviene come combinazione di una serie di meccanismi. Le forze che agiscono sulle particelle possono essere distinte in far-field oppure in near-field.

Le forze far-field conducono le particelle in prossimità della superficie della membrana mentre quelle near-field sono effettivamente responsabili dell'attaccamento delle particelle alla superficie stessa. Quando le particelle si trovano in un fluido, il loro trasferimento dalla zona lontana alla zona vicina alla superficie della membrana, avviene mediante un'intercettazione delle linee di flusso, per inerzia, con forze centrifughe, per gravità, con forze idrauliche, per diffusione e per attrazione elettrostatica.

2.3.3 Fouling biologico

Il fouling biologico, invece, fa riferimento allo sviluppo e al deposito di materiale biologico noto come "biofilm" sulla superficie della membrana. Il biofilm ha una struttura complessa e generalmente, è costituito da una comunità di microrganismi che vivono adesi ad un'interfaccia, generalmente una superficie solida. Le cellule, di cui sono costituiti, sono intrappolate in un idrogel, chiamato matrice che è composto da polimeri, di solito proteine e polisaccaridi, e contenente il 95% del peso in acqua. Il fouling biologico in genere, si verifica su una superficie immersa in acqua. Il biofilm si può trovare in acqua a 90°C così come nei laghi salati dell'Antartide a -10°C, in acque acide a pH 1 e sia in presenza che in assenza di ossigeno. Ovviamente il biofilm è differente a seconda delle condizioni in cui si sviluppa, in quanto differenti sono i batteri che si adeguano alle condizioni estreme nelle quali vivono.

I fattori che influenzano il fouling biologico sono la temperatura, il pH, la concentrazione di ossigeno, i nutrienti disponibili, le caratteristiche del substrato e le condizioni del flusso (Kent et al., 1981).

La temperatura influenza il fouling biologico in quanto differenti microrganismi crescono e sopravvivono per differenti valori di temperatura. Il pH condiziona la formazione del biofouling in diversi modi. Il pH dell'acqua influenza la crescita dei microrganismi e l'idrofilia della superficie condizionandone l'adesione.

Inoltre, l'attività microbiologica stessa influenza il pH. I microrganismi, infatti, producono CO₂ ed altri acidi che riducono il pH. La concentrazione di ossigeno definisce la tipologia di microrganismi che possono svilupparsi così i nutrienti favoriscono la crescita dei microrganismi. Le caratteristiche del flusso rilevanti sono la velocità e la presenza di solidi sospesi che influenzano molto il biofouling.

2.3.4 Cause e meccanismi di fouling

Diversi sono i costituenti presenti nelle acque e che possono dar luogo a fenomeni di fouling. La Tabella 2.1 ne riporta un elenco sintetico e commentato.

Dalla Tabella 2.1 si nota che un range abbastanza ampio di costituenti presenti all'interno delle acque possono essere causa di fouling. Sono inclusi le sostanze organiche disciolte e macromolecolari, composti organici solubili, colloidali e particelle sospese, e microrganismi.

Tabella 2.1 Costituenti presenti nelle acque reflue che possono dar luogo a fouling (Metcalf & Eddy, 2006)

Tipologia di fouling	Costituenti responsabili	Osservazioni
Fouling (formazione di depositi, a volte indicata come formazione di biofilm)	Ossidi metallici, colloidali organici e inorganici, batteri, microrganismi, polarizzazione di concentrazione	L'entità dei fenomeni di danneggiamento della membrana può essere ridotta controllando la concentrazione di tali specie nell'influente.

Tipologia di fouling	Costituenti responsabili	Osservazioni
Formazione di depositi (precipitazione)	Solfato di calcio, carbonato di calcio, fluoruro di calcio, solfato di bario, formazione di ossidi di metalli, silice.	L'entità dei fenomeni di precipitazione può essere ridotta limitando il contenuto di Sali, aggiungendo agenti acidi e altri composti per ridurre la formazione di carbonato di calcio e di altri precipitati.
Danneggiamento della membrana	Acidi, basi, condizioni estreme di pH, cloro libero, batteri, ossigeno libero.	L'entità dei fenomeni di danneggiamento della membrana può essere ridotta controllando la concentrazione di tali specie nell'influente.

Le sostanze organiche disciolte sono considerate la causa principale del fouling che si verifica durante i processi di filtrazione con membrane.

Una causa determinante del fouling è proprio costituita dalle particelle che arrivano alla superficie della membrana.

Il tipo di fouling dipende sia dalla concentrazione, dalla forma, dalla dimensione e dalla natura delle particelle che dalle diverse modalità di funzionamento del sistema: un alto flusso porterà particelle alla superficie della membrana più velocemente e un'elevata pressione di transmembrana tenderà a far sviluppare più velocemente lo strato di cake pressando le particelle fino ad occludere i pori della membrana.

In Figura 2.10 sono mostrati quattro meccanismi di occlusione dei pori, che possono essere distinti in base al flusso e al profilo di pressione di transmembrana.

I quattro meccanismi sono stati in origine sviluppati da Hermans e Bredee (1936) e mostrano gli effetti di particelle di differente dimensione e concentrazione (Grace 1956; Judd, 2006).

I differenti meccanismi corrispondono alle diverse fasi di formazione del fouling (paragrafo 2.3.1).

Nella fase di *strandard blocking* (a) si crea una condizione di fouling iniziale nella quale le piccole particelle attaccano la superficie della membrana. Allorché i siti diventano saturi, le particelle progressivamente creano delle strozzature uniformi all'interno dei pori, causando un lento aumento della TMP a flusso costante.

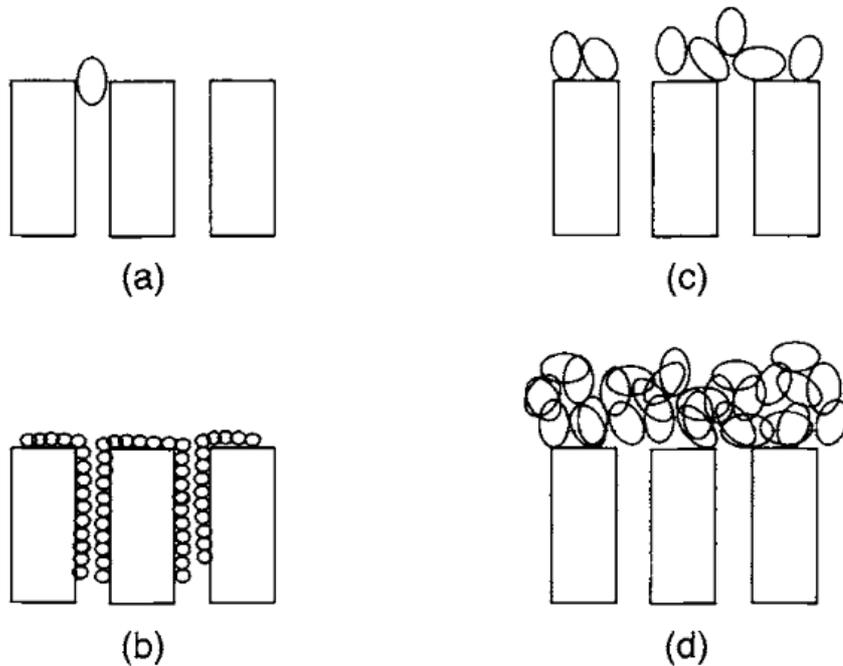


Figura 2.10 Meccanismi di fouling: (a) complete blocking, (b) standard blocking, (c) Intermediate blocking, (d) cake filtration (Wilf, 2010)

La successiva fase di *complete blocking* (b) avviene a causa di particelle con dimensioni uguali e maggiori a quelle dei pori della membrana. Le particelle occludono completamente i pori della membrana, causando un rapido aumento della TMP per un dato flusso. Se il flusso si mantiene costante, le particelle sono forzate a entrare nei pori della membrana: questo fenomeno è noto come "pore plugging". Mentre lo stadio iniziale di questa fase produce un fouling reversibile e rimuovibile con un controlavaggio spinto, durante il secondo stadio, le particelle sono spinte ulteriormente all'interno dei pori dal flusso mantenuto costante ed il fouling formatosi diventerà perlopiù irreversibile (Wilf, 2010).

La terza fase è detta *intermediate blocking* (c) è dovuta all'elevata concentrazione di particelle di differenti dimensioni. Si crea una schermatura alla filtrazione, ma i pori non sono completamente bloccati. Infine durante la fase di *cake filtration* (d) il fouling costituito ora da uno strato abbastanza consistente, rappresenta esso stesso la maggiore resistenza al flusso, piuttosto che la membrana stessa (Wilf, 2010).

Sebbene siano stati sviluppati modelli di calcolo per ciascuno dei meccanismi illustrati, le assunzioni a monte di ciascun modello rispecchiano poco le caratteristiche della pratica odierna. In particolare, la maggior parte dei mezzi di filtrazione sono formati da una struttura porosa molto irregolare. La dimensione effettiva dei pori può variare drasticamente da una zona all'altra della membrana (Bhattacharyya et al., 2003). La deposizione delle particelle sulla superficie della membrana non è in grado di bloccare completamente i pori finché il flusso può scorrere sotto o intorno alla parte superiore, anche se questa è bloccata. Questo è dovuto alla natura di interconnessioni della struttura dei pori. Si può formare uno strato di cake sulla superficie esterna della membrana, ma la crescita del cake non sarà uniformemente uguale.

Diversi ricercatori hanno dimostrato che le leggi che regolano la formazione del fouling sono tutte esprimibili secondo la seguente relazione matematica:

$$\frac{d^2t}{dV^2} = k \left(\frac{dt}{dV} \right)^n$$

dove t è il tempo di filtrazione e V è il volume filtrato. L'esponente n caratterizza il modello di filtrazione, con $n=0$ per il *cake filtration*, $n=3/2$ per lo *standard blocking*, $n=2$ per il *complete blocking* e $n=1$ per l'*intermediate blocking*. Ricerche successive (Hermia, 1982; Luckert, 1994; Yuan et al., 2002; Xu et al., 2008; Mondal et al., 2010) hanno studiato svariati modelli tutti derivati dalla stessa equazione con n differenti, sebbene non ci siano interpretazioni fisiche dei modelli stessi (Eykamp, 1995).

2.3.5 Controllo del fouling

Numerosi sono i diversi metodi di controllo del fouling studiati ed adottati. Tutti possono essere ricondotti a quattro macrocategorie (Sheikholeslami, 2007):

- Prevenzione della formazione dei precursori del fouling (*foulants*)
- Prevenzione nell'adesione dei *foulants* tra loro e su altre superfici
- Rimozione dei depositi dalle superfici
- Induzione della formazione dei *foulants* su superfici atte a quello scopo

Il fouling è un fenomeno complesso e, come già detto in precedenza, è funzione di molte variabili, tra cui: la tipologia, la concentrazione e la disponibilità di *foulants*, le condizioni idrodinamiche, la geometria e le caratteristiche delle superfici, la temperatura, il pH, la pressione, e tutti i fattori che possono modificare questi parametri.

Lo sviluppo di una strategia di pulizia ottimale della membrana dovrebbe portare a miglioramenti importanti del processo, al fine di aumentare la vita della membrana, mantenere le prestazioni della membrana e ridurre i costi per la sostituzione della stessa. Gli attuali metodi di pulizia delle membrane più utilizzati includono i metodi chimici e idraulici (Lee et al, 2001; Liikanen et al, 2002). La Figura 2.11 mostra l'andamento tipico delle pressioni durante i cicli di funzionamento e di lavaggio in controcorrente e di lavaggio chimico. I processi chimici consumano grandi quantità di reagenti anche costosi come la soda caustica e i tensioattivi che possono danneggiare il materiale della membrana e di conseguenza ridurre la durata della vita della membrana. Inoltre, come i metodi di pulizia idraulica quali *backflushing* (risciacquo) e *backwashing* (lavaggio), queste tecniche interrompono il processo continuo di filtrazione, aumentando i tempi di trattamento (Muthukumaran et al., 2004). Pertanto, anche se molte tecniche di pulizia sono state sviluppate per abbattere il fouling, queste sembrano essere praticamente insufficienti.

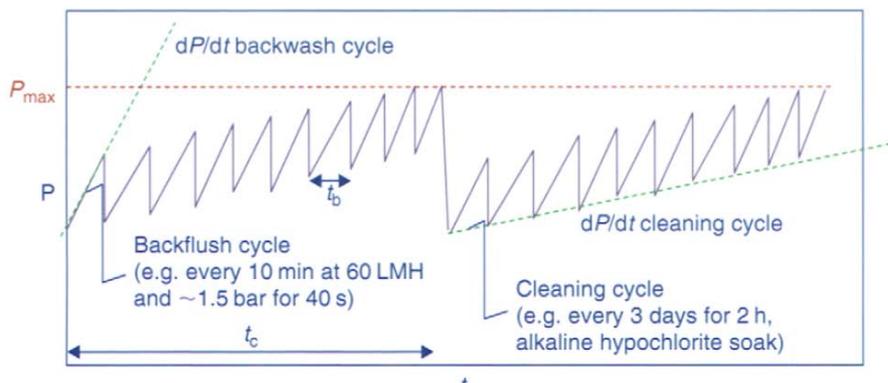


Figura 2.11 Variazione delle TMP in un processo di filtrazione a membrana interrotto da backflush e da un ciclo di lavaggio (Judd, 2006)

2.3.5.1 Strategie operative

Le condizioni operative riguardano il tipo e la quantità di *foulants*, le condizioni di flusso e i cambiamenti delle proprietà del fluido (es. T, P, pH).

Una delle strategie è quella di ridurre la concentrazione di foulants. Questo obiettivo si ottiene pretrattando il flusso prima della filtrazione, oppure introducendo nell'apparecchiatura di adduzione componenti chimici o biocidi in grado di alterare la propensione al fouling dei composti presenti nel flusso. Per ridurre la formazione di fouling particolato, anche una pre-filtrazione può essere un'alternativa efficace. Addolcimento, regolazione del pH, scambio ionico, flocculazione, coagulazione e pre-filtrazione sono tutti metodi impiegati per la precipitazione dei foulants, che ne riducono quindi la concentrazione nel flusso da trattare.

L'utilizzo di biocidi, come ad esempio fenolo, formaldeide, cloro, biossido di cloro, ipoclorito, cloroammine, perossido di idrogeno ed ozono, in continuo o a prestabiliti intervalli di tempo, permette un buon controllo del fouling biologico. Inoltre, per abbattere il fouling biologico non si può trascurare il controllo dei nutrienti. È chiaro che i nutrienti sono essenziali per la crescita biologica, ma non tutti contribuiscono ugualmente in questo processo. Individuando l'agente nutriente limitante (quello che viene prima esaurito dalla crescita batterica) tra C, N e P, la rimozione dello stesso può drasticamente ridurre la formazione del fouling (Wilf, 2010).

La temperatura, la pressione ed il pH rappresentano anch'essi dei fattori da tenere sotto controllo per limitare operativamente la crescita del fouling. In generale, una riduzione di temperatura si traduce in una riduzione della propensione alla formazione del fouling, eccetto alcuni particolari casi, ad esempio se la viscosità del fluido trattato aumenta al diminuire della temperatura o qualora le alte temperature generino una diminuzione delle forze motrici per la formazione del fouling. Anche l'aumento di pressione è direttamente proporzionale alla formazione del fouling. L'aumento della pressione genera un aumento della formazione del fouling, la correlazione è così stretta che molto spesso l'aumento di pressione è considerato come indice della formazione del fouling. Il pH della soluzione può influire sul processo di formazione del fouling in diversi modi. Generalmente condizioni acide inibiscono maggiormente il fouling (Wilf, 2010).

2.3.5.2 Strategie di progettazione

Altri importanti fattori che incidono sul controllo del fouling sono legati alle caratteristiche della superficie filtrante ed alla dimensione e alla geometria del reattore. La superficie tra le principali caratteristiche include (Sheikholeslami, 2007):

- Rugosità
- Idrofilia ed idrofobia
- Carica ed energia
- Inerzia chimica

Superfici rugose forniscono siti di nucleazione ideali per la crescita di tutti i tipi di depositi, quindi, una rugosità più alta in genere favorisce la formazione del fouling.

L'idrofilia e l'idrofobia di una superficie, come discusso nel paragrafo 2.2.1, sono legate al materiale che la compone. La tendenza è quella di realizzare e preferire membrane di materiali molto idrofili o che sono state modificate per essere rese idrofile (Wilf, 2010).

È importante, inoltre, considerare che, la formazione di fouling implica una riduzione del flusso di permeato. Questo fenomeno molto spesso induce erroneamente a sovradimensionare le unità di filtrazione. In un'unità sovradimensionata, però, il fouling si forma più velocemente a causa delle ridotte velocità di flusso durante lo start-up dell'unità stessa e questo comporta un aumento dei costi di impianto e di gestione (Sheikholeslami, 2007).

2.4 METODI DI PULIZIA DELLE MEMBRANE

Le ragioni principali che inducono a rimuovere i depositi dalle superficie delle membrane sono molteplici, tra cui: mantenere un'efficienza operativa massima, prevenire danni permanenti alle membrane, mantenere l'integrità del processo, mitigare i danni alle componenti a valle delle unità di filtrazione.

Il controlavaggio è la tecnica più diffusa di pulizia delle membrane. Ci sono però *foulants* che non vengono rimossi dai controlavaggi e per essi è richiesto l'aggiunta di agenti chimici che aumentano l'efficienza di rimozione.

Ogni tipologia di pulizia ha diverse caratteristiche (Wilf, 2010):

- *controlavaggio*: processo ad intermittenze regolari (1-4 volte all'ora) che può eliminare gli effetti del pore plugging dovuti alle alte velocità, riduce la concentrazione di particelle nel canale di alimentazione del flusso, riduce gli effetti della concentrazione per polarizzazione;
- *lavaggio ad aria*: strategia di mantenimento tra un ciclo di controlavaggio e l'altro, migliora il trasferimento di massa, effettua un'azione di scuotimento sulle fibre della membrana stessa;
- *risciaquo*: processo da realizzare anche contemporaneamente al ciclo di filtrazione oppure durante il controlavaggio;
- *lavaggio chimico o controlavaggio chimico*: metodo utilizzato come strategia di mantenimento realizzato da una volta al giorno ad una volta a settimana, viene effettuato principalmente con idrossido di sodio o cloro per abbattere il fouling organico, con acido cloridrico, citrico, ecc. per combattere il fouling inorganico e con biocidi (es. perossido di idrogeno) per combattere il fouling biologico;
- *lavaggio sul posto*: tecnica usata come strategia di ripristino a seguito di fouling pesante e persistente.

2.5 MEMBRANE PER LA RIMOZIONE DELLA NOM

La presenza materia organica naturale (NOM) è di rilevante importanza nel trattamento delle acque. La NOM, infatti, è il massimo precursore della formazione di sottoprodotti della disinfezione (DBPs), è in competizione con i prodotti organici sintetici per i siti di adsorbimento su carbone attivo, ed è il più importante foulant quando l'acqua viene trattata con filtrazione a membrana (Karanfil et al., 1999; Howe et al., 2006). Nei processi di microfiltrazione (MF) e ultrafiltrazione (UF) la NOM può coagulare sulla superficie della membrana o attaccarsi ai pori fino a formare un gel che è difficile da rimuovere con controlavaggio o lavaggio chimico. Di conseguenza si ha la formazione di incrostazioni, che comportano una pulizia più frequente ed una vita ridotta della membrana (Costa et al., 2006; Schafer et al., 2000).

Trovare approcci costo-efficienti per prevenire la formazione del fouling diventa una priorità.

Pre-trattamenti dell'acqua di alimentazione quali coagulazione (Figura 2.12), adsorbimento, scambio ionico o ossidazione chimica sono stati ampiamente studiati come una strategia per ridurre l'intasamento delle membrane da NOM (Carroll et al., 2000; Pikkarainen et al., 2004; Mozia et al., 2005; Haberkamp et al., 2007).

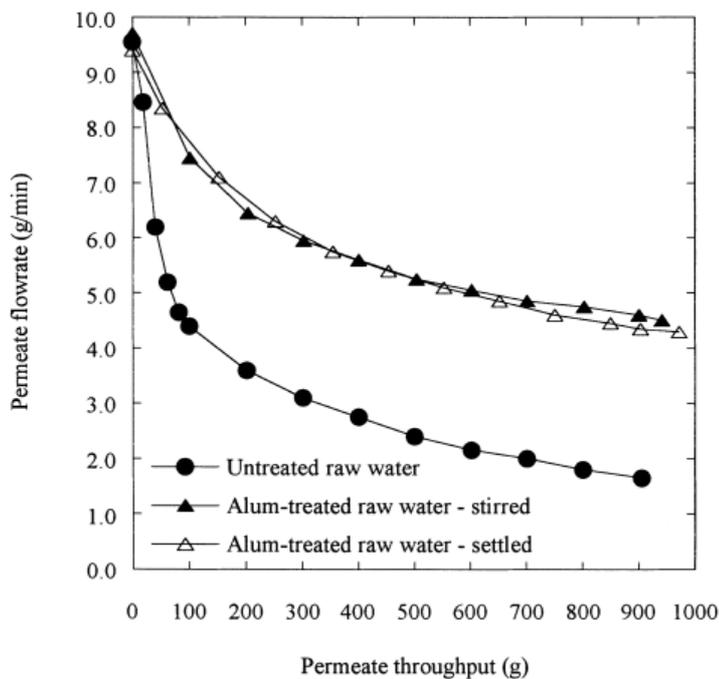


Figura 2.12 La diminuzione del flusso di permeato in funzione del permeato per flusso non trattato o trattato con alluminio (Carroll et al., 2000)

Sebbene la coagulazione abbattendo il contenuto di NOM (soprattutto biopolimeri e sostanze umiche ad elevato peso molecolare) contribuisce a ridurre l'intasamento delle membrane, in alcuni casi può verificarsi un aumento del fouling, presumibilmente perché complessi metallici che si formano durante la coagulazione possono agire come *foulants* (Maartens et al., 1999; Howe et al., 2006). Molti studi hanno evidenziato l'efficacia del trattamento combinato con adsorbimento.

2.5.1 Processo combinato di filtrazione a membrane e adsorbimento

In letteratura diverse sono state le tipologie di materiali adsorbenti impiegati insieme con i processi di filtrazione a membrane. Di seguito verranno discussi ed indagati i principali risultati ottenuti con studi con PAC e con particelle adsorbenti a base di ferro (HIOPs) ed alluminio (HAOPs) brevettate presso l'Università di Washington (HIOPs e HAOPs) (Benjamin et al., 2000 - US Patent 6113792).

L'adsorbente utilizzato nella maggior parte degli studi di trattamento ibrido di adsorbimento con filtrazione a membrana è il carbone attivato in polvere (PAC) (Pirbazari et al., 1992; Suzuki et al., 1998; Campos et al., 2000; Tomaszewska et al., 2002).

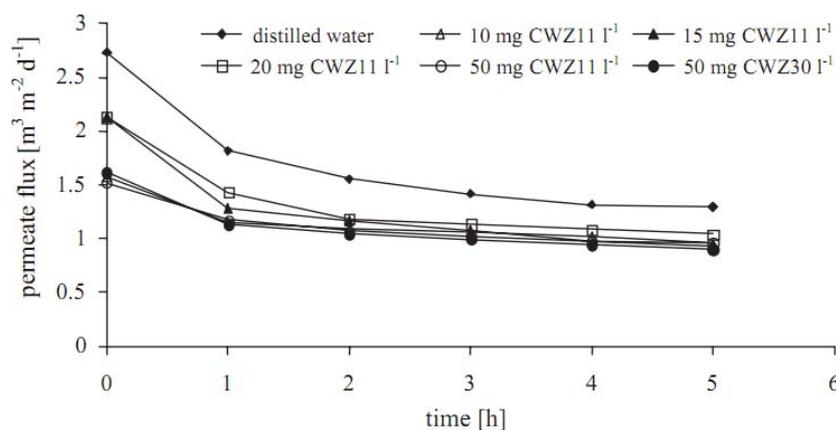


Figura 2.13 Variazioni del flusso di permeato al variare della concentrazione di PAC (Tomaszewska et al., 2002)

Il PAC è stato impiegato in genere per adsorbire una frazione significativa del carbonio organico e per ridurre la formazione di incrostazioni. Tuttavia, Lin et al. (1999) hanno evidenziato come il PAC risulti preferibilmente utile ad adsorbire le sostanze a basso peso molecolare, molecole che non sono dei foulant (Lin et al., 1999).

Lee et al. (2005) hanno riportato che, sebbene i PAC siano preparati a partire da diversi materiali di base (ad esempio, cocco, carbone o legno) essi tendono ad adsorbire diverse quantità di NOM, ma tutti i PAC indagati adsorbono preferibilmente molecole non foulant piuttosto che molecole foulant.

Recentemente, una resina a scambio ionico (MIEX[®]) è stata prodotta per rimuovere NOM in modo efficiente e quindi ridurre l'intasamento delle membrane (Kabsch-Korbutowicz et al., 2006).

Tuttavia, Humbert et al. (2007) hanno rilevato che MIEX[®] ha adsorbito selettivamente le frazioni a basso e medio peso molecolare della NOM, avendo relativamente poco effetto sulle molecole ad alto peso molecolare che erano principalmente responsabili dell'intasamento reversibile delle membrane (Humbert et al., 2007).

D'altra parte, Koh et al. (2006) hanno sviluppato un adsorbente polisulfone colloidale che ha rimosso selettivamente i foulants nella gamma da 20 a 200 kDa, anche se ha rimosso solo una piccola frazione del NOM globale (Koh et al., 2006).

Oltre alle caratteristiche di ogni adsorbente, le modalità con cui esso viene a contatto con la soluzione di alimentazione e con la membrana sembrano giocare un ruolo importante nella sua efficacia e nel suo impatto sulla formazione di fouling.

Il gruppo di lavoro del professor M. M. Benjamin, presso l'Università di Washington (Seattle, USA) ha mostrato che, quando l'adsorbente è costituito da ossido idrato di alluminio o di ferro, filtrare l'adsorbente prima di alimentare la soluzione al sistema comporta una maggiore formazione di fouling, proprio a causa della presenza delle particelle di adsorbente nel modulo della membrana stessa. Ad ogni modo sia questo approccio che quello con pre-adsorbimento rimuovono la stessa quantità di NOM (Chang et al., 1998; Zhang et al., 2003).

D'altra parte, Li et al. (2004) hanno dimostrato che l'aggiunta di PAC ad un sistema a membrana insieme con l'alimentazione (NOM+PAC) ha portato una maggiore formazione di fouling rispetto a quella ottenuta quando i PAC sono stati messi a diretto contatto con il flusso alimentato e poi rimossi prima che la soluzione sia entrata nel modulo a membrana (PAC-NOM) (Figura 2.14).

Infatti è stato riportato che quando si forma uno strato di PAC sulla superficie della membrana (precedentemente o contemporaneamente all'immissione della soluzione), il fouling si verifica più rapidamente rispetto al caso di assenza di adsorbente, anche se i PAC adsorbono una frazione significativa del DOC influente (Li et al., 2004; Zhang et al., 2003).

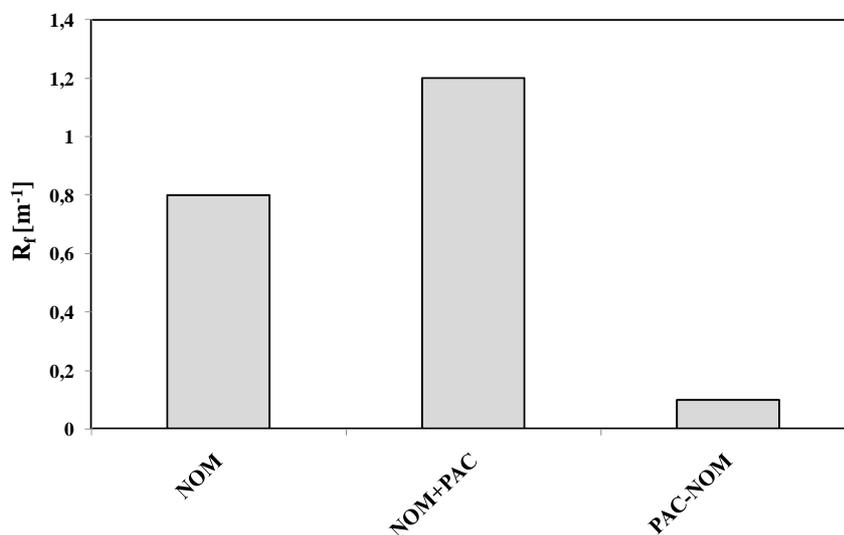


Figura 2.14 Resistenza R_f per vari campioni trattati (adattata da Li et al., 2004)

2.5.2 Membrane e adsorbimento con HIOPs e HAOPs

Il fouling da sostanza organica di una membrana di ultrafiltrazione a fibra cava è stato costantemente e sensibilmente ridotto utilizzando particelle di ossido di ferro riscaldato (HIOPs) per adsorbire NOM in sistemi di laboratorio (Chang et al., 1996; Chang et al., 1998; Zhang et al., 2003), soprattutto quando l'HIOPs è stata preventivamente depositata sulla superficie della membrana.

Sia i sali di ferro che di alluminio sono comunemente usati come coagulanti nel trattamento delle acque, ed entrambi possono a volte aggravare l'intasamento delle membrane. Poichè l'HIOPs sembrava fornire molti dei vantaggi per quanto riguarda la rimozione della NOM senza causare fouling, si è palesato l'interesse di determinare se un simile risultato potesse essere ottenuto anche con particelle di ossido di alluminio riscaldato (Heated Aluminum Oxide Particles - HAOPs).

Uno studio più recente, sempre del gruppo del professor M. M. Benjamin, confronta PAC, HIOPs e HAOPs in combinazione con microfiltrazione per rimuovere la NOM dalle acque del Lago di Washington (Kim et al., 2008).

L'HAOPs, l'HIOPs, e i PAC adsorbono alcuni foulant e alcune molecole non-foulant della NOM dalle acque superficiali. Per le dosi di adsorbente

impiegato, i PAC hanno rimosso una parte maggiore del DOC rispetto a HAOPs o HIOPs. Tuttavia, i PAC selettivamente hanno adsorbito una maggiore quantità di molecole non foulant della NOM, mentre HAOPs e HIOPs selettivamente hanno adsorbito molecole foulant (Figura 2.15).

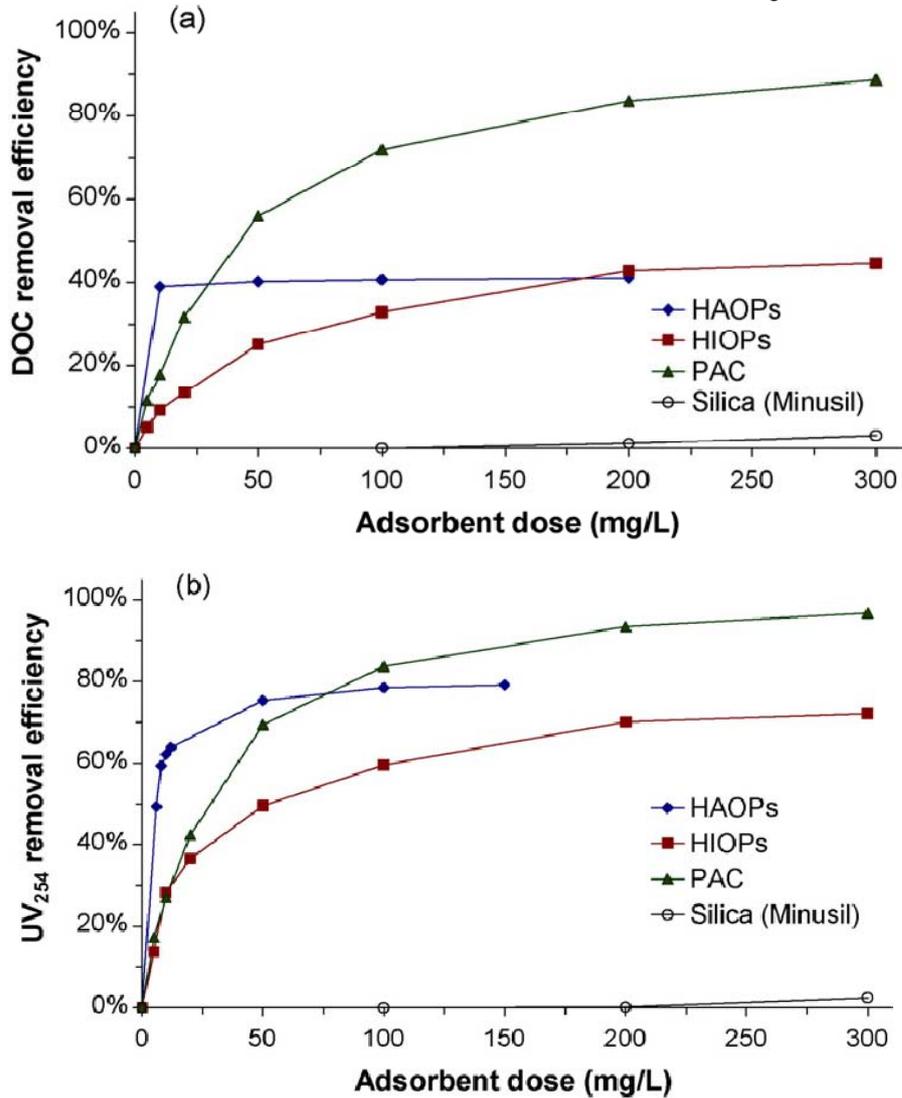


Figura 2.15 Rimozione del DOC (a) e dell'UV₂₅₄ (b) con HAOPs, HIOPs, PAC, and SiO₂ (Minusil) in reattori batch (Kim et al., 2008).

La maggiore rimozione dell' UV_{254} rispetto al DOC, da parte dell'HAOPs, suggerisce che l'adsorbente lega meglio con molecole idrofobiche (Buchanan et al., 2005).

Il fouling nel funzionamento con HAOPs predepositato sulla membrana è stato molto leggero, quasi nullo (Figura 2.16). Anche all'inizio della prova, quando lo strato HAOPs era molto sottile.

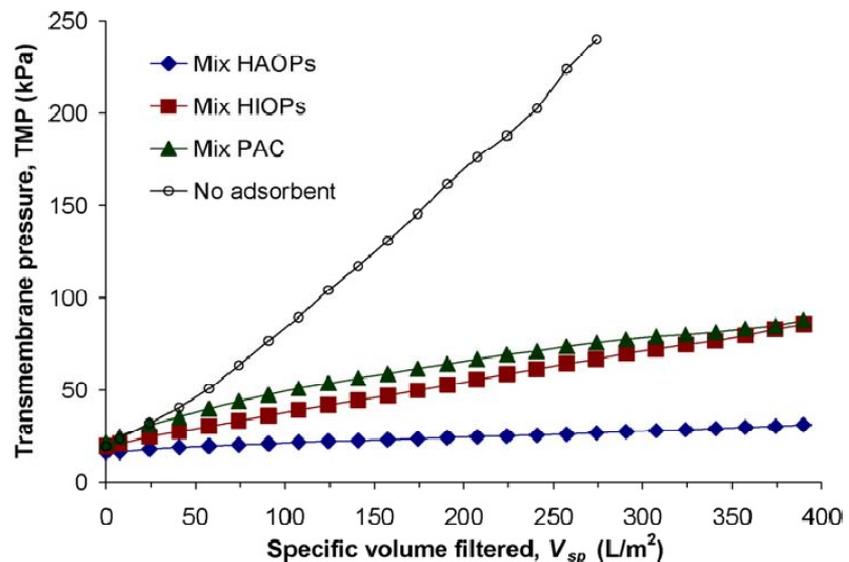


Figura 2.16 Aumento delle TMP durante la filtrazione a membrane di soluzioni contenenti acque superficiali e di differenti adsorbenti a concentrazioni di 200mg/L

In uno studio successivo (Kim et al., 2010) è stato ipotizzato l'andamento delle TMP attraverso lo strato di HAOPs predepositato (Figura 2.17).

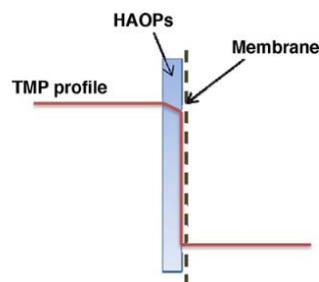


Figura 2.17 La rappresentazione schematica dell'andamento delle TMP attraverso lo strato di HAOPs e la membrana (Kim et al., 2010)

È stato dimostrato che lo strato di HAOPs e la sostanza organica in esso adsorbita non contribuiscono all'incremento sostanziale della resistenza idraulica alla permeazione. L'aumento delle TMP perciò è da considerarsi indice della presenza di fouling sulla superficie sottostante lo strato di HAOPs, ovvero sulla membrana stessa (Kim et al., 2010).

3 ULTRASUONI PER L'ABBATTIMENTO DELLA SOSTANZA ORGANICA

Gli ultrasuoni sono le onde sonore con frequenza compresa tra 20 kHz e 10 MHz. Essi si propagano in un mezzo sotto forma di onde di pressione che inducono un movimento vibratorio alle molecole la cui struttura viene alternativamente compressa e rarefatta: la distanza tra le molecole varia, oscillando intorno alla loro posizione media. Allorché l'intensità degli ultrasuoni viene incrementata, si raggiunge un punto in cui le forze intermolecolari non sono più in grado di mantenere intatta la struttura molecolare, che collassa (Mason, 2002; Mohajerani et al. 2010). Esistono ad oggi svariate applicazioni degli ultrasuoni in diversi campi, alcune volte a sfruttare le onde ultrasoniche e valutarne la risposta (es. misure della portata di liquidi, ecografie e controlli non distruttivi), altre volte a studiare gli effetti sul sistema generati dal campo ultrasonico applicato (es. pulizia, terapie mediche, ossidazione della sostanza organica in soluzioni acquose), queste possono essere così suddivise:

- applicazioni fisiche: determinazione delle profondità sottomarine (Mason et al., 1989), ricerca di imperfezioni nei materiali (Hoyle et al., 1994), misure delle portate di liquidi (Asher, 1987);
- applicazioni chimiche: idrolisi di dimetil solfato (Richards et al., 1927), miglioramento dell'estrazione liquido-liquido di acido acetico con acqua dalle miscele di acido acetico (Flisak et al., 1977), sintesi organica (Suslick, 1990), chimica dei polimeri (Thomas et al., 1959), sonocristallizzazione per la precipitazione di solidi in soluzioni supersature (Srinivasan et al., 1995);
- applicazioni in campo medico: terapie fisiche (Dunn, 1991), ecografie (Byrne et al., 1984; Kulier et al., 2011);
- applicazioni industriali: pulizia, degas ed estrazione nell'industria tessile (Thakore, 1990), nell'industria alimentare (Floros et al., 1994), nell'industria petrolifera (Hunicke, 1990).

Le principali applicazioni nell'ingegneria ambientale (Harvey et al., 1929; Mason, 2007; Naddeo et al., 2010a) sono riportate in Tabella 3.1.

Tabella 3.1 Stato di sviluppo dei processi ad ultrasuoni applicati in campo ambientale

Campo di applicazione	Processo	Stato di sviluppo	Riferimento
Acque potabili	Disinfezione	Scala pilota	Hulsmans et al., 2010
	Rimozione della sostanza organica	Scala di laboratorio	Matilainen et al., 2010
Acque reflue	Disinfezione	Scala pilota	Naddeo et al., 2009a
	Ossidazione	Scala pilota	Mohajerani et al., 2010
Fanghi	Minimizzazione della produzione di fango	Scala reale	Mues et al., 1995
	Pretrattamento a monte della digestione anaerobica	Scala reale	Braguglia et al., 2010
Rifiuti	Pretrattamento del percolato di discarica	Scala di laboratorio	Neczaj et al., 2005
	Distruzione di rifiuti pericolosi	Scala reale	Mason et al., 2002
Bonifica dei siti contaminati	Percolazione dei metalli in tracce dai sedimenti	Scala di laboratorio	Güngör et al., 2007
	Estrazione di metalli in tracce dai sedimenti	Scala di laboratorio	Meegoda et al., 2001
	Rigenerazione delle barriere permeabili reattive (PRB)	Scala reale	Geiger et al., 2002
Aria	Purificazione dell'aria	Scala di laboratorio	Hoffmann, 2000
	Riduzione degli NO _x da emulsificazioni olio/acqua	Scala reale	Behrend et al., 2000

I primi studi sperimentali relativi al funzionamento degli ultrasuoni su soluzioni liquide risalgono alla prima metà del XX secolo (Harvey et al., 1929). Ad oggi il maggior numero di applicazioni si hanno da un lato sulle acque potabili e sulle acque reflue (Naddeo et al., 2009b), impiegando gli ultrasuoni come processo di ossidazione avanzata (Psillakis et al., 2004; Naddeo et al., 2010b) o di disinfezione (Naddeo et al., 2010c), e dall'altro sui fanghi della depurazione (Naddeo et al., 2009c). Solo negli ultimi anni ci sono stati studi anche nel campo della protezione ambientale ed infatti, come riportato in Tabella 3.1, sono state condotte sperimentazioni anche sul pretrattamento dei rifiuti solidi

(Mason et al., 2002), la bonifica dei sedimenti contaminati (Meegoda et al., 2001) e la purificazione dell'aria (Hoffmann, 2000).

3.1 LA SONOCHIMICA

La sonochimica, branca della chimica che studia gli effetti dell'applicazione degli ultrasuoni sui sistemi chimici, è stata introdotta alla fine del XIX sec, il suo utilizzo, tuttavia, ha avuto interessanti sviluppi solo nella passata decade (Mason, 2007; Belgiorno et al., 2007).

Le sperimentazioni preliminari in campo ultrasonico sono datate al 1920. Negli anni '50 e '60 si compirono i primi passi sostanziali nel campo delle applicazioni chimiche ed industriali (Brown et al., 1965; El'Pilner, 1964). Negli anni successivi, le sperimentazioni sono state portate a termine senza una reale ed approfondita conoscenza dei meccanismi fisici di azione degli ultrasuoni. La situazione è cambiata intorno agli anni '80, in particolare nel 1986 quando, presso la Warwick University (U.K.), si è tenuto il primo simposio internazionale della sonochimica, da qui è partita la vera e propria ricerca riguardante l'applicazione degli ultrasuoni alla chimica (Mason et al., 2002).

Oggi, è ben noto che alla base della sonochimica c'è il fenomeno della cavitazione acustica, che è la formazione, lo sviluppo ed il collasso implosivo di bolle (o cavità) all'interno di un liquido sottoposto ad un intenso campo ultrasonoro (Mason et al., 2002; Belgiorno et al., 2007). In un mezzo liquido, infatti, le onde ultrasoniche generate da un trasduttore creano onde di pressione e di depressione ad altissima velocità. Quando la pressione negativa supera la resistenza a trazione molecolare del liquido (soglia di cavitazione) parte la cavitazione: si formano milioni di bolle che, durante le fasi di compressione e rarefazione crescono fino ad implodere, liberando energia e provocando un violento ed improvviso cambiamento della temperatura e della pressione nella zona interessata (Neppiras, 1980; Dehghani, 2005). Durante la cavitazione, secondo la teoria dell'hot-spot (punto caldo) per un brevissimo istante il collasso di bolle produce un innalzamento della temperatura fino a 5000 K ed una pressione di circa 1000atm: si ha la formazione di radicali liberi reattivi (e.g., $\cdot\text{OH}$, $\text{HO}\cdot_2$ and $\text{O}\cdot$) con un elevato potere ossidante (Furuta et al., 2004; Naddeo et al., 2007). Gli effetti indotti dalla cavitazione possono essere distinti in fisici, chimici e biologici (Suslick, 1990).

3.1.1 Effetti fisici

Il collasso di bolle di cavitazione in un liquido sottoposto ad un intenso campo ultrasonoro produce effetti fisici dentro e fuori dalla bolla, quali forze di taglio, microjet (o liquid-jet) ed onde shock (o onde d'urto) (Suslick, 1990).

Quando la cavitazione, prodotta in un liquido, avviene all'interfaccia solido-liquido (Figura 3.1), la bolla collassa in modo non omogeneo, asimmetrico, ed il liquido che affluisce nella bolla genera un violento getto (liquid-jet), diretto verso la superficie solida, con una velocità che si aggira intorno al 100m/s (Suslick et al., 1990).

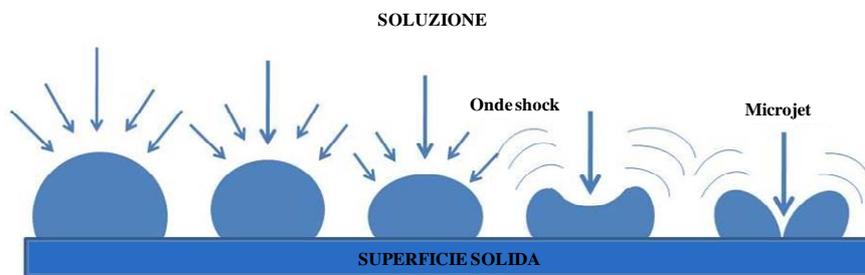


Figura 3.1 Collasso di una bolla di cavitazione in un liquido sottoposto a sonicazione (adattata da Naddeo et al., 2010c)

La formazione del microjet può avvenire anche grazie alla presenza, nel liquido, di microparticelle solide. In tal caso la formazione del microjet con distorsione della cavità durante il collasso avviene solo se le dimensioni di queste particelle sono maggiori della dimensione critica della bolla (Alex et al., 1995).

Durante il collasso della cavità si forma anche un'onda d'urto: la velocità di moto delle pareti della bolla prima del collasso si avvicina alla velocità del suono, poi, nella fase di collasso, il gas intrappolato nella bolla improvvisamente rallenta il moto delle pareti che, rompendosi, liberano una forte onda di pressione ovvero l'onda d'urto. Questo fenomeno provoca la frammentazione delle particelle aggregate presenti nel liquido e la rimozione delle particelle presenti su superfici solide (Alex et al., 1995; Landi et al., 2010).

Infine, il rapido collasso delle cavità produce forze di taglio, all'interno della massa liquida, che sono la causa della rottura dei legami chimici di alcuni polimeri disciolti nel liquido, mentre le forti oscillazioni delle bolle

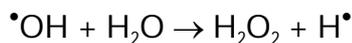
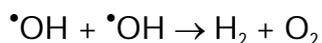
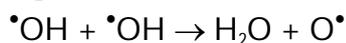
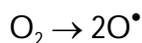
stabili ed il collasso delle bolle transitorie inducono un flusso fluido all'interno del liquido e provocano l'insorgenza di forze radiali sulle particelle, il cosiddetto effetto microstreaming (Alex et al., 1995).

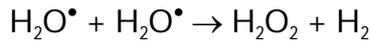
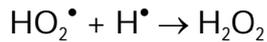
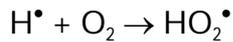
3.1.2 Effetti chimici

Gli effetti chimici della sonicazione per la degradazione di contaminanti nelle soluzioni acquose possono essere direttamente o indirettamente legati alle particolari condizioni che si creano nel liquido (temperature di circa 5000K e pressioni superiori a 1000atm). Infatti, poiché la temperatura e la pressione critiche dell'acqua valgono rispettivamente 647K e 217,7atm, si deduce che la cavitazione produce regioni supercritiche all'interno del liquido. In queste condizioni il vapore d'acqua subisce una dissociazione termica che porta alla formazione di specie fortemente ossidanti come l'ossidrile, l'idrogeno, il perossido di idrogeno e i radicali ossigeno (Hart et al., 1985, 1986, 1987; Henglein, 1993; Petrier et al., 1994).

Mason (2002) ha ipotizzato che la formazione dei radicali può avere come sorgente o il vapore del solvente oppure i composti volatili presenti nel liquido (Mason et al., 2002). I radicali primari formati possono essere convertiti attraverso reazioni secondarie ed innescare una catena radicalica, che reagisce con i substrati (includendo lo stesso solvente) oppure attacca altri radicali (che si ricombinano).

La generazione di radicali liberi durante l'irraggiamento ultrasonico in presenza di ossigeno disciolto in soluzione è descritta dai seguenti meccanismi (Mohajerani et al., 2010):





Se vediamo la bolla come un microreattore (Figura 3.2), tre sono le possibili zone di reazione che si formano durante la cavitazione acustica (Él'piner, 1959; Petrier et al., 1994; Hua et al., 1997; Thompson and Doraiswamy, 1999; Vinodgopal et al., 2003; Peller et al., 2001):

- cavità gassosa in collasso;
- interfaccia gas-liquido;
- soluzione.

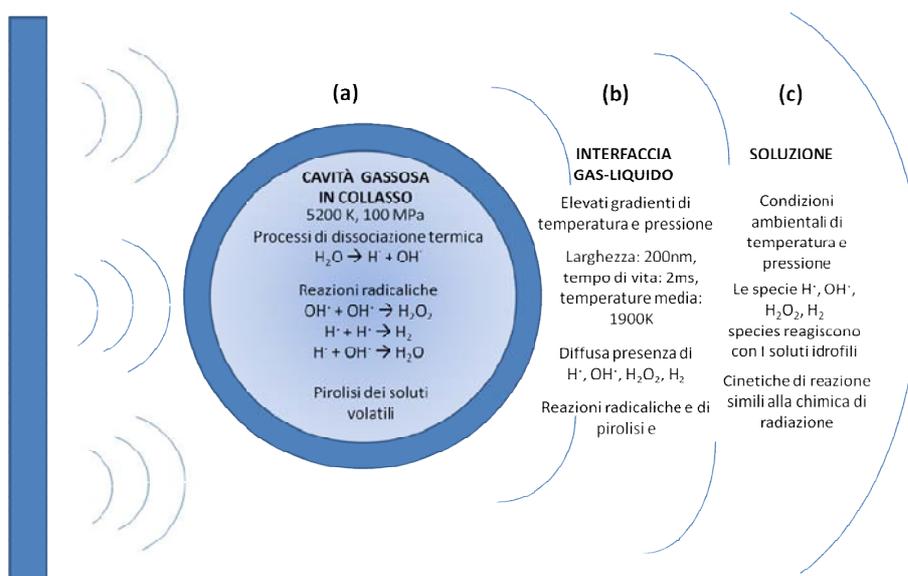


Figura 3.2 Schematizzazione delle zone di reazione in un liquido sottoposto a cavitazione ultrasonica (adattata da Naddeo et al., 2010c)

All'interno della bolla (Figura 3.2a) si generano reazioni di combustione e pirolisi dovute alle elevate temperature e pressioni, avviene la sonolisi del solvente o delle componenti volatili ed inizia la produzione di radicali. All' interfaccia gas-liquido (Figura 3.2b), invece, si compie la sonolisi

delle componenti non volatili dovute ai gradienti di pressione e di temperatura e ai campi elettrici ed inizia l'attacco dei radicali liberi prodotti dalle reazioni di dissociazione dell'acqua. Infine, nel mezzo liquido (Figura 3.2c) i soluti disciolti reagiscono con specie reattive espulse dalle bolle, si generano reazioni radicali e si originano effetti meccanici su solidi e metalli (erosione superficiale, lavaggio, degradazione di polimeri), accelerazioni di massa e trasferimenti di calore (Suslick et al., 1986; Kang et al., 1998; Chen et al., 2003; Adewuyi et al., 2005).

3.1.3 Effetti biologici

Gli effetti degli ultrasuoni sui sistemi biologici dipendono fortemente dalla frequenza, dall'intensità e dal tempo di sonicazione (Mason et al., 2002; Naddeo et al., 2010c).

Gli effetti biologici degli ultrasuoni possono essere così riassunti:

- distruzione delle pareti cellulari e rilascio di componenti della cellula nella circostante soluzione (i danni alle componenti della cellula, per esempio DNA e proteine, sono limitati se il tempo di sonicazione è breve) (Oyane et al., 2009);
- estrazione di sostanze organiche dalle piante;
- danneggiamento delle pareti cellulari e delle componenti della cellula ad altissima intensità (Von Sonntag, 1986);
- abbattimento di microrganismi (Naddeo et al., 2009a);
- miglioramento della decontaminazione batterica convenzionale (la disinfezione) dell'acqua (Naddeo et al., 2009a);
- distruzione del tessuto biologico (per esempio dei tumori o dei calcoli renali).

3.2 SISTEMI AD ULTRASUONI PER IL TRATTAMENTO DELLE ACQUE

Dal 1980, la maggior parte degli studi sonochimici sono stati generalmente condotti impiegando bagni ultrasonici o sonde ad ultrasuoni (Goodwin et al., 1990; Keil et al., 1999; Naddeo et al., 2010d).

Ad oggi diversi tipi di sistemi sono stati impiegati per gli studi di sonochimica e sono stati elencati nel dettaglio in un recente lavoro di review (Gogate et al., 2004a) ed in Figura 3.3 sono schematizzate le tipologie di reattori ad ultrasuoni più comunemente impiegate.

I sistemi ad ultrasuoni si caratterizzano in base alle proprietà ultrasoniche specifiche dei trasduttori (frequenza e potenza), alle proprietà geometriche del sistema (volume e posizione dei trasduttori ultrasonici) ed alle proprietà di funzionamento (reattore in batch o reattore in continuo).

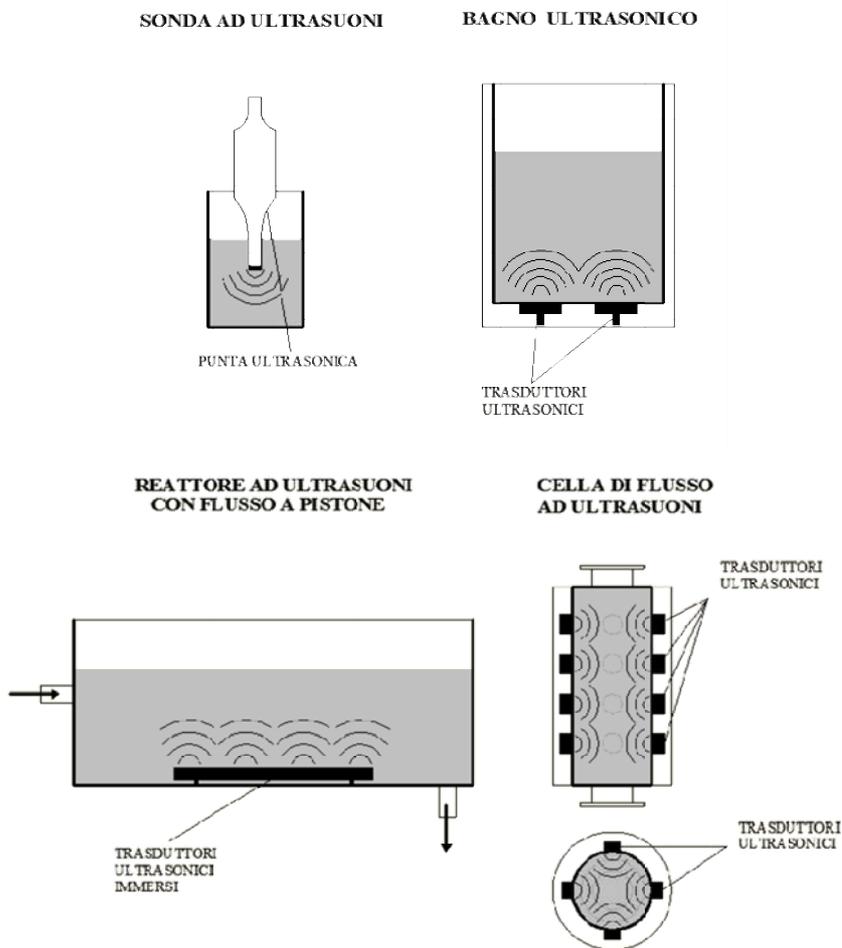


Figura 3.3 Tipologie di apparecchiature impiegate per la sonicazione di soluzioni liquide (adattata da Naddeo et al., 2010c)

La sonda ultrasonica è ideale per trattare piccoli volumi di acqua, poiché l'irraggiamento ultrasonico è ben localizzato alla base della punta di sonicazione e non è omogeneamente distribuito nel reattore contenente il liquido da trattare, come invece accade nel bagno ultrasonico, nel reattore con flusso a pistone e nella cella di flusso (Figura 3.3).

Il reattore con flusso a pistone a differenza del bagno ultrasonico è dotato di trasduttori immersi a diretto contatto con il liquido da trattare ed inoltre i volumi trattabili sono molto più grandi rispetto al bagno ultrasonico ed alla sonda.

Dall'altro lato, la cella di flusso è l'unico sistema, tra quelli illustrati, che funziona in pressione e il liquido viene sonicato in ogni direzione. La presenza di più trasduttori permette l'impiego combinato di trasduttori a diverse frequenze.

Attualmente, nonostante le differenti frequenze testate nei numerosi studi sulla sonochimica, i reattori impiegati per il trattamento delle acque hanno tutti forme molto simili (Gogate et al., 2004a).

3.3 STUDI SULLA DEGRADAZIONE DEI COMPOSTI ORGANICI CON ULTRASUONI

Negli ultimi anni l'applicazione degli ultrasuoni, come processo di ossidazione avanzata, è stata di notevole interesse per il trattamento dei contaminanti nelle acque (Matilainen et al., 2010). Studi sulla sonochimica hanno dimostrato l'efficacia del processo per la rimozione delle sostanze inquinanti nelle acque (Gogate et al., 2004b). I processi sonochimici che si avvalgono dell'utilizzo delle onde ultrasoniche possono essere impiegati per la degradazione di composti organici (Naddeo et al., 2009d) e molto spesso l'utilizzo dei soli ultrasuoni si è rivelato efficace solo con lunghi tempi di contatto (circa 5-6 h) (Martins et al., 2006; Ince et al., 2001; Vinodgopal et al., 2003).

I parametri del processo ad ultrasuoni saranno di seguito descritti rispetto all'abbattimento dei composti fenolici perché ottimi indicatori della rimozione della sostanza organica (Zhang et al., 2007). Il fenolo ed i suoi derivati, inoltre, appartengono ad un gruppo di contaminanti che si ritrovano frequentemente nell'ambiente (Fang et al., 1997). Essi sono largamente impiegati nella produzione di molti materiali, come i disinfettanti, le resine e gli adesivi, gli erbicidi ed i pesticidi, i materiali

plastici, i coloranti e i farmaci comuni (es. aspirina) (Entezari et al., 2003; Lesko et al., 2006; Lathasreea et al., 2004; Beltran et al., 2005) . Sono considerati come inquinanti prioritari data la loro pericolosità per gli organismi anche a basse concentrazioni e molti di essi sono classificati come inquinanti pericolosi poiché sono potenzialmente dannosi per la salute umana (Fang et al., 1997). La maggior parte di essi è riconosciuta essere cancerogena (Czaplicka et al., 2004). Dalle regolamentazioni di diverse nazioni nel mondo si evince che la massima concentrazione ammissibile negli effluenti è di 1ppm (US-EPA regulations; Mahamuni et al., 2006). In Italia il limite imposto per gli scarichi di reflui industriali sui fenoli è di 0.5 mg/L per gli scarichi in corpo idrico superficiale e di 1 mg/L per gli scarichi in rete fognaria (Tabella 3a Allegato 5 alla Parte III del D.Lgs. 152/2006). Per questo, anche a basse concentrazioni, i fenoli rappresentano un ostacolo anche per il riutilizzo delle acque.

Molti sono gli studi condotti con successo sulla degradazione sonochimica del fenolo e dei composti fenolici (Vassilakis et al., 2004; Mahamuni et al., 2006; Landi et al., 2010). Gli elevati rendimenti degli ultrasuoni nella degradazione del fenolo (Tabella 2) e dei composti fenolici (Tabella 3) dipendono dai parametri ultrasonici (frequenza, potenza) e sono considerati proporzionali all'abbattimento delle molecole organiche nelle acque potabili e nelle acque reflue (Zhang et al., 2007).

3.3.1 Dipendenza dalla frequenza

Molti studi sono stati condotti per valutare la degradazione del fenolo (Tabella 3.2) e dei composti fenolici (Tabella 3.3) al variare della frequenza ultrasonica (Petrier et al., 1997; Naffrechoux et al., 2000). Papadaki et al. (2004) hanno studiato l'effetto di ultrasuoni (potenza nominale di 250 W) a bassa frequenza (20 kHz) per la rimozione di contaminanti organici contenenti composti aromatici come il fenolo (100 mg/L). La rimozione del fenolo è stata di circa il 10% dopo 180 min di sonicazione. Maleki et al. (2007) hanno valutato che la degradazione del fenolo (100 mg/L) con ultrasuoni a bassa frequenza (potenza nominale di 500 W) dopo 300 min di trattamento è stata solo del 13%. Gogate et al. (2004b) hanno valutato i rendimenti nell'abbattimento di fenolo al variare della frequenza e utilizzando una combinazione di frequenze. I risultati, dopo 90min di sonicazione, hanno mostrato che all'aumentare della frequenza aumenta anche il rendimento: 11,7% con 20 kHz, 13%

con 30 kHz e 13,9% con 50 kHz. Dalla combinazione delle tre frequenze (20 kHz+30 kHz+50 kHz) si ottiene un rendimento del 21,4% (potenza nominale di 900 W). Questo implica che dall'impiego combinato di diverse frequenze, anche se non si sviluppano effetti sinergici, si hanno rendimenti maggiori. Il motivo è da ricercare nel collasso delle bolle di cavitazione che aumenta all'aumentare della frequenza ed è maggiore comparando frequenze multiple con frequenze singole. Inoltre, dato che l'evento di collasso delle bolle è adiabatico, aumentate le pressioni di collasso, naturalmente aumentano anche le temperature massime raggiungibili nelle cavità e di conseguenza aumenta il numero di radicali liberi che si generano ed il fenomeno della cavitazione è maggiore (Gogate et al., 2004c). Questo è in accordo con quanto esposto nei paragrafi precedenti circa la teoria dell'hot-spot e la teoria dei radicali liberi.

L'abbattimento mediante sonicazione del p-clorofenolo è stato studiato con l'impiego di ultrasuoni (potenza rilasciata 35 W) ad altissima frequenza: 1,7 MHz (Hao et al., 2004). A questa frequenza entrano in gioco diversi fattori che controllano il processo. In particolare, è stato dimostrato che, aumentando la concentrazione iniziale di p-clorofenolo di circa 50 volte, aumenta anche la degradazione passando da 1,47 mg a 10,6 mg in 200 mL di soluzione trattata. Studi di spettrometria di massa hanno, inoltre, dimostrato che a 1,7 MHz dopo 2 h di sonicazione non si osservano nuove linee dello spettro diverse da quelle del p-clorofenolo. Questo indica che non si creano né prodotti intermedi né sottoprodotti di reazione (Hao et al., 2004).

Tabella 3.2 Degradazione sonochimica del fenolo

Concentrazione iniziale	Condizioni di processo	Risultati migliori ottenuti in ciascuno studio con l'impiego di soli ultrasuoni	Reference
5·10 ⁻⁴ M	Reattore ultrasonico Volume trattato: 200 mL Frequenza: 487 kHz Potenza: 60 W Potenza dissipata: 30 W	Tempo di sonicazione: 120min Abbattimento: >90%	Petrier et al., 1994

Concentrazione iniziale	Condizioni di processo	Risultati migliori ottenuti in ciascuno studio con l'impiego di soli ultrasuoni	Reference
10 ⁻³ M	Reattore ultrasonico Frequenza: 200 kHz Potenza dissipata: 30 W	Velocità di degradazione: 4.9µM/min	Petrier et al., 1997
1.06·10 ⁻⁴ mmol/L	Sonda ultrasonica Volume trattato: 36 mL Frequenza: 30 kHz Potenza dissipata: 17.2 W	Tempo di sonicazione: 80min Abbattimento: 50%	Wu et al., 2001
0.67mM	Sonitube™ Volume trattato: 350 mL Frequenza: 35 kHz Potenza: 50 W	Tempo di sonicazione: 150min Abbattimento: 20%	Entezari et al., 2003
100mg/L	Sonda ultrasonica Volume trattato: 50 mL Frequenza: 22.7 kHz Potenza: 240 W	Tempo di sonicazione: 90min Abbattimento: 16%	Gogate et al., 2004b
	Cella di flusso Volume trattato: 7L Frequenze: 20 kHz+30 kHz+50 kHz Potenza: 900 W	Tempo di sonicazione:90min Abbattimento: 22%	
100mg/L	Sonda ultrasonica Frequenza: 20 kHz Potenza: 250 W	Tempo di sonicazione: 600min Abbattimento: 20%	Papadaki et al., 2004
25µmol/L	Sonda ultrasonica Frequenza: 20 kHz Potenza: 600W Temperatura: 20°C	Tempo di sonicazione: 40min Abbattimento: 50%	Zheng et al., 2005

Concentrazione iniziale	Condizioni di processo	Risultati migliori ottenuti in ciascuno studio con l'impiego di soli ultrasuoni	Reference
1mg/L	Reattore ultrasonico Frequenza: 35 kHz Potenza esterna: 500W Potenza ceduta: 2.5W/cm ²	Tempo di sonicazione: 300min Abbattimento: >80%	Maleki et al., 2005
100µmol/L	Reattore ultrasonico Frequenza: 200 kHz Potenza: 200W Temperature: 20°C	Tempo di sonicazione: 60min Abbattimento: >60%	Nakui et al., 2007

In un recente studio sulla degradazione del 4-clorofenolo, invece, impiegando ultrasuoni a 20 kHz da soli (potenza rilasciata 29 W) o in combinazione con fotocatalisi con Bi₂O₃/TiZrO₄ (Neppolian et al., 2011), si è manifestata la formazione di molti prodotti intermedi (benzoquinone, 4-clorocatecol, catecol, idroquinone e molti altri prodotti intermedi minori).

La ragione di questi risultati apparentemente discordanti può risiedere nelle differenti frequenze ultrasoniche impiegate. In particolare, si può affermare che a frequenze molto elevate (> 1 MHz) il processo di ossidazione avviene raramente.

La degradazione potrebbe quindi essere spiegata con un altro meccanismo: le molecole di p-clorofenolo venendo immediatamente assorbite all'interno delle cavità si degradano per pirolisi nelle cavità stesse, dove diventano rapidamente molecole inorganiche (Hao et al., 2004).

Jiang et al. (2006) hanno valutato la velocità di reazione nella degradazione del 4-clorofenolo al variare della frequenza (20, 200, 500 e 800 kHz) con potenza ultrasonica di 30 W. Dai risultati si osserva che la massima velocità di reazione è stata ottenuta a 200 kHz. Quindi per frequenze maggiori (500 e 800 kHz) il rendimento di degradazione è stato inferiore, anche se sempre superiore a quello ottenuto a 20 kHz.

Tabella 3.3 Degradazione sonochimica di composti fenolici

Composto	Concentrazione iniziale	Condizioni di processo	Risultati migliori ottenuti in ciascuno studio con l'impiego di soli ultrasuoni	Reference
4-clorofenolo	500 μ M	Frequenza: 200 kHz Potenza: 30W Temperatura: 20°C	Velocità di degradazione: 5.8 μ M/min	Jiang et al., 2006
4-clorofenolo	0.035mg/L	Frequenza: 1.7 MHz Potenza: 35W Temperatura: 25°C	Tempo di sonicazione: 60min Abbattimento: 21%	Hao et al., 2004
4-clorofenolo	0.09mM	Sonda ultrasonica Frequenza: 20 kHz Potenza: 475W Temperatura: 36-39°C	Tempo di sonicazione: 20min Abbattimento: 50%	Teo et al., 2001
2-, 3-, 4-clorofenolo pentaclorofenolo	100 μ M	Frequenza: 200 kHz Potenza: 200W Saturazione con argon	Tempo di sonicazione: 60min Abbattimento: 100%	Nagata et al., 2000
2-, 3-, 4-clorofenolo (CPOH)	80 μ M	Frequenza: 20 kHz Potenza: 50W Saturazione con aria	Costanti di degradazione: 2-CPOH 4.8·10 ⁻³ min ⁻¹	Serpone et al., 1994
p-nitrofenolo	5·10 ⁻³ mol/dm ³	Frequenza: 321 kHz Densità: 170W/kg Temperatura: 25°C pH: 4	Rendimento energetico: 27 mol/J	Tauber et al., 2000
p-nitrofenolo	10 ppm	Bagno ultrasonico Volume trattato: 7L Frequenza: 25 kHz Potenza: 1kW Temperatura: 30°C	Tempo di sonicazione: 240min Abbattimento: 20%	Mishra et al., 2010

L'aumento della frequenza, quindi, può generare due effetti contrari: da un lato una maggiore ossidazione garantita dall'aumento della fuoriuscita di radicali liberi dalle bolle di cavitazione, con successiva reazione degli stessi con la sostanza organica presente all'interfaccia gas-liquido, dall'altro, invece, una minore ossidazione a causa della minore dimensione delle bolle che comporta una minore energia di collasso e quindi un innalzamento della soglia di cavitazione (Figura 3.4).

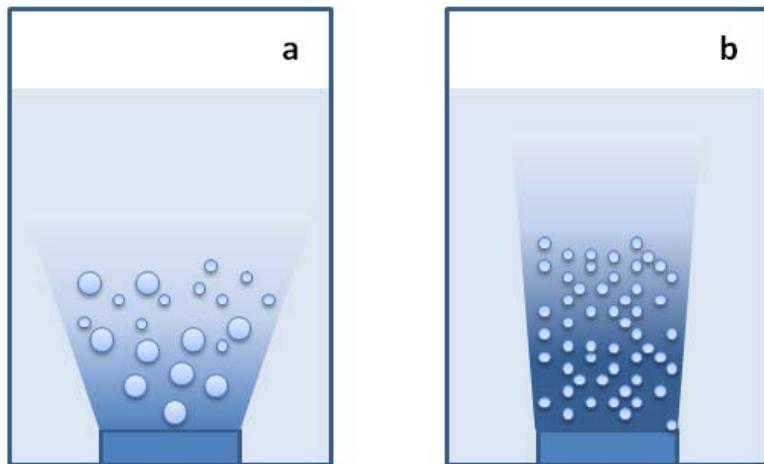


Figura 3.4 Schematizzazione dell'irraggiamento ultrasonico per basse (a) ed alte (b) frequenze ultrasoniche in una soluzione liquida

Maggiori efficienze sono garantite anche dalla localizzazione dei radicali nella soluzione: con frequenze più alte, infatti, i radicali sono distribuiti in tutto il volume trattato, al contrario a basse frequenze si collocano intorno alla superficie del trasduttore (Petrier et al., 1994).

In definitiva, per ottenere la massima velocità di reazione sonochimica, ci dovrebbe essere una frequenza ultrasonica ottimale a seconda delle reazioni indotte dai radicali $\cdot\text{OH}$.

3.3.2 Dipendenza dalla temperatura

L'aumento di temperatura, che si genera in un liquido sottoposto a sonicazione, influisce sulla degradazione dei composti organici. Per valutare l'effetto esclusivo degli ultrasuoni, perciò, la maggior parte degli

studi di degradazione sonochimica dei fenoli viene realizzata in condizioni di temperatura controllata.

Per valutare la dipendenza del processo dalla temperatura sono stati effettuati studi per l'abbattimento di composti fenolici naturali senza il controllo della temperatura (Vassilakis et al., 2004). Questo si traduce in un graduale aumento di temperatura della soluzione attraverso dissipazione di calore.

Generalmente, l'aumento netto di temperatura causa l'aumento dei rendimenti di rimozione. Questo, però, avviene finché non si raggiunge il punto in cui il sistema è dominato dalla pressione. Oltre questo punto, infatti, un ulteriore aumento della temperatura del liquido genera una riduzione delle velocità di degradazione (Vassilakis et al., 2004). Vassilakis et al. (2004) hanno dimostrato che la rimozione aumenta all'aumentare della potenza applicata e al diminuire della temperatura di soluzione. All'aumentare della potenza, il numero di bolle che collassano aumenta ed aumenta la degradazione dei composti organici.

Il fatto che la rimozione diminuisca all'aumentare della temperatura si ritiene associato con il livello soglia di energia necessaria per la formazione delle bolle e con l'intensità di esplosione delle bolle stesse.

La massima temperatura ottenuta durante il collasso della bolla è data dall'espressione:

$$T_{\max} = T_0 (P/P_0)^{(\gamma-1)}$$

dove T_0 è la temperatura di soluzione, P_0 è la pressione di vapore della soluzione, P è la pressione del liquido durante il collasso e γ è il rapporto dei poteri calorifici (C_p/C_v).

L'effetto della temperatura sulla degradazione sonochimica è un argomento relativamente complesso e strettamente legato alle proprietà ed alle condizioni di reazione di ciascun sistema. Perciò non deve sorprendere che diversi studi riportino risultati contrastanti riguardo all'effetto della temperatura (Thompson et al., 1999; Adewuyi, 2001).

3.3.3 Dipendenza dal pH

Un altro parametro di rilevante importanza nel controllo dei processi ultrasonici è il pH. Il pH non ha un effetto diretto sull'intensità di cavitazione, ma condizioni acide aiutano ad incrementare la presenza

delle forme molecolari dei composti organici in soluzione. Aumentando la concentrazione di questi composti all'interfaccia gas-liquido, aumenta di conseguenza la quantità di sostanza esposta a cavitazione (Chakinala et al., 2007).

La quasi totalità degli studi di degradazione dei fenoli con ultrasuoni riportano che valori di pH bassi inducono una maggiore degradazione dei fenoli (Kotronarou et al., 1991; Okouchi et al., 1992; Maleki et al., 2005).

Inoltre, per studiare gli effetti del pH, la pKa del reagente gioca un ruolo fondamentale (Chakinala et al., 2007).

Nello studio della degradazione del fenolo in soluzioni acquose con trattamento ultrasonico (17.2W e 30 kHz), Wu et al. (2001) hanno riportato che le specie ioniche del fenolo sono predominanti quando il pH è superiore a 10 (valore del pKa del fenolo a 25°C).

La frazione di fenolo sotto forma molecolare, e non ionica, è maggiore quando il pH è più basso.

Le forme ioniche si concentrano sfortunatamente nell'interfaccia gas-liquido, dove l'ambiente è fortemente idrofobico e non possono, perciò, vaporizzare all'interno delle bolle, possono solo reagire con i radicali $\bullet\text{OH}$ presenti in acqua.

Invece, il fenolo nello stato molecolare penetra più facilmente nell'interfaccia gas-liquido e quindi vaporizza nelle bolle di cavitazione. In questo modo può reagire sia all'interno che all'esterno con i radicali $\bullet\text{OH}$ (Chen et al., 2002).

Lo stesso tipo di reattività è stato trovato da Hamdaoui et al. (2008) e Neppolian et al. (2011) per il 4-clorofenolo. Per valori di pH superiori a pKa (pari a 9,5), il composto è nella forma ionizzata e non viene prontamente assorbito all'interfaccia gas-liquido come invece avviene per la forma protonata che si manifesta per $\text{pH} < \text{pKa}$. Nella sua forma protonata il 4-clorofenolo è presente in maggiori concentrazioni sulla superficie della bolla e quindi è più facilmente soggetto all'attacco radicalico (Hamdaoui et al., 2008).

Specie neutre e specie ioniche hanno affinità differenti alle bolle di cavitazione e questo dipende dalla natura delle specie (idrofobiche o idrofile).

Le condizioni operative di pH ottimale, quindi, devono essere scelte sempre in relazione al sistema studiato e cercando di facilitare il trasferimento delle specie reagenti alle zone in cui la cavitazione è più

intensa, ovvero all'interno della bolla di cavitazione (Tauber et al., 2000; Jiang et al., 2002; Chakinala et al., 2007).

3.4 PROCESSI COMBINATI AD ULTRASUONI E ADSORBIMENTO PER LA RIMOZIONE DI FENOLI

Uno dei trattamenti più utilizzati per la rimozione della sostanza organica presente in piccole concentrazioni è l'adsorbimento.

Recenti studi hanno dimostrato che gli ultrasuoni migliorano le proprietà di adsorbimento di diversi materiali adsorbenti per molti contaminanti presenti in soluzione acquosa. Molte di queste ricerche, come visto per gli studi sonochimici (cfr. paragrafo 3.3), utilizzano il fenolo come indicatore della presenza di sostanza organica.

L'adsorbimento è un processo che si è dimostrato altamente efficace per la rimozione del fenolo e dei suoi derivati dalle acque (Dabrowsky et al., 2005; Landi et al., 2010).

La quantità di fenolo adsorbito, q_t (mg/g).al tempo t (h) è espressa come:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{W}$$

dove C_0 (mg/L) e C_t (mg/L) sono, rispettivamente, la concentrazione di fenolo in fase iniziale e al tempo t , V (L) è il volume della soluzione e W (g) è il peso del carbone utilizzato nelle soluzioni.

Il carbone attivo, tra gli adsorbenti convenzionali, è quello che ha mostrato un'ottima capacità di adsorbimento per le suddette sostanze inquinanti (Coughlin et al., 1968; Hameed et al., 2008).

Uno studio di Hameed et al. (2008), riportato in Figura 3.5, descrive l'andamento di q_t nel tempo per diverse concentrazioni di 2, 4, 6 triclorofenolo (TCP).

L'andamento delle cinetiche mostra che l'adsorbimento di TCP aumenta col tempo e raggiunge prima l'equilibrio per soluzioni con concentrazione iniziale più bassa.

I risultati rivelano che l'adsorbimento del TCP è più veloce nelle prime fasi del periodo di contatto e diventa più lento in prossimità dell'equilibrio.

Questo fenomeno è dovuto alla presenza di numerosi siti attivi disponibili durante la fase iniziale, successivamente, i siti rimasti liberi sono più difficilmente occupabili a causa delle forze repulsive tra le molecole di soluto sulla superficie solida e nella soluzione (Hameed et al., 2008).

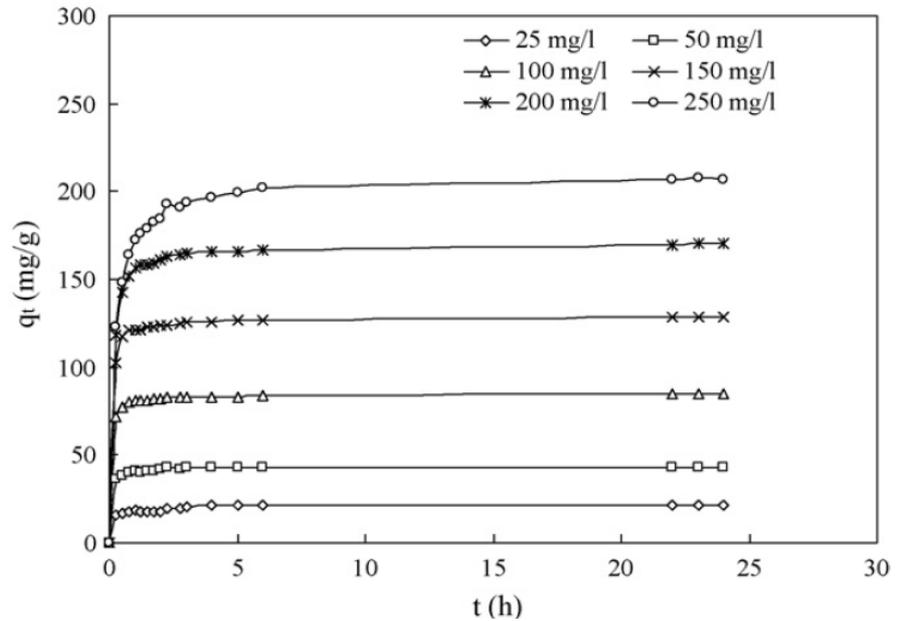


Figura 3.5 Adsorbimento su carboni attivi di TCP a differenti concentrazioni (Hameed et al., 2008)

Tra le più comuni isoterme (Freundlich e Langmuir) quella che meglio approssima l'isoterma di adsorbimento di fenoli su carboni attivi è quella di Freundlich:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n}$$

dove q_e è la capacità di adsorbimento ($\text{mg}_{\text{adsorbato}}/\text{g}_{\text{adsorbente}}$), C_e è la concentrazione di adsorbato all'equilibrio, K_F e $1/n$ sono i parametri caratteristici della curva che possono essere ricavati come l'intercetta e il coefficiente angolare del plottaggio logaritmico della curva:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$$

D'altro canto, anche l'utilizzo della cavitazione per la degradazione del fenolo è stato recentemente indagato (Kidak et al., 2006; Gogate, 2008). La cavitazione e le reazioni sonochimiche generate dall'impiego di ultrasuoni possono contribuire sia alla decomposizione dei composti chimici (Serpone et al., 1994; Naddeo et al., 2009d; Naddeo et al., 2010d) che all'ossidazione della sostanza organica (NOM) in acqua (Naddeo et al., 2007) e nelle acque reflue (Naddeo et al., 2009b; Naddeo et al., 2009c).

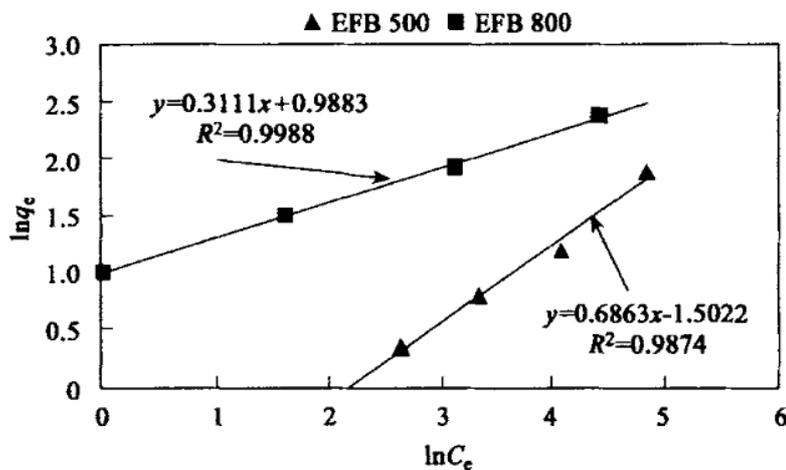


Figura 3.6 Isotherme di adsorbimento di Freunlich linearizzate per adsorbimento di fenolo su due differenti tipologie di carboni attivi (Alam et al., 2007)

Molti studi, effettuati sulla degradazione sonochimica del fenolo e dei clorofenoli (Vassilakis et al., 2004), come visto nei precedenti paragrafi, hanno evidenziato che gli ultrasuoni attraverso la cavitazione degradano il fenolo in dipendenza dalle condizioni ultrasoniche ed in particolare dalla frequenza.

Le migliori condizioni di degradazione di questi composti sono le alte frequenze (Petrier et al., 1997; Naffrechoux et al., 2000). L'efficienza più grande potrebbe dipendere dalla posizione dei radicali nella soluzione (cfr. paragrafo 3.3.1): ad alte frequenze i radicali sono distribuiti in tutto il volume, mentre a basse frequenze si trovano intorno alla superficie del trasduttore (Petrier et al., 1994).

Recenti studi hanno indagato l'effetto degli ultrasuoni sui processi di adsorbimento/desorbimento di composti fenolici (Rege et al., 1998; Hamdaoui et al., 2009).

Il primo studio combinato risale al 1998 (Rege et al., 1998). Rege et al. (1998) hanno studiato il desorbimento di fenolo su carbone attivo mediante ultrasuoni. I risultati hanno mostrato che il tasso di desorbimento in presenza di ultrasuoni a 40 kHz è stato maggiore di quello ottenuto senza l'impiego combinato di ultrasuoni (Figura 3.7).

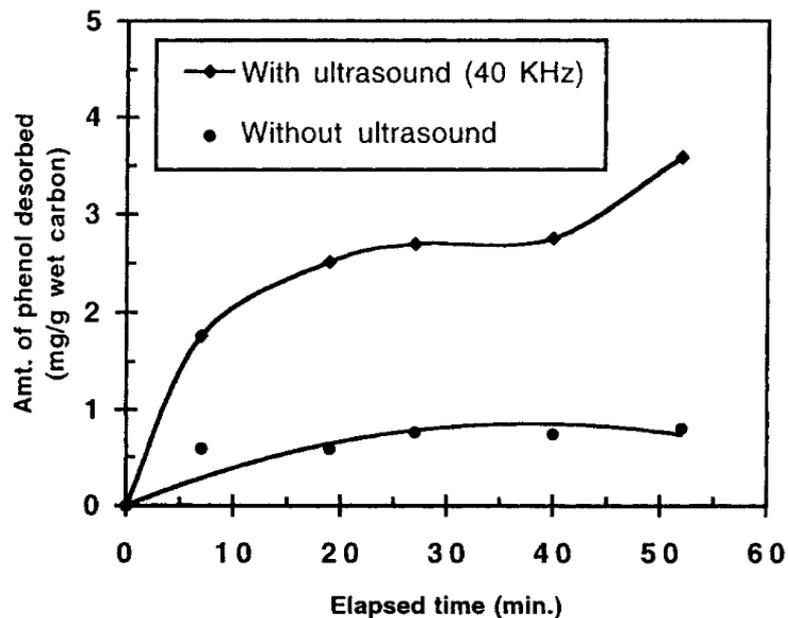


Figura 3.7 Quantità di fenolo desorbita da carbone attivo con ultrasuoni (curva superiore) (40 kHz e 120W) e senza ultrasuoni (curva inferiore) (Rege et al., 1998)

Inoltre, l'effetto ottenuto con ultrasuoni a 1,44 MHz è stato maggiore perché una maggiore frequenza impedisce la polverizzazione del carbone. Lo studio ha anche dimostrato che la cavitazione per il desorbimento è favorita ad alta temperatura e all'aumentare della potenza ultrasonica (Rege et al., 1998).

Il processo combinato (GAC+US) è stato testato anche per l'adsorbimento del fenolo. Schuller e Yang (Schueller et al., 2001) hanno rilevato che per l'adsorbimento in batch, gli ultrasuoni agiscono come un mixer, migliorando il coefficiente di trasferimento di massa attraverso la cavitazione e l'*acoustic streaming*, quest'ultimo sembra essere il meccanismo più importante tra i due (Schueller et al., 2001).

Le cinetiche di adsorbimento seguono tre step fondamentali:

- Trasferimento di massa, nel quale gli ioni viaggiano verso la superficie esterna dell'adsorbente;
- diffusione particellare, in cui gli ioni viaggiano all'interno dei pori dell'adsorbente;
- adsorbimento degli ioni di adsorbato sull'intera superficie dell'adsorbente.

Gli ultrasuoni sono in grado di aumentare soprattutto la velocità di adsorbimento nel primo step (Schueller et al., 2001).

Breitbach e Bathen (2001) hanno rilevato che gli ultrasuoni non solo sono in grado di promuovere il desorbimento ma migliorano anche il trasferimento di massa di processi di adsorbimento.

Successivamente, Hamdaoui et al. (2003) hanno studiato gli effetti degli ultrasuoni (20 kHz) nel processo di adsorbimento di p-clorofenoli (p-CP) su GAC (Figura 3.8).

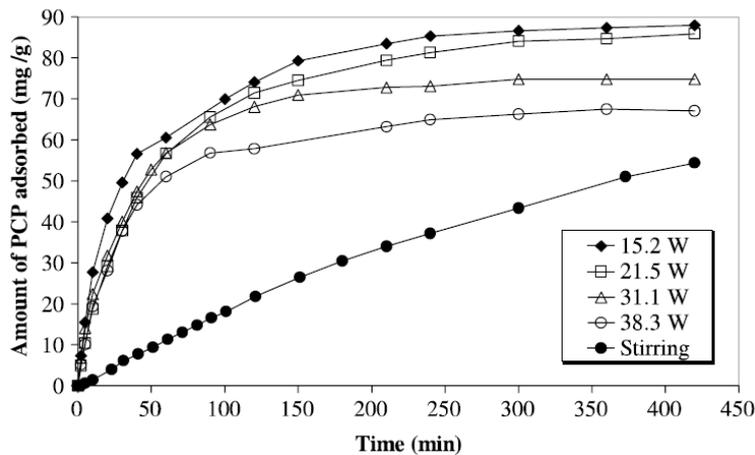


Figura 3.8 Adsorbimento del p-CP con e senza ultrasuoni (20 kHz) a differenti potenze (Hamdaoui et al., 2003)

Le curve cinetiche hanno mostrato che il tasso di p-CP adsorbito in presenza di ultrasuoni era molto più alto rispetto a quello ottenuto con una semplice agitazione. Inoltre, il tasso di p-CP adsorbito su GAC è diminuito con l'aumentare intensità ultrasonica, probabilmente perché si sono verificati più eventi di cavitazione e più molecole sono state desorbite (Hamdaoui et al., 2003).

Questo effetto potrebbe ridurre i rendimenti di adsorbimento indotti dagli ultrasuoni. In una ricerca successiva il processo combinato è stato studiato in presenza di elevate frequenze ultrasoniche (Hamdaoui et al., 2009). I risultati ottenuti mostrano una tendenza opposta: all'aumentare dell'intensità ultrasonica anche la quantità di p-CP adsorbita aumenta (Figura 3.9).

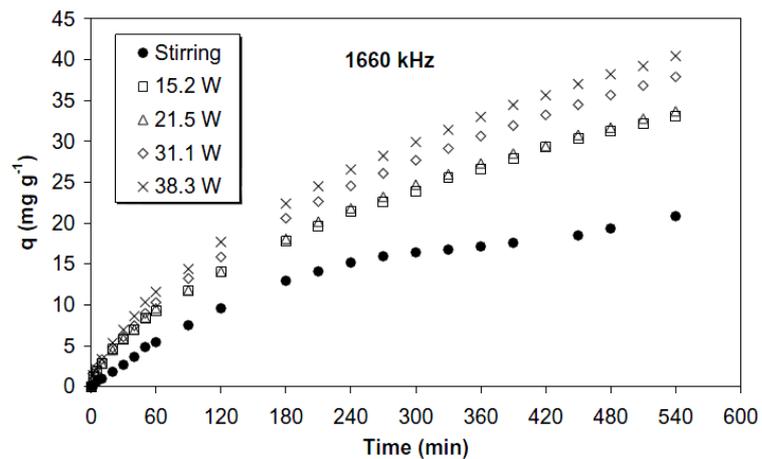


Figura 3.9 Adsorbimento del p-CP con e senza ultrasuoni (1660 MHz) a differenti potenze (Hamdaoui et al., 2009)

Ciò è spiegabile probabilmente perché sono diversi i meccanismi che controllano il processo di adsorbimento a minore frequenza. A basse frequenze, infatti, il tempo di crescita delle bolle di cavitazione aumenta, la dimensione è maggiore e i collassi delle bolle sono più violenti. Pertanto, anche se le alte frequenze migliorano la rimozione fenolo nei trattamenti di sonicazione, nei trattamenti di adsorbimento su GAC con gli ultrasuoni a basse frequenze la polverizzazione del carbone è elevata ed fa aumentare la superficie specifica del GAC.

4 PROCESSO COMBINATO A MEMBRANE ED ULTRASUONI

I trattamenti avanzati delle acque impiegati per la depurazione ed il riutilizzo sono svariati e tra questi si annoverano: l'adsorbimento, l'ossidazione chimica, lo scambio ionico, l'evaporazione e i processi a membrana.

Questi ultimi risultano più flessibili rispetto al grado di depurazione che si vuole ottenere (Nourtila-Jokinen et al, 1996;. Li et al, 2002). L'utilizzo di processi a membrana, infatti, è in aumento nel trattamento delle acque potabili e reflue grazie alla loro versatilità ed efficacia (Chen et al., 2006). La versatilità delle membrane risiede nella loro capacità di soddisfare gli obiettivi di una varietà di altri sistemi di trattamento, come la coagulazione, la filtrazione a sabbia, l'adsorbimento su carboni o lo scambio ionico.

Come visto nel capitolo 2, fino a ieri, un grande limite delle membrane era l'elevato costo di funzionamento. Negli ultimi anni si sono verificate delle riduzioni dei prezzi, ma gli elevati costi di esercizio legati alle elevate pressioni necessarie per mantenere il flusso di permeato costante rimangono ancora un problema significativo (Lamminen et al., 2004). La diminuzione del flusso si verifica, come già detto (cfr. paragrafo 2.3), principalmente a causa dei fenomeni di concentrazione per polarizzazione e di fouling della membrana.

Al fine di ridurre l'intasamento delle membrane molta attenzione è stata rivolta al miglioramento della condizione di funzionamento, dei pre-trattamenti del flusso di alimentazione, della regolazione delle proprietà del materiale della membrana e della pulizia della membrana.

Gli ultrasuoni sono stati ampiamente utilizzati come metodo per la pulizia dei materiali grazie al potere pulente generato dalla cavitazione (Price, 1992; Naddeo et al, 2010). La cavitazione e le reazioni sonochimiche degli ultrasuoni contribuiscono inoltre all'ossidazione della sostanza organica (NOM) (Naddeo et al., 2007) anche nelle acque reflue (Naddeo et al. 2009a), così come alla decomposizione dei composti chimici e delle cellule microbiche (Serpone et al, 1994;. Naddeo et al, 2009b;. Naddeo et al, 2009b).

Recenti studi hanno dimostrato che gli ultrasuoni forniscono un'alternativa ai classici sistemi di controllo del fouling delle membrane (Kyllönen et al., 2005a), sia se utilizzati durante il processo di filtrazione per il controllo della permeabilità, sia se impiegati per irraggiare la membrana intasata per effettuarne la pulizia (Figura 4.1).

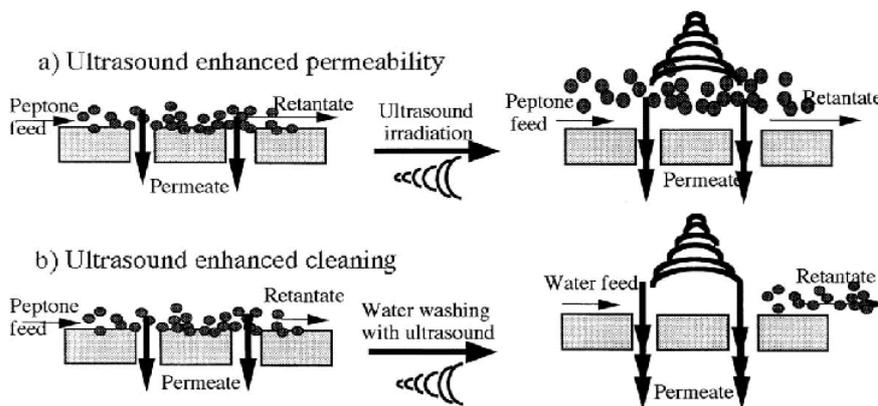


Figura 4.1 Schematizzazione delle due applicazioni degli ultrasuoni alla filtrazione a membrane. a) Ultrasuoni per il miglioramento della permeabilità; b) Ultrasuoni per il miglioramento della pulizia (Kobayashi et al., 2003)

Gli ultrasuoni hanno notevoli vantaggi rispetto ai metodi tradizionali di controllo ed intasamento delle membrane (Lamminen et al., 2004):

- non vi è l'impiego di sostanze chimiche nel processo di pulizia delle membrane;
- la filtrazione non viene interrotta per eseguire la pulizia;
- la capacità di mantenere flussi di permeato complessivamente superiori attraverso l'uso continuo o ad impulsi di ultrasuoni nel corso della filtrazione riduce la pressione di filtrazione e l'area totale della membrana;
- sono considerati come una tecnologia alternativa in grado di ridurre il costo totale di trattamento, pur mantenendo o migliorandone la qualità;
- è una tecnologia "*environmentally friendly*", cioè opera nel rispetto dell'ambiente.

La cavitazione, infatti, offre potenzialità immense per l'intensificazione della trasformazione fisica o chimica a basso consumo energetico (Gogate et al., 2008).

4.1 CONFIGURAZIONI DI SISTEMA DI FILTRAZIONE A MEMBRANE ED ULTRASUONI

Diversi studi hanno dimostrato che l'utilizzo degli ultrasuoni riduce il fouling e garantisce una buona pulizia delle membrane. Kobayashi et al. (2003) hanno studiato la filtrazione con un modulo a membrana sommersa in un bagno ad ultrasuoni (Figura 4.2).

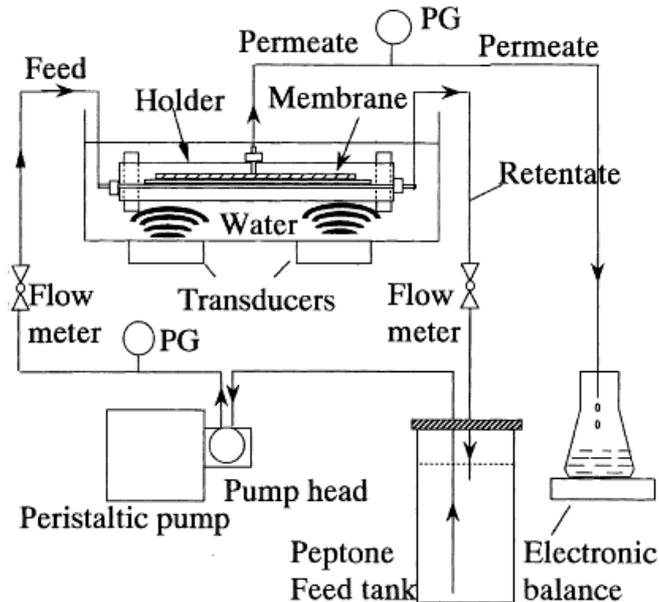


Figura 4.2 Schematizzazione del sistema impiegato con bagno ultrasonico da Kobayashi et al. (2003)

Kobayashi et al. (2003) hanno mostrato che le prestazioni del sistema a membrana con gli ultrasuoni sono ampiamente migliorate. Zhu et al. (2000) hanno trovato che gli ultrasuoni migliorano la filtrazione a membrana anche quando la sonda a ultrasuoni è alloggiata al di fuori del modulo (Zhu et al., 2000).

L'altra configurazione di utilizzo, che più si discosta da un sistema su più ampia scala, prevede l'impiego della sonda ultrasonica (Figura 4.3).

Come notato da Kyllönen et al. (2005b), la commercializzazione di sistemi di depurazione a membrana ad ultrasuoni è stata ostacolata dalla mancanza di sviluppo dei sistemi di trasduttori appropriati (Kyllönen et al., 2005b).

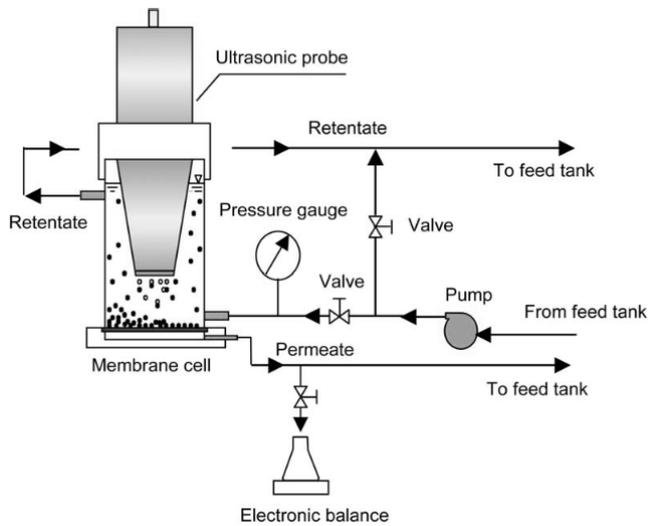


Figura 4.3 Schematizzazione del sistema di filtrazione a membrane con l'impiego combinato di sonda ultrasonica adottato da Chen et al. (2006)

Infine, Li et al. (2002), hanno dimostrato l'efficacia del trattamento a membrane in un bagno ultrasonico con una sonda ad ultrasuoni immersa (Figura 4.4).

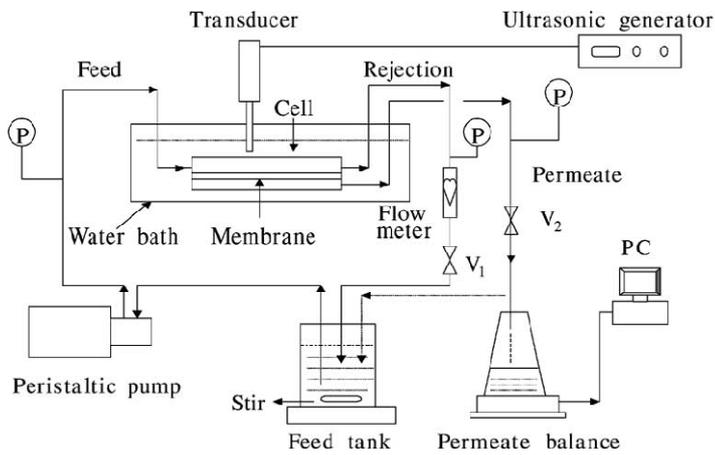


Figura 4.4 Schematizzazione del sistema ad ultrasuoni con bagno e sonda ultrasoniche impiegato da Li et al. (2002)

4.2 MECCANISMI DI PULIZIA AD ULTRASUONI

Sebbene l'efficienza del potere pulente degli ultrasuoni sia stata testimoniata da diversi studi, la conoscenza degli esatti meccanismi di distacco delle particelle dalla superficie della membrane è ancora limitata (Figura 4.5).

Nel 2001, Masselin et al. hanno provato ad individuare i meccanismi "macroscopici" che possono essere le cause dei cambiamenti che avvengono in un fluido sottoposto ad un campo ultrasonico. Essi hanno individuato cinque cause (Masselin et al., 2001):

- riscaldamento della soluzione dovuto all'assorbimento di onde ultrasoniche;
- effetti "strutturali", come il cambiamento della viscosità del fluido sotto l'agitazione dinamica e le forze di taglio indotte da ultrasuoni soprattutto ad alta intensità;
- compressione e rarefazione che si verifica anche quando le onde di pressione acustica viaggiano all'interno di una superficie solida;
- turbolenza, che produce una violenta agitazione, disperdendo le particelle;
- cavitazione (cfr. paragrafo 3.1).

In particolare, quando la cavitazione avviene all'interfaccia solido-liquido, come accade vicino alla superficie della membrana, si genera un violento getto (*micro-jet*), diretto verso la superficie solida (cfr. paragrafo 3.1.1) che provoca la rimozione delle particelle presenti sulle superfici solide (Alex et al., 1995; Landi et al., 2010). Il collasso produce energia sufficiente per vincere le forze di interazione tra lo strato di fouling e la membrana (Li et al., 2002; Kyllonen, 2005a). Oltre al *micro-jet* Lamminen et al. (2004) hanno individuato altri meccanismi di distacco della pellicola di fouling (Figura 4.5).

Il *microstreaming* è l'oscillazione della dimensione delle bolle dovuta al campo di onde di pressione che si genera nel liquido. Le bolle inoltre, possono anche muoversi all'interno della superficie di fouling formata sulla membrana e dall'interno, generare il distacco della stessa. Questo fenomeno è noto come *microstreamers*.

Infine, l'altro meccanismo di distacco individuato è dovuto all'*acoustic streaming*. Questo è un fenomeno che avviene sempre durante l'applicazione di un campo ultrasonico in un mezzo liquido, senza che ci sia cavitazione. È definito come l'assorbimento delle onde acustiche nel fluido (Lamminen et al., 2004). Questo assorbimento genera un moto del

fluido anche vicino al *cake-layer* e, per particelle che hanno una leggera forza di adesione, può causarne l'allontanamento dalla superficie (Lamminen et al., 2004).

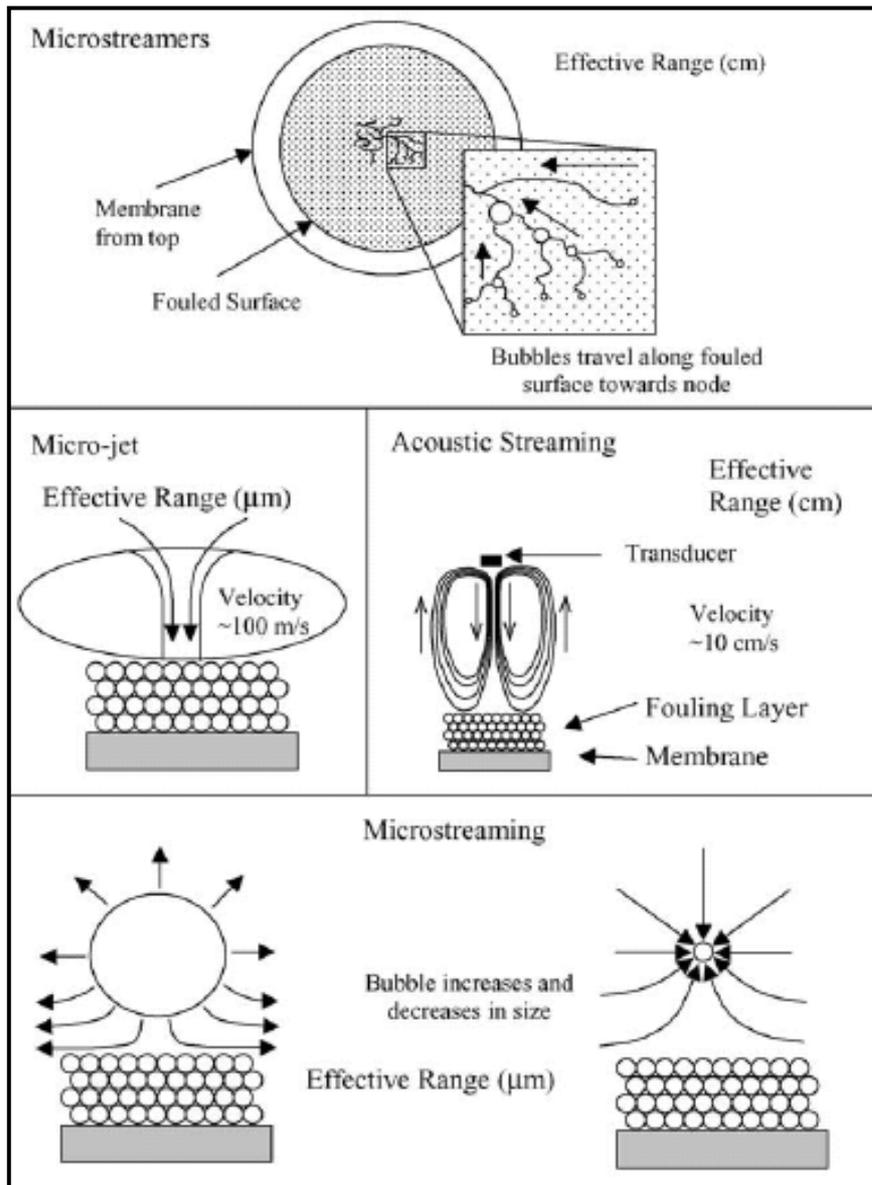


Figura 4.5 Possibili meccanismi per il distacco/la rimozione osservati con pulizia ad ultrasuoni (Lamminen et al., 2004)

4.3 EFFETTI DELLA FREQUENZA ULTRASONICA

Pochi sono gli studi realizzati per valutare l'effetto di differenti frequenze ultrasoniche sul trattamento di pulizia delle membrane, anche se il primo può risalire al 1990, quando Tarleton e Wakeman studiarono l'efficienza del trattamento in relazione alla distanza della superficie della membrana dal trasduttore ultrasonico. Gli studi effettuati con trasduttori di frequenza variabile tra 25 e 40 kHz hanno riportato rendimenti maggiori per la frequenza minore (Tarleton et al., 1990).

Solo tredici anni dopo, è stato dimostrato perché le basse frequenze ultrasoniche aumenterebbero l'efficienza di pulizia (Kobayashi et al., 2003; Lamminen et al., 2004).

Come discusso nel paragrafo 3.3.1, sebbene l'alta frequenza produce un maggior numero di bolle di cavitazione, queste hanno una dimensione minore che comporta un'intensità di collasso minore, che spesso non basta per garantire il distacco del fouling dalla superficie della membrana (Kyllonen et al., 2005b).

Kobayashi et al. (2003) hanno studiato l'impiego di ultrasuoni durante il ciclo di lavaggio con acqua, a frequenze di 28, 45 e 100 kHz e con una potenza di $23\text{W}/\text{cm}^2$ su membrane di ultrafiltrazione in polisulfone e membrane ceramiche di microfiltrazione (Figura 4.6).

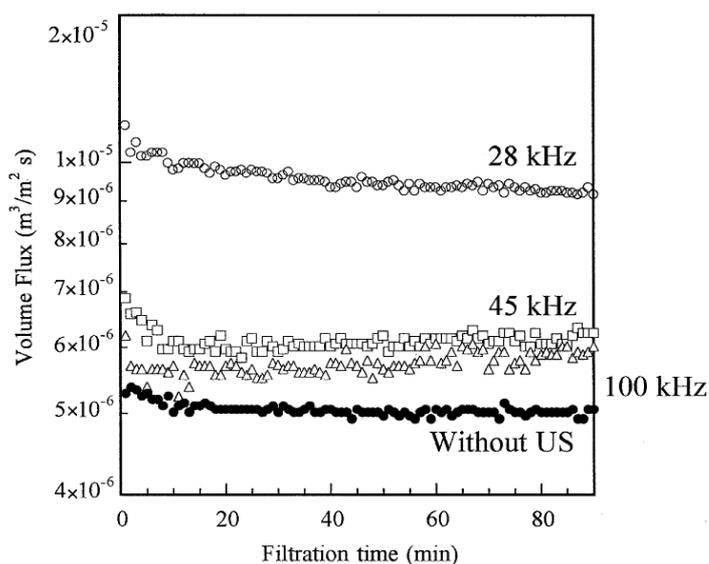


Figura 4.6 Andamento del volume filtrato di soluzione con membrane in PSf a 60kPa per varie frequenze ultrasoniche (Kobayashi et al., 2003)

L'effetto più significativo, in termini di aumento della permeabilità e di volume filtrato è stato riscontrato a più basse frequenze. Stesso risultato è stato trovato per successivi studi che hanno studiato l'impiego di cinque differenti frequenze con una potenza di $0,21 \text{ W/cm}^2$ (Lamminen et al., 2004). Un recupero totale del flusso di permeato è stato riscontrato per tutte le frequenze utilizzate (70, 205, 354, 620 kHz) tranne per 1062 kHz.

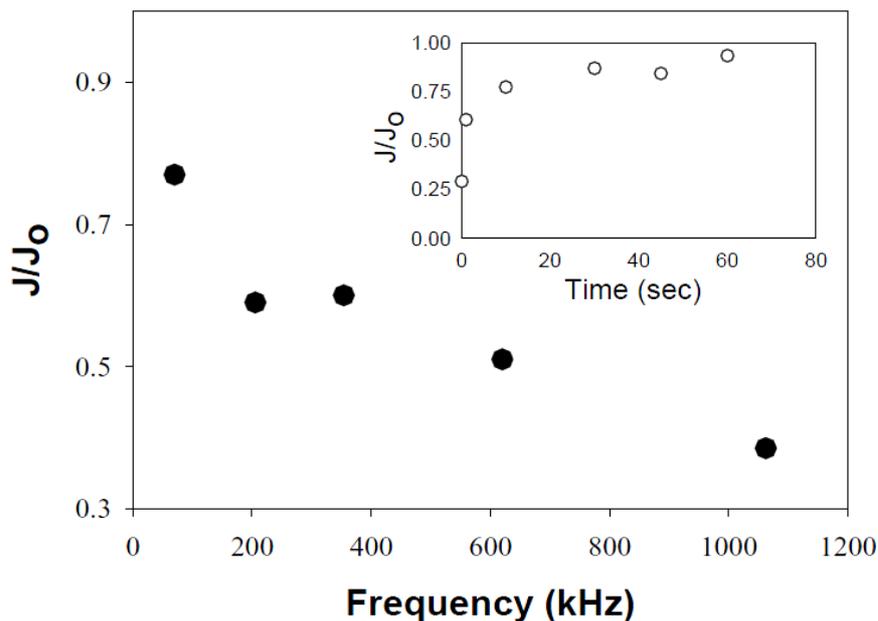


Figura 4.7 Rapporto del flusso (J) ottenuto con differenti frequenze ultrasoniche col flusso a membrana pulita (J_0) per tempi di trattamento di 5 s. Riquadro: Rapporto del flusso (J) alla frequenza di 620 kHz col flusso a membrana pulita (J_0) (Lamminen et al., 2004)

Kyllonen et al. (2006) hanno studiato frequenze di 27 kHz con $1,8 \text{ W/cm}^2$ e 200 kHz con $4,1 \text{ W/cm}^2$. L'influenza dell'irraggiamento ultrasonico è stata inferiore con 200 kHz in confronto a 27 kHz (Figura 4.8).

Da questo studio è emerso che gli ultrasuoni impiegati quando la filtrazione è interrotta, per soli 5 s di trattamento, sono un efficiente e "delicato" metodo di pulizia delle membrane.

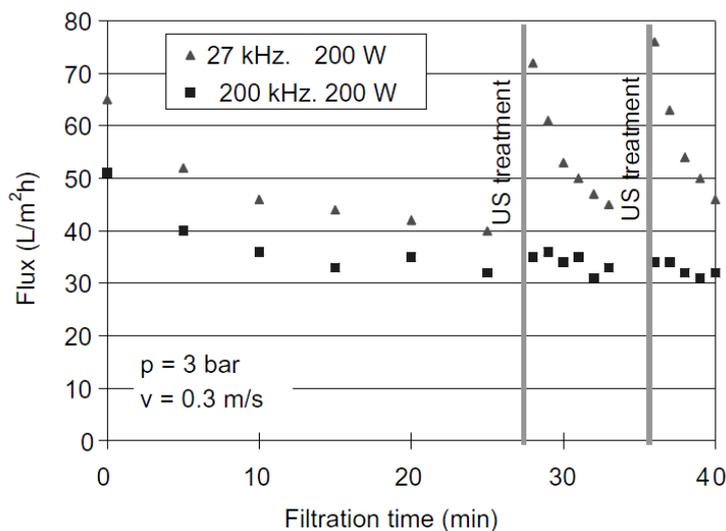


Figura 4.8 Flusso come funzione del tempo di filtrazione. Gli ultrasuoni sono irradiati a differenti frequenze durante la pausa dalla filtrazione (Kyllonen et al., 2006)

Inoltre, Muthukumaran et al. (2007) hanno studiato l'effetto pulse per alte frequenze (Figura 4.9). In particolare, si è notato che 1 MHz (potenza di $0,14 \text{ W/cm}^2$) con effetto intermittente, ha visto una netta diminuzione del flusso di permeato soprattutto quando la pressione di transmembrana è alta e quando sono impiegate basse velocità di cross-flow (Muthukumaran et al., 2007).

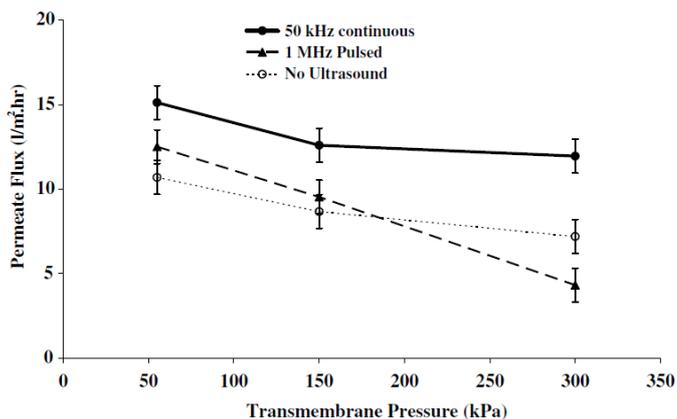


Figura 4.9 Andamento del flusso di permeato in funzione di TMP per differenti trattamenti con US (Muthukumaran et al., 2007)

L'utilizzo di frequenze differenti adoperate in serie è stato oggetto di un recentissimo lavoro (Cai et al., 2010). Questa metodologia di impiego degli ultrasuoni ha mostrato grandi rendimenti in termini di aumento del flusso e di diminuzione della resistenza, specialmente di quella reversibile, che è dipendente essenzialmente dai fenomeni di *cake layer* e di concentrazione per polarizzazione (Cai et al., 2010). Inoltre, per TMP basse (0,4 bar) frequenze minori hanno dato, come in tutti i precedenti studi, rendimenti migliori in termini di aumento del flusso di transmembrana.

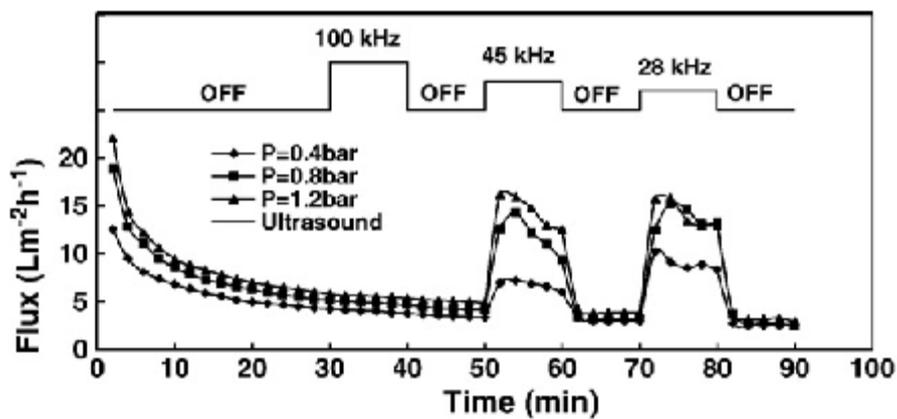


Figura 4.10 Effetto della TMP sul flusso a differenti frequenze ultrasoniche (Cai et al., 2010)

All'aumentare della TMP, però, questa differenza è andata smorzandosi e per valori di 1,2 bar è stata pressoché nulla. Questo risultato indica che per alte pressioni l'effetto positivo delle basse frequenze si perde (Cai et al., 2010).

4.4 EFFETTI DELL'INTENSITÀ ULTRASONICA

L'intensità ultrasonica esprime l'ammontare di potenza ultrasonica [W] che per unità di superficie del trasduttore [cm²], viene trasmessa al fluido trattato e si esprime generalmente come W/cm².

Fornendo una maggiore intensità al sistema, aumenta il numero di bolle di cavitazione che si formano e aumenta la dimensione della zona di cavitazione, a causa di una maggiore amplitudine delle onde sonore

(Lamminen et al., 2004). Questo implica un più lenta riduzione del flusso di permeato (Figura 4.11).

Inoltre, all'aumentare della potenza ultrasonica aumenta anche la turbolenza idrodinamica che permette un migliore rendimento di pulizia della membrana ed un incremento del flusso di permeato (Kyllonen et al., 2005b).

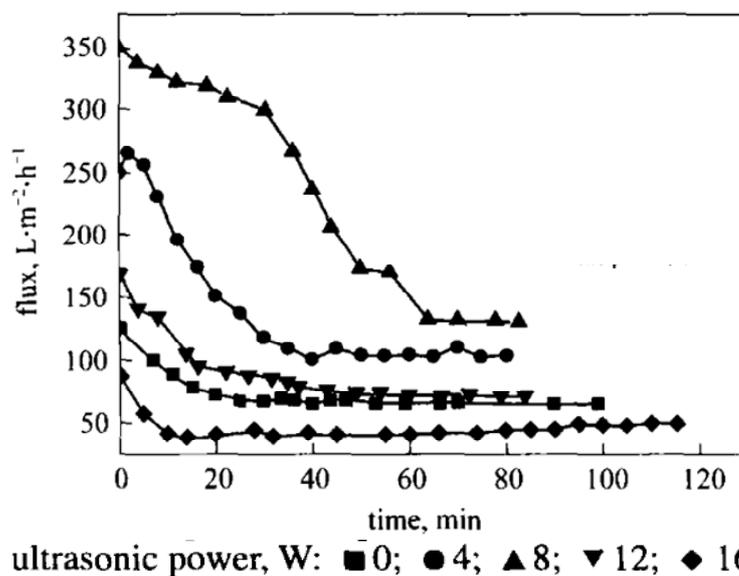


Figura 4.11 Influenza di differenti potenze ultrasoniche sul flusso di permeato (Li et al., 2007)

È stato anche dimostrato che, nonostante ad alte frequenze le bolle di cavitazione abbiano difficoltà a formarsi, lo sviluppo è velocizzato all'aumentare della potenza ultrasonica. In queste condizioni il collasso è più violento che per basse frequenze (Lamminen et al., 2004). Nei sistemi di filtrazione di acque reflue migliorati con gli ultrasuoni, la potenza ultrasonica non può essere troppo alta perché può causare l'emulsificazione degli oli presenti nelle acque trattate. Per la pulizia delle membrane, invece, la potenza può aumentare finché non danneggia la struttura della membrana (Li et al., 2007).

L'utilizzo di onde ultrasoniche durante il processo di filtrazione previene la formazione del *cake layer* fin dall'inizio del trattamento (Matsumoto et al., 1996). Allo stesso tempo però l'impiego continuo di ultrasuoni non è

preferibile in termini economici poiché i consumi di energia sono troppo alti. Diversi studi riportano l'efficacia del trattamento sia impiegando gli ultrasuoni per brevi intervalli (Muthukumaran et al., 2004; Kyllonen et al., 2006) che in modalità *pulse*.

4.5 EROSIONE DELLA MEMBRANA

Nel trattamento combinato con ultrasuoni è indispensabile tenere in considerazione il tempo di vita della membrana utilizzata.

Diversi studi hanno valutato questi effetti con risultati a volte contrastanti (Masselin et al., 2001; Lamminen et al., 2004; Cai et al., 2010). Il motivo è da ricercare sicuramente nella varietà dei parametri da cui dipende il trattamento stesso. In particolare l'erosione della membrana è funzione non solo della frequenza e della potenza ultrasoniche (cfr. paragrafi 4.3 e 4.4), ma soprattutto del materiale della membrana e della distanza del trasduttore dalla superficie della membrana.

Masselin et al. (2001) hanno studiato l'effetto del trattamento ad ultrasuoni (47 kHz) per 2h su tre differenti membrane polimeriche. Tra i tre materiali testati, solo il polietersulfone (PES) ha mostrato danni su tutta la superficie della membrana già con 5min di trattamento. Il poliacrilonitrile (PAN) ed il polivinildenfluoruro (PVDF) si sono mostrati molto più resistenti ed hanno presentato danni inferiori.

Le membrane in nylon sembrano essere meno soggette a danneggiamento dopo la pulizia ad ultrasuoni (Figura 4.12).

In particolare, combinando gli ultrasuoni col forwardflushing il fouling viene rimosso completamente e la superficie della membrana, da analisi al SEM, sembra conservare pressoché intatta la propria struttura (Li et al., 2002).

Anche membrane metalliche in γ -alluminio sono state testate non con eccellenti risultati (Chen et al., 2006). In particolare, si è riscontrato che quando la membrana è stata posizionata al di fuori della zona di cavitazione, la superficie si è mantenuta integra, analizzando sia le immagini ottenute col SEM sia le misure del flusso con acqua pulita dopo il trattamento. Quando invece la membrana è stata posizionata all'interno della zona di cavitazione (circa 1,3cm dalla sonda ultrasonica) si sono osservati danni alla superficie della membrana (Figura 4.13).

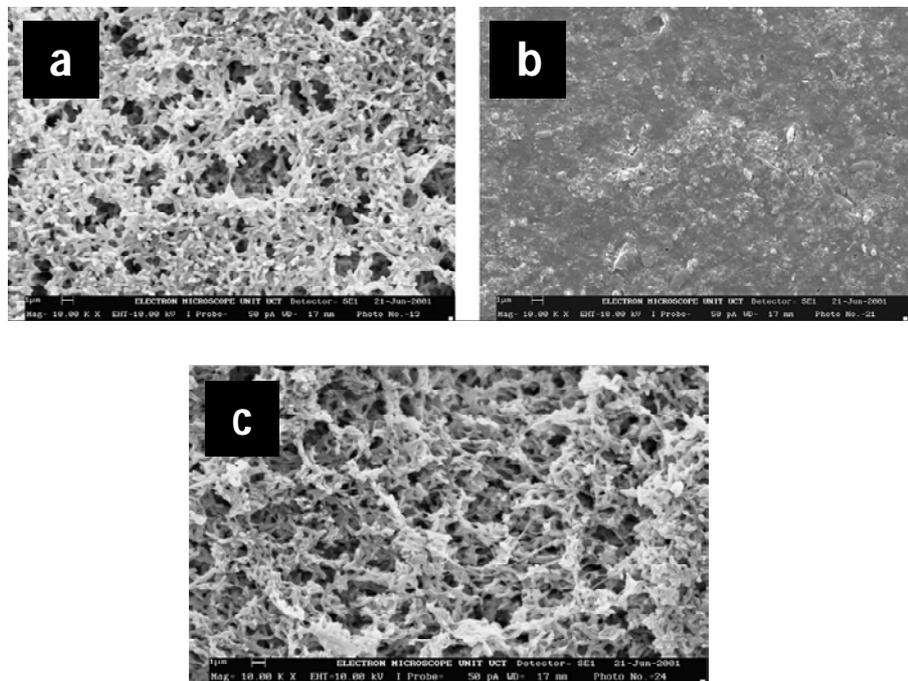


Figura 4.12 Superfici della membrana in nylon pulita (a), con il fouling (b) e dopo trattamento combinato di forwardflushing ed ultrasuoni (c) (modificata da Li et al., 2002)

La causa del danneggiamento è generata quindi dai microjets e dalle onde shock. Infatti, nella zona di cavitazione la velocità del microjet può raggiungere anche i 100 m/s e la pressione dell'onda shock 1 GPa (Mason et al., 2002).

Le membrane in ceramica sembrano essere quelle che meglio rispondono al trattamento con ultrasuoni in termini di resistenza del materiale. Sono, infatti, state testate (20 kHz e 20 W/cm²) senza riscontrare alcun danno della superficie della membrana (Lamminen et al., 2004).

La ragione viene ricercata nel fatto che il materiale ceramico è più resistente alle alte temperature e pressioni a cui viene sottoposto durante il trattamento ad ultrasuoni (Lamminen et al., 2004).

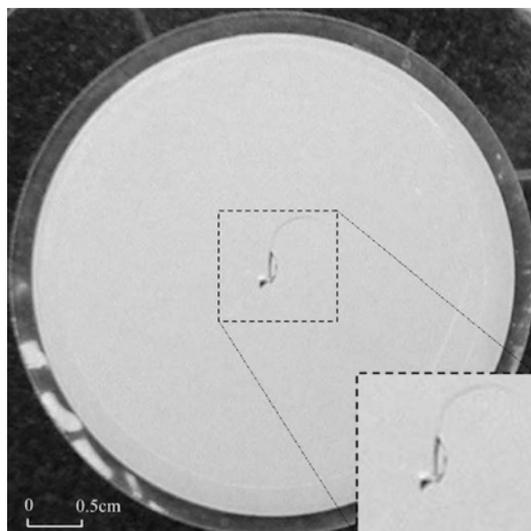


Figura 4.13 Rottura della membrana in alluminio quando era posizionata nella zona di cavitazione (Li et al., 2002)

5 MATERIALI E METODI

L'attività sperimentale, volta a valutare l'abbattimento della sostanza organica e a verificare le capacità di ridurre la formazione del fouling nel processo US-A-ME[®], è stata suddivisa in tre fasi:

- prove US-A: ultrasuoni (US) ed adsorbimento (A) su carboni attivi di soluzioni di fenolo;
- prove US-A-ME_LW: filtrazione a membrane (ME) combinata con ultrasuoni (US) e adsorbimento (A) di acque superficiali del lago di Washington (LW);
- prove US-A-ME_WW: filtrazione a membrane combinata con ultrasuoni e adsorbimento di acque reflue (WW).

5.1 MATERIALI UTILIZZATI

5.1.1 Prove con ultrasuoni e adsorbimento (US-A)

Bagno ultrasonico

Test di ossidazione e prove di adsorbimento sono stati condotti con un bagno ultrasonico (Elma[®] TS 540), con una frequenza di 35 kHz e una potenza elettrica nominale di 160 W.

Carboni attivi

I carboni attivi granulari (GAC), impiegati come adsorbente nel presente studio, sono stati forniti da Sigma-Aldrich (USA).

Il carbone è stato pretrattato mediante bollitura in acqua deionizzata per 1 h e lavato con acqua deionizzata finché l'assorbimento UV dell'acqua di lavaggio è stato pari a zero. Il GAC è stato poi essiccato a 110 °C fino a raggiungere un peso costante e conservato in un essiccatore prima dell'uso.

La superficie specifica BET (Brunauer-Emmett-Teller) è di 875 m²/g ed è stata ottenuta dalle isoterme di adsorbimento dell' N₂ a 77 K.

Il GAC ha una granulometria media di 2,5 mm.

Soluzioni trattate

Il fenolo (CAS n.108-95-2) fornito da Fluka Analytical (Sigma-Aldrich, USA) al 99,5% di purezza è stato utilizzato come adsorbato. Due sono state le soluzioni di fenolo testate. La prima ottenuta sciogliendo la desiderata quantità di fenolo in acqua ultrapura (Millipore MilliQ, USA) ottenendo concentrazione tra 10 e 100 mg/L. La seconda ottenuta sciogliendo il fenolo in acqua reflua. Le acque reflue adottate sono state prelevate in un grande impianto di depurazione (700.000 a.e.) sito a Salerno. L'impianto è del tipo a fanghi attivi a schema classico ed il campionamento è stato effettuato a valle del trattamento di sedimentazione secondaria.

5.1.2 Prove con ultrasuoni, adsorbimento e filtrazione a membrane sulle acque superficiali (US-A-ME_LW)

Le prove sono state condotte presso i laboratori del dipartimento di ingegneria civile e ambientale dell'Università di Washington a Seattle (USA).

Membrane di filtrazione

Le membrane impiegate sono membrane di ultrafiltrazione in polisulfone a fibra cava. Le membrane hanno una dimensione dei pori nominale di 0.1 μm e un'area superficiale di 8.48 cm^2 (lunghezza 9cm, diametro interno 3mm, diametro esterno 4mm).

La singola fibra, utilizzate nelle prove, è stata collocata all'interno di un tubo di vetro per rendere possibile il prelievo di campioni di permeato da inviare successivamente alle analisi (Figura 5.1).



Figura 5.1 Membrana in polisulfone alloggiata in tubo di vetro

Bagno ultrasonico

I test sono stati condotti con l'utilizzo di un bagno ultrasonico (Elma® TI-H-10 MF3 230V) che ha un volume di circa 8L, una frequenza di 45 kHz e una potenza nominale variabile tra 200 e 800 W.

Adsorbente impiegato

Il materiale adsorbente impiegato è una resina a base di alluminio (Heated aluminum oxide particles - HAOPs). L'HAOPs è ottenuta dalla neutralizzazione di 1,5M $Al_2(SO_4)_3$ con NaOH a pH 7,0. La sospensione viene riscaldata all'interno di un recipiente chiuso a 110°C per 24 h. Questa procedura favorisce la disidratazione dei solidi permettendo di conservare una consistente parte della loro capacità di adsorbimento.

Il diametro medio degli HAOPs è 10,4 μm (Figura 5.2), il punto di carica zero (pzc) è a pH 7,7.

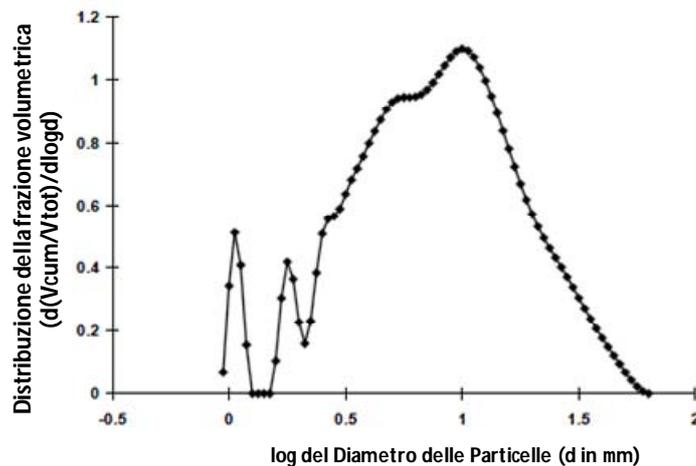


Figura 5.2 Distribuzione volumetrica delle particelle di HAOPs (Cai et al., 2008)

Soluzioni impiegate

L'acqua utilizzata per i test di filtrazione in questa fase è l'acqua del Lago di Washington, prelevata presso un molo adiacente alla Università di Washington a Seattle, USA.

I campioni sono stati poi conservati a 4 °C.

L'acqua ha un pH compreso tra 6,5 e 7,0.

L'assorbimento UV a 254 nm (UV_{254}) dei campioni varia tra 0,062 e 0,064 cm^{-1} .

5.1.3 Prove con ultrasuoni, adsorbimento e filtrazione a membrane sulle acque reflue (US-A-ME_WW)

Le prove sono state condotte presso il laboratorio di ingegneria sanitaria ambientale dell'Università degli studi di Salerno.

Le membrane e il materiale adsorbente impiegati sono stati gli stessi delle prove US-A-ME_LW (cfr. paragrafo 5.1.2).

Bagno ultrasonico

I test sono stati condotti con l'utilizzo di un bagno ultrasonico (Elma® TI-H-10 MF2 230V) che ha un volume di circa 8 L, una frequenza variabile 35-130 kHz e una potenza nominale variabile tra 200 e 800 W.

La potenza ultrasonica $P[W]$ effettivamente rilasciata all'acqua è stata calcolata col metodo calorimetrico:

$$P[W] = m \cdot C_p \frac{\Delta T}{\Delta t}$$

dove m è la massa d'acqua [kg], C_p è il potere calorifico inferiore dell'acqua (4180 [J/(kgK)]) e ΔT è l'incremento di temperatura [°C] nell'intervallo di tempo Δt [s] (Mason et al., 2001).

Il valore massimo rilasciato all'acqua è di 5 W/L e l'andamento della densità di energia ultrasonica misurata al variare del tempo è riportato in Figura 5.3.

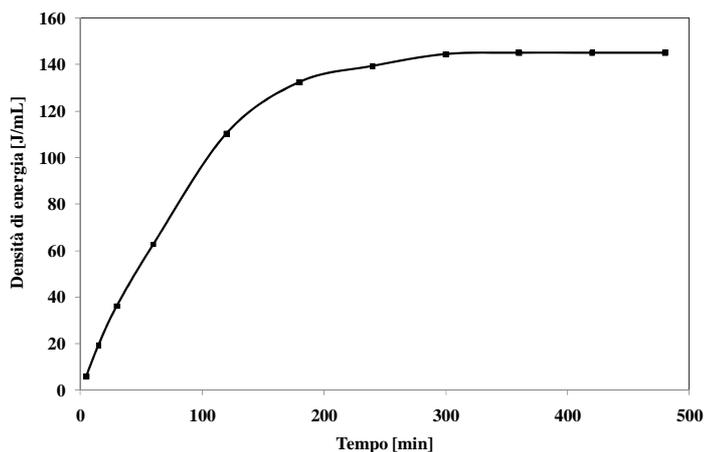


Figura 5.3 Andamento della densità di energia ultrasonica nel tempo con bagno ad ultrasuoni TI-H-10 MF2

Soluzioni impiegate

L'acqua impiegata nei test di filtrazione sono le stesse acque reflue impiegate nelle prove US-A, ovvero quelle prelevate a valle del trattamento di sedimentazione secondaria nel grande impianto di depurazione a fanghi attivi a schema classico, sito a Salerno. Le acque sono state conservate ad una temperatura di 4°C. In Tabella 5.1 sono elencati i valori medi di alcuni parametri caratteristici delle acque reflue utilizzate.

Tabella 5.1 Valori medi dei parametri caratteristici delle acque reflue

Parametro	Valore medio
Ammoniaca [mg/L]	4.9±0.30
Nitrati [mg/L]	16.27±0.37
Nitriti [mg/L]	0.325±0.13
pH	7.19±0.08
Torbidità [NTU]	3±1
SST[mg/L]	28±5
UV ₂₅₄ [cm ⁻¹]	0.4147±0.05

5.2 PROCEDURE SPERIMENTALI**5.2.1 Prove con ultrasuoni e adsorbimento (US-A)**

Durante questa fase sono state condotte prove di ossidazione con ultrasuoni, prove di adsorbimento con GAC e prove di adsorbimento combinate GAC ed US.

Le prove di sonicazione sono state realizzate mediante l'ausilio di contenitori in vetro da 250 mL (Pirex, USA) in cui sono state aggiunte le soluzioni di fenolo. Le densità ultrasoniche, ovvero l'energia rilasciata per 1 mL di soluzione, sono state modificate cambiando il volume della soluzione nel contenitore. In particolare, le densità testate erano 1, 1,5 e 3 W/mL.

Le prove di adsorbimento in batch sono state effettuate utilizzando gli stessi contenitori da 250 mL, in 150 mL di soluzione di fenolo è stata aggiunta una quantità di 0,15 g di GAC. Nei test di adsorbimento con

GAC, i campioni sono stati tenuti in agitazione tramite un agitatore magnetico (Heidolph, MR 3001) ad una velocità di 125giri/min. Nelle prove combinate di adsorbimento con GAC ed US (Figura 5.4), invece, per effettuare una perfetta miscelazione delle soluzioni sono stati sfruttati gli effetti idrodinamici associati alla cavitazione (Hamdaoui et al., 2009).

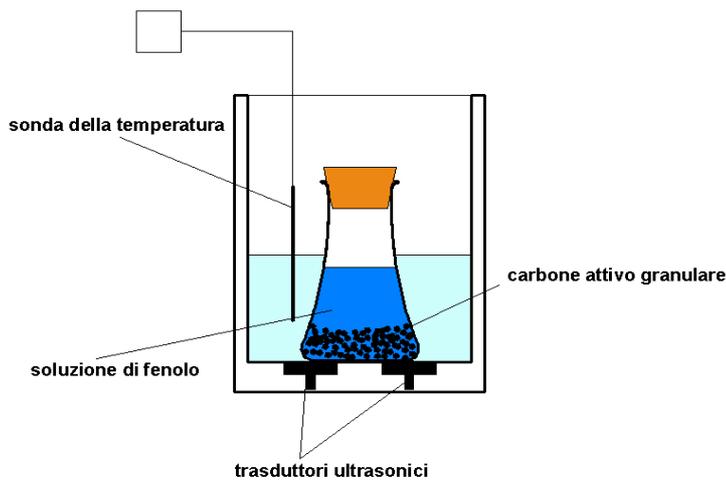


Figura 5.4 Schematizzazione del funzionamento dei test combinati US-A (modificata da Landi et al., 2010)

In entrambi i casi, il reattore di vetro è stato sempre in condizioni di uniforme agitazione. La temperatura è stata mantenuta costante e pari a 25 °C. Dopo i trattamenti e prima delle misurazioni, il carbone attivo e la soluzione trattati sono stati separati tramite filtrazione con filtri Millipore (USA) di 0.45 μm . Va, inoltre, ricordato che la concentrazione di fenolo è rimasta invariata durante la filtrazione.

La concentrazione residua di fenolo in soluzione è stata ottenuta misurando l'assorbanza UV alla lunghezza d'onda di 270 nm utilizzando uno spettrofotometro UV visibile (Perkin Elmer, Lambda 12). La curva di calibrazione è stata preparata misurando l'assorbanza di 10 soluzioni acquose di fenolo a diverse concentrazioni variabili nel range 0,1-100 mg/L. Dopo ogni trattamento, la misura dell'assorbanza del campione ha fornito la concentrazione effettiva attraverso le curve di calibrazione e da questa è stata calcolata la quantità di fenolo adsorbito, q_t (mg/g) (paragrafo 3.4).

Il carbonio organico totale (TOC) è stato misurato con un analizzatore per TOC (Shimadzu TOC-5000A, Cina). La domanda chimica di ossigeno (COD) è stata misurata secondo gli standard methods (procedure # 410,4) (U.S. EPA, 1978) utilizzando un colorimetro DR/890 (Hach Company, USA).

5.2.2 Prove con ultrasuoni, adsorbimento e filtrazione a membrane (US-A-ME)

In entrambe le tipologie di prove US-A-ME (Figura 5.5) , il liquido, prelevato da un serbatoio, viene filtrato attraverso la membrana a fibra cava, posizionata all'interno di un bagno ultrasonico e nella quale è stato precedentemente depositato l'HAOPs. Il liquido, prelevato mediante una pompa peristaltica è immesso all'interno della membrana che è posizionata in un tubo di vetro e che viene collocata nel bagno ultrasonico in corrispondenza dei trasduttori, a circa 5cm dal fondo. Il tubo in ingresso alla membrana è collegato ad un manometro che misura la pressione di transmembrana (TMP). Il flusso filtrato (o permeato) viene inviato al campionatore.

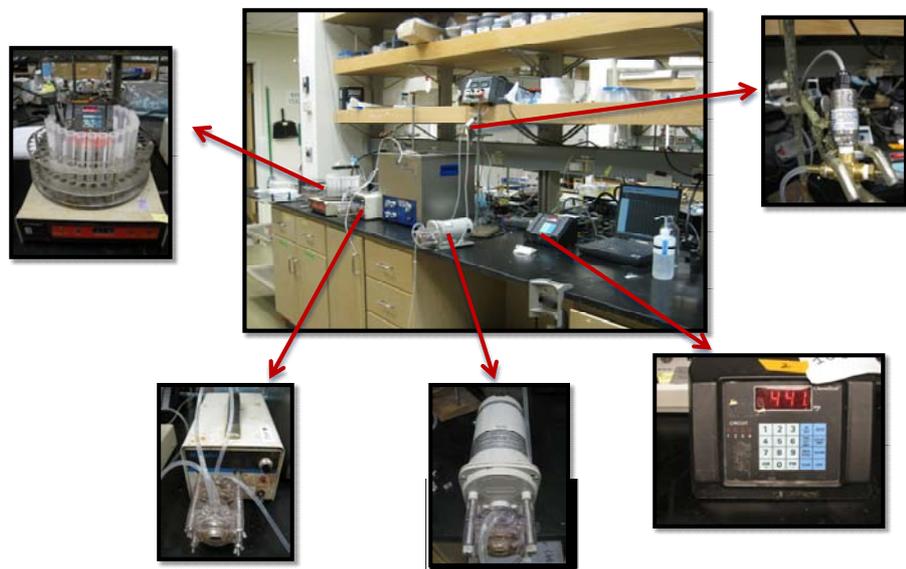


Figura 5.5 Set-up dell'impiantino utilizzato per le prove US-A-ME

Tutte le prove sono state realizzate con una singola membrana a fibra cava per l'ultrafiltrazione con direzione del flusso dall'interno verso l'esterno. Sono state valutate due differenti configurazioni di funzionamento: filtrazione cross-flow con ricircolo del concentrato a monte del trattamento e filtrazione dead-end. La soluzione alimentata è stata sempre tenuta in agitazione, grazie all'impiego di un agitatore magnetico. Tutte le prove sono state effettuate mantenendo costante la temperatura, riciclando continuamente l'acqua contenuta all'interno del bagno ultrasonico, mediante il principio dei vasi comunicanti, all'interno di beaker a contatto con ghiaccio.

Nella configurazione cross-flow (Figura 5.6) si hanno due flussi di liquido in uscita: il permeato ed il concentrato che, prelevato mediante una seconda pompa peristaltica, viene ricircolato all'interno della membrana.

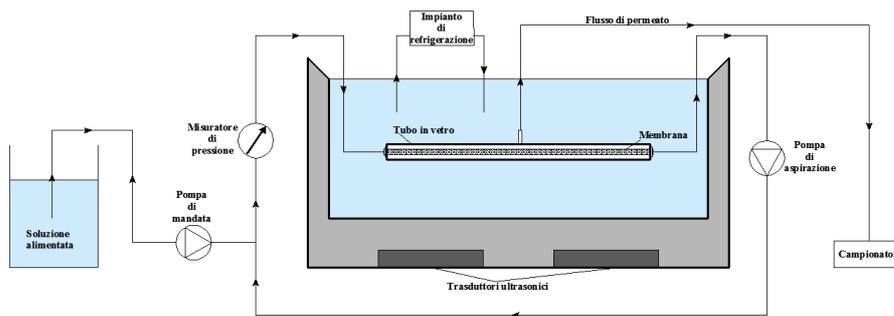


Figura 5.6 Schematizzazione dell'impiantino di laboratorio in configurazione cross-flow

La configurazione dead-end (Figura 5.7) differisce da quella cross-flow per l'assenza del ricircolo, per cui la portata in ingresso alla membrana è pari alla portata di permeato.

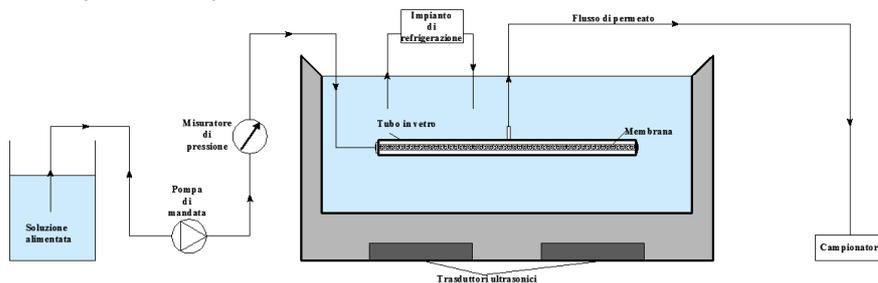


Figura 5.7 Schematizzazione dell'impiantino di laboratorio in configurazione dead-end

Nella configurazione cross-flow ad ogni flusso di permeato utilizzato corrisponde una diversa velocità del flusso di cross-flow (Tabella 5.2).

Tabella 5.2 Valori della velocità di cross-flow in riferimento ai diversi flussi di permeato adottati

J [L/(m²h)]	v_{cf} [cm/s]
50	0,167
75	0,250
100	0,333
150	0,500

L'HAOPs è stata depositata con cicli di lavaggio con acqua bidistillata prima e dopo il flussaggio di soluzioni di HAOPs corrispondenti a 4 g/m² di membrana filtrante. Ovviamente per durate differenti e flussi di permeato differenti delle prove si hanno concentrazioni finali diverse (Tabella 5.3).

Tabella 5.3 Valori della concentrazione di HAOPs in riferimento al volume specifico filtrato

V_{sp} [L/m²]	HAOPs [mg/L]
600	6,67
900	4,44
1500	2,67
3000	1,33

Ogni membrana alla fine della prova è stata lavata con soluzioni di HCl (1%) fino alla stabilizzazione delle TMP ai valori mostrati per membrana pulita ad inizio prova.

L'andamento della prova è stato misurato in termini di variazioni della TMP, a flusso costante, in funzione del volume specifico filtrato (V_{sp}). L'aumento della TMP è stato usato come indicatore della formazione di fouling sulla superficie della membrana.

5.2.2.1 Prove con ultrasuoni, adsorbimento e filtrazione a membrane sulle acque superficiali (US-A-ME_LW)

Le tipologie di prove su acque superficiali che sono state realizzate in questa fase possono essere divise in tre categorie:

- prove US-ME con configurazioni dead-end con irraggiamento ultrasonico intermittente (20 min ON e 20 OFF o 30 ON-30 OFF);
- prove US-ME con configurazioni cross-flow con irraggiamento ultrasonico continuo fino a 24 h;
- prove ME, prove US-ME, prove A-ME e prove US-A-ME con configurazioni cross-flow e dead-end con irraggiamento ultrasonico continuo fino a 6 h
- prove US-A-ME cross-flow con US discontinui (45 min OFF e 15 ON).

Tutti i test sono stati effettuati con un flusso di permeato pari a 150 L/(m²h) ed i test con l'adsorbimento con una dose di HAOPs di 4g/m² predepositata sulla membrana.

Un bagno ricircolante refrigerante (NESLAB RTE-4) è stato impiegato per garantire il controllo della temperatura del sistema (TC) a 19 ÷ 20°C. La TMP è stata misurata in linea usando un trasduttore (PX302-100GV, Omega Engineering, Inc.).

Sono state effettuate misure di assorbanza UV₂₅₄, per valutare la concentrazione di sostanza organica con spettrofotometro (dual-beam Lambda-18, Perkin-Elmer).

È stata inoltre valutata l'entità dell'erosione della membrana tramite l'utilizzo di un microscopio elettronico (JEOL 7000 field emission scanning electron microscope - SEM) (Figura 5.8).



Figura 5.8 Scanning electron microscope (JEOL 7000) - fasi della procedura

5.2.2.2 Prove con ultrasuoni, adsorbimento e filtrazione a membrane sulle acque reflue (US-A-ME_WW)

Le tipologie di prove su acque reflue che sono state realizzate in questa fase possono essere divise in cinque categorie:

- prove ME con flusso di permeato di 50, 75 e 100 L/(m²h) con funzionamento cross-flow con ricircolo;
- prove US-ME con flusso di permeato di 75 L/(m²h) e frequenza di 35 o 130 kHz;
- prove ME, US-ME, A-ME e US-A-ME con flusso e frequenza, rispettivamente, di 75 o 100 L/(m²h) e 35 o 130 kHz e in configurazione sia cross-flow che dead-end;
- prove di adsorbimento con HAOPs (quantità variabile tra 0,10 e 0,30 mL in 150 mL di soluzione) con e senza US a 130 kHz;
- prove US di ossidazione a frequenze di 35 e di 130 kHz.

I test di filtrazione con adsorbimento sono stati effettuati con una dose di HAOPs di 4g/m² predepositata sulla membrana.

La temperatura è stata controllata (TC) ad un valore di 22±2°C.

La TMP è stata misurata in linea usando un manometro (PCE-932, PCE Italia s.r.l.).

Sono state effettuate misure di assorbanza UV₂₅₄, per valutare la concentrazione di sostanza organica, con spettrofotometro UV-vis (Lambda-12, Perkin-Elmer).

È stata inoltre valutata la torbidità della acqua prima e dopo i trattamenti, quale misura indiretta della presenza di solidi sospesi, tramite l'utilizzo di un torbidi metro (HACH 2100μ).

6 RISULTATI E DISCUSSIONE

6.1 ULTRASUONI PER MIGLIORARE L'ADSORBIMENTO SU CARBONI ATTIVI

Questa sezione descrive i risultati dell'indagine effettuata per esaminare il processo di degradazione del fenolo, quale indicatore della presenza di sostanza organica, con sonicazione (US), con adsorbimento su carboni attivi granulari (GAC) e tramite la combinazione dei due trattamenti. I test sono stati effettuati su soluzioni di fenolo sia in acqua bidistillata che in acque reflue domestiche, con carbone attivo granulare, in assenza e in presenza di ultrasuoni (US).

6.1.1 Rimozione del fenolo con ultrasuoni

Il processo US ha mostrato una diminuzione della concentrazione di fenolo all'aumentare del tempo di trattamento. Questa rimozione, però, è stata sempre molto bassa, con gli US a bassa frequenza, per tutte le densità di testate (Figura 6.1).

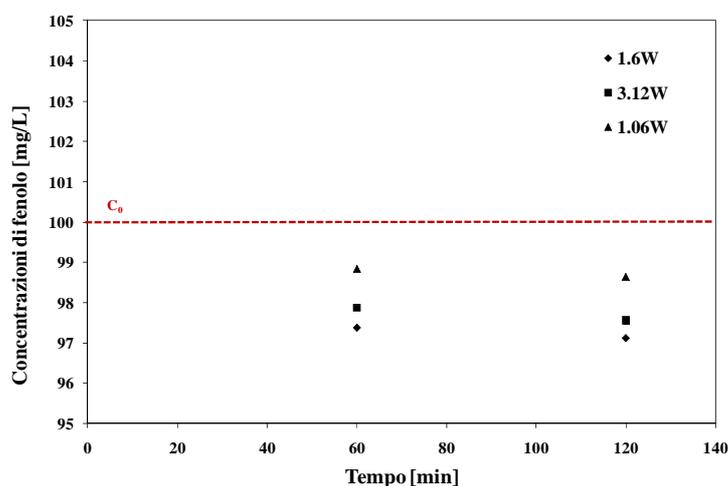


Figura 6.1 Abbattimento del fenolo ($C_0=100\text{mg/L}$) in soluzione sintetica per differenti densità ultrasoniche testate (Frequenza 35 kHz)

L'efficienza nella riduzione del TOC della soluzione è stata anche molto bassa: circa il 4% dopo 2 ore di trattamento (Figura 6.2). La Figura 6.2 mostra anche che all'aumentare della densità il rendimento non ha subito sostanziali variazioni.

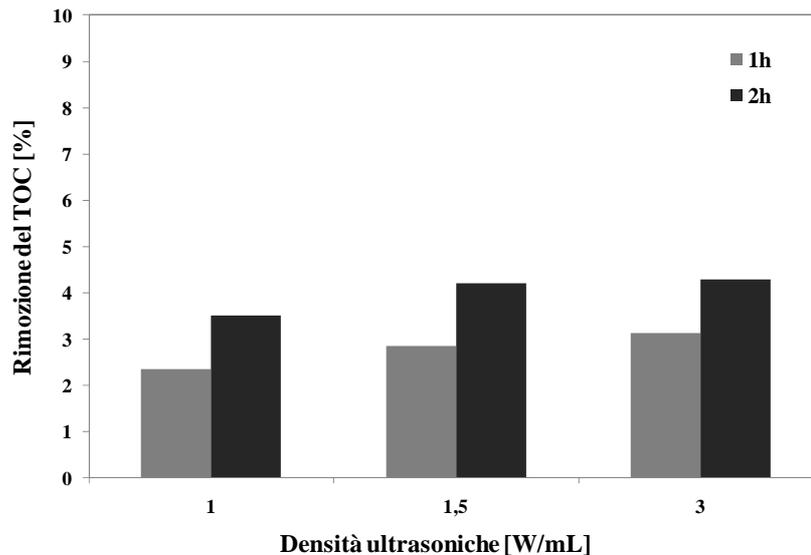


Figura 6.2 Rimozione del TOC [%] in funzione della densità ultrasonica [W/mL] per 1 e 2 h di trattamento con US di soluzioni di 100 mg/L di fenolo

I rendimenti ottenuti sono stati pressoché gli stessi alle diverse densità testate.

Anche prolungando il tempo di trattamento, con una densità di 1,06W, l'efficienza nella riduzione del TOC non ha subito considerevoli incrementi risultando pari all'8% dopo 5h di sonicazione. L'andamento della rimozione del TOC in funzione del tempo ha seguito una cinetica di ordine zero (Figura 6.3). Le prestazioni sono state molto simili per tutte le densità testate.

Analoghi risultati sono stati ottenuti da Juang et al (2006) per soluzioni di fenolo: la concentrazione di fenolo rimane pressoché invariata con trattamenti ad US. Le analisi GC non hanno rilevato prodotti di degradazione in soluzione pur effettuando prove con diversi sistemi (bagno ultrasonico e sonda ultrasonica) (Juang et al., 2006).

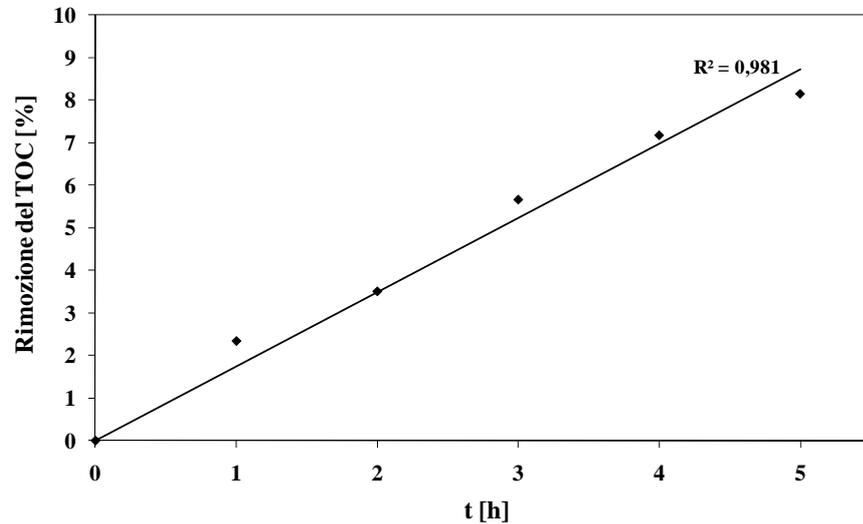


Figura 6.3 Rimozione del TOC [%] nel tempo [h] per trattamento con US (1.06 W/mL) di soluzioni di 100mg/L di fenolo

Le basse percentuali di rimozione del fenolo possono essere spiegate dal fatto che sia il sistema in esame che quello adottato da Juang et al. (2006) hanno lavorato a basse frequenze. La bassa frequenza, come visto nel paragrafo 3.3.1, può comportare una circoscrizione della degradazione ad una piccola parte del reattore ed una distribuzione non uniforme della percentuale di degradazione all'interno del reattore. Un motivo in più potrebbe essere dovuto ad una maggiore formazione di radicali ossidrilici nella soluzione con una frequenza maggiore (Petrier et al., 1997).

6.1.2 Influenza degli ultrasuoni sul trattamento di adsorbimento con GAC

Per studiare l'influenza che gli US hanno sull'adsorbimento con GAC è stata misurata la variazione dell'assorbanza UV fino al raggiungimento dell'equilibrio per soluzioni di fenolo con una concentrazione iniziale di 100mg/L (Figura 6.4).

Le stesse prove sono state ripetute su campioni di acqua reflua contaminati con fenolo a 100mg/L. Tutti i risultati sono stati valutati in termini di quantità di fenolo adsorbita q_t (mg/g).

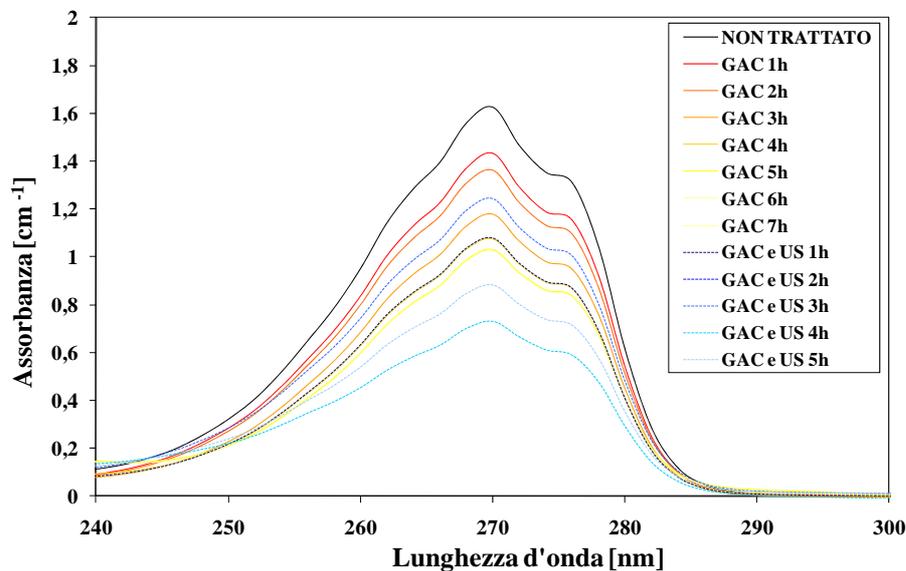


Figura 6.4 Spettro di assorbanza della soluzione acquosa di fenolo per adsorbimento con GAC e con GAC+US a differenti tempi di trattamento (concentrazione iniziale di fenolo 100mg/L; GAC 1g/L; densità US 1.06 W/mL)

La Figura 6.5 mostra la riduzione della concentrazione di fenolo ottenuta con adsorbimento con GAC sia in soluzione acquosa che in acque reflue con (GAC+US) e senza l'impiego combinato di US. La quantità adsorbita di fenolo in soluzione aumenta con il tempo di trattamento. Con il trattamento combinato (GAC+US), a parità di tempo di trattamento, si ottiene una q_t maggiore rispetto a quella con solo GAC. La q_t dopo 5h di adsorbimento con GAC senza US resta costante: 5h, allora, è il tempo di equilibrio. Nel trattamento GAC+US, invece, la concentrazione di equilibrio è stata raggiunta dopo 4h.

I test hanno convalidato che gli US aumentano l'adsorbimento con GAC, non solo perché riducono il tempo di equilibrio, ma, soprattutto, perché aumentano le concentrazioni adsorbite.

La Figura 6.5 mostra anche l'andamento delle cinetiche di adsorbimento su soluzioni di fenolo (100mg/L) in acque reflue.

Il confronto delle cinetiche mostra che la q_t del fenolo è molto più alta in presenza di US che con semplice agitazione, sia nella soluzione acquosa che nelle acque reflue.

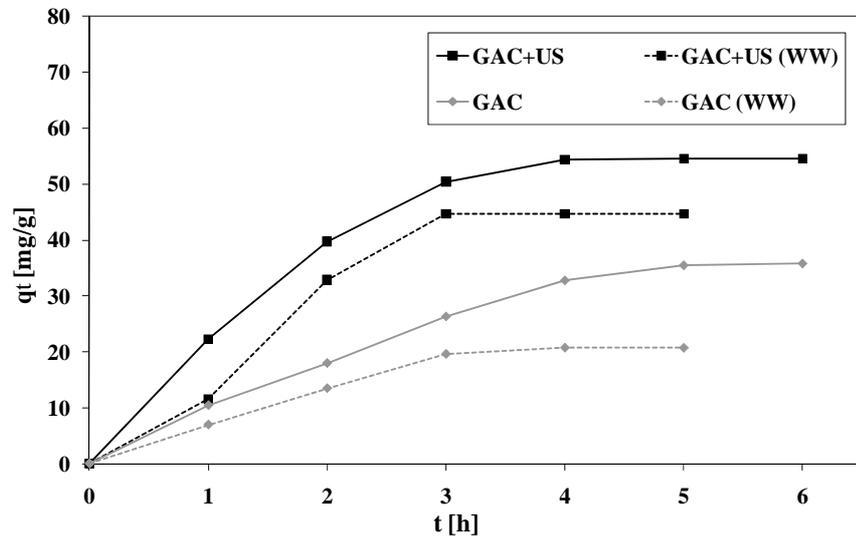


Figura 6.5 Cinetiche di adsorbimento del fenolo in soluzione acquosa e in acque reflue (WW) con (GAC+US) e senza US (1.06 W/mL) (concentrazione iniziale di fenolo 100mg/L in entrambe le soluzioni)

Il processo, però, è meno efficiente in termini di fenolo rimosso dalle acque reflue. Il punto di equilibrio nel trattamento delle acque reflue viene raggiunto in un tempo inferiore sia con che senza US. Questo può essere dovuto alla presenza di sostanza organica nelle acque reflue che viene adsorbita sui carboni attivi, saturando così i pori, limitando l'adsorbimento del fenolo, e riducendo il tempo di equilibrio.

Si può notare, inoltre, che le pendenze delle curve all'inizio delle prove GAC+US sono state maggiori che in quelle solo GAC.

Questo fenomeno può essere spiegato in relazione alla diverse fasi del processo di adsorbimento. In particolare, l'adsorbimento, come già accennato nel paragrafo 3.4, avviene attraverso un trasferimento di massa iniziale dal liquido alla superficie delle particelle dell'adsorbente in tutto lo spessore dello strato limite, una successiva diffusione all'interno delle particelle porose ed infine una fase di adsorbimento vera e propria sulla superficie del GAC (Hamdaoui et al., 2003). Quindi, il fatto che la pendenza iniziale sia più marcata indica che la prima fase, cioè il trasferimento di massa, è favorito in presenza di US. Infatti, la sonicazione genera un violento collasso delle bolle di cavitazione, che, implodendo in prossimità della superficie adsorbente, producono onde

d'urto. Oltre alla cavitazione, l'altro effetto che si genera è *l'acoustic streaming*, che, come detto nel capitolo 3, è il movimento del liquido indotto da onde ultrasoniche. Le condizioni di estrema turbolenza, a causa della cavitazione e dell'*acoustic streaming*, aumentano il trasferimento di massa tanto nella soluzione quanto nello strato limite (Hamdaoui et al., 2009). Durante le tre fasi, le molecole di adsorbente si muovono all'interno della soluzione, sulla superficie e nei pori dell'adsorbente secondo questi tre step (Figura 6.6):

- 1° step: le molecole si muovono dalla soluzione verso i pori dell'adsorbente e vengono adsorbite superficialmente all'interno dei pori del carbone attivo
- 2° step: le molecole vengono adsorbite sull'intera superficie del carbone attivo
- 3° step: tutti i siti dell'adsorbente sono saturi e la concentrazione di adsorbato in soluzione non varia

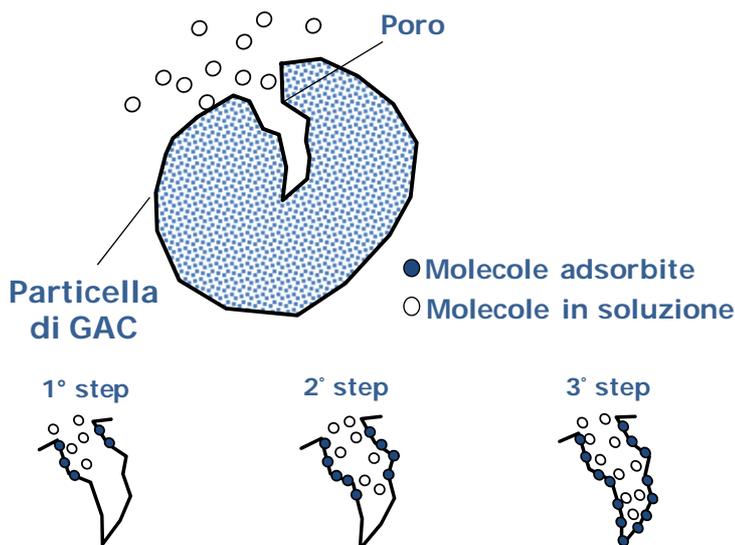


Figura 6.6 Schematizzazione delle tre fasi del processo di adsorbimento

L'effetto del trattamento GAC+US sulle acque reflue è stato valutato anche in termini di riduzione del COD. La misura del COD, infatti, è uno dei metodi di analisi più largamente diffuso come indicatore del contenuto organico delle acque reflue (Zhang et al., 2007).

La Figura 6.27 mostra la rimozione del COD delle acque reflue contaminate con fenolo nei tre step di adsorbimento delle molecole di

adsorbato (evidenziati in grigio). Entrambi i trattamenti permettono una riduzione significativa del COD iniziale. L'adsorbimento su GAC ha presentato un rendimento di circa il 25%, mentre l'applicazione GAC+US permette una riduzione fino al 40%.

Inoltre, si è osservato che nel trattamento di adsorbimento GAC la riduzione del COD dopo 3h rimane pressoché costante. Nell'adsorbimento GAC+US, invece, la riduzione del COD si stabilizza su valori costanti dopo solo 2h di trattamento, quando le prestazioni sono diminuite drasticamente fino a diventare quasi costanti. Questo è un indice del fatto che, anche per le acque reflue, il punto di equilibrio si raggiunge in minor tempo con il trattamento GAC+US.

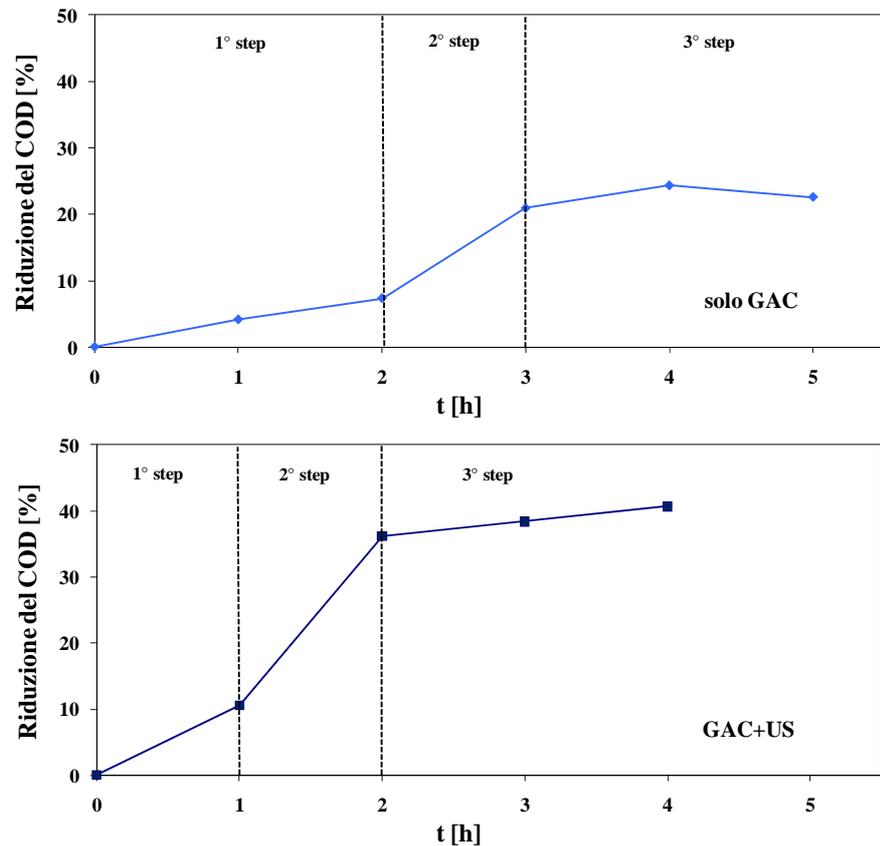


Figura 6.7 Rimozione del COD in funzione del tempo con adsorbimento con GAC (sopra) e con GAC+US (sotto) di acque reflue contaminate con fenolo (concentrazione iniziale di fenolo 100mg/L; GAC 1g/L; densità ultrasonica 1.06 W/mL)

L'impiego di US accoppiato all'adsorbimento con GAC ha comportato una degradazione del fenolo diversa da quella attesa come combinazione lineare dei singoli processi di sonicazione e di adsorbimento con GAC. La Figura 6.8 mostra l'andamento delle concentrazioni di TOC in soluzione sintetica di fenolo (100 mg/L).

La rimozione del TOC col processo combinato è stata maggiore di quella ottenibile come somma dei singoli trattamenti. Dopo 5h di trattamento la rimozione con soli US è solo di circa l'8%, con adsorbimento con GAC è del 35% e con trattamento combinato GAC+US è superiore al 50%. Questo è un importante indice dello sviluppo di effetti sinergici nel processo di adsorbimento su GAC combinato con gli US.

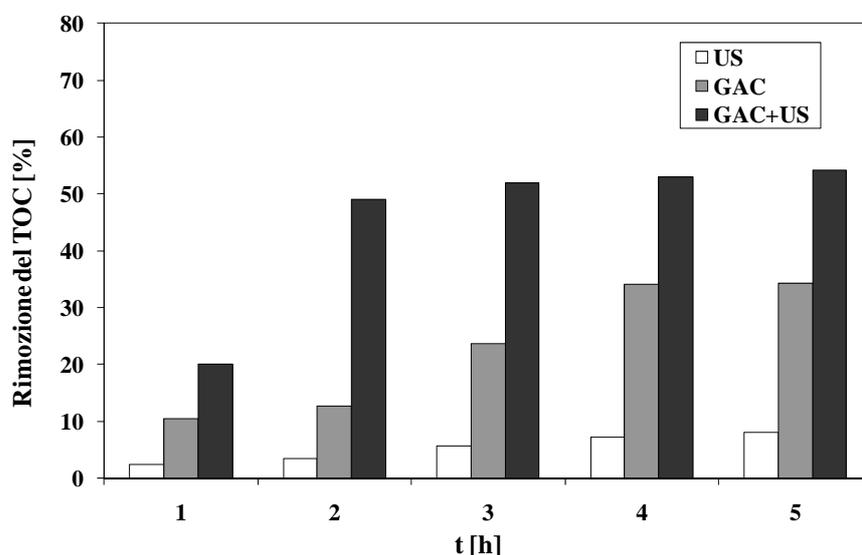


Figura 6.8 Rimozione del TOC in soluzione acquosa con trattamenti separati di sonicazione (US) e di adsorbimento (GAC) e con trattamento combinato (concentrazione di fenolo iniziale 100 mg/L; GAC 1 g/L; densità ultrasonica 1.06 W/mL)

I risultati mostrano, inoltre, come a 2 h di trattamento si sviluppino le condizioni ottimali di funzionamento in quanto il processo combinato rimuova una quantità di TOC di gran lunga superiore rispetto a quella ottenuta coi trattamenti singoli. Un altro effetto che è stato osservato e non può essere trascurato è la tendenza del GAC sotto l'azione degli US ad essere polverizzato. Con una frequenza di 35 kHz, il collasso delle bolle di cavitazione induce un grande stress meccanico sulla superficie

dell'adsorbente (Hamdaoui et al., 2003). Alle frequenze più alte la polverizzazione del carbone è minima (Rege et al., 1998). Questo si verifica perché quando la frequenza aumenta il tempo di crescita delle bolle di cavitazione diminuisce, la dimensione delle bolle è più piccola ed i collassi meno violenti.

6.2 ULTRAFILTRAZIONE A MEMBRANE DI ACQUE SUPERFICIALI COMBINATA CON ULTRASUONI E ADSORBIMENTO

I risultati di seguito riportati sono volti ad indagare il processo di filtrazione a membrane di acque superficiali sia in assenza che in presenza di ultrasuoni (US) ed in combinazione con adsorbimento su HAOPs.

Per valutare i rendimenti di un processo di pulizia ad US delle membrane e per verificare l'influenza degli US sulla permeabilità della membrana sono stati effettuati test US-ME. L'efficienza di rimozione del fouling è stata valutata attraverso la misura delle TMP in test US-ME ed US-A-ME confrontata con quella dei test ME ed A-ME sia per test di breve che di lunga durata e con configurazione sia dead-end che cross-flow. È stato valutato l'effetto di intermittenza degli US nei processi di filtrazione. Infine, l'erosione della membrana è stata valutata tramite immagini al microscopio elettronico. Tutti i risultati delle suddette prove sono di seguito riportati e commentati.

6.2.1 Ultrasuoni per la pulizia delle membrane

L'indagine comparativa per studiare i benefici dell'impiego combinato di ultrafiltrazione (UF) a membrane con ultrasuoni è stata realizzata confrontando filtrazione dead-end e cross-flow con membrane di ultrafiltrazione, con o senza US (Figura 6.9). La fibra di membrana con filtrazione di acqua superficiale del Lago di Washington (LW) ha subito mostrato una repentina formazione del fouling dopo solo 1h di operatività. Nelle prove US-ME, gli US, dopo i primi 20min di trattamento, sono stati spenti per 20 minuti e successivamente riaccesi.

Dalla Figura 6.9 si evince che, nel test ME, la pressione di transmembrana è cresciuta al crescere del volume specifico filtrato ed in particolare è aumentata da 4 a 11psi dopo 1h di trattamento. Nel test US-ME, invece, la TMP è rimasta pressoché costante. Nella fase di US-off i risultati hanno mostrato un lineare aumento della pressione con pendenza paragonabile a quella del test ME. Senza l'utilizzo di US, dopo 1h di filtrazione la membrana si è sporcata ed è stata necessaria una pulizia chimica. Nei test con US dopo 1h di trattamento la TMP è aumentata di appena 1psi. Questo risultato è ancora più emblematico se si considera che c'è stata una fase intermedia del trattamento in cui sono stati spenti gli ultrasuoni per circa 20min.

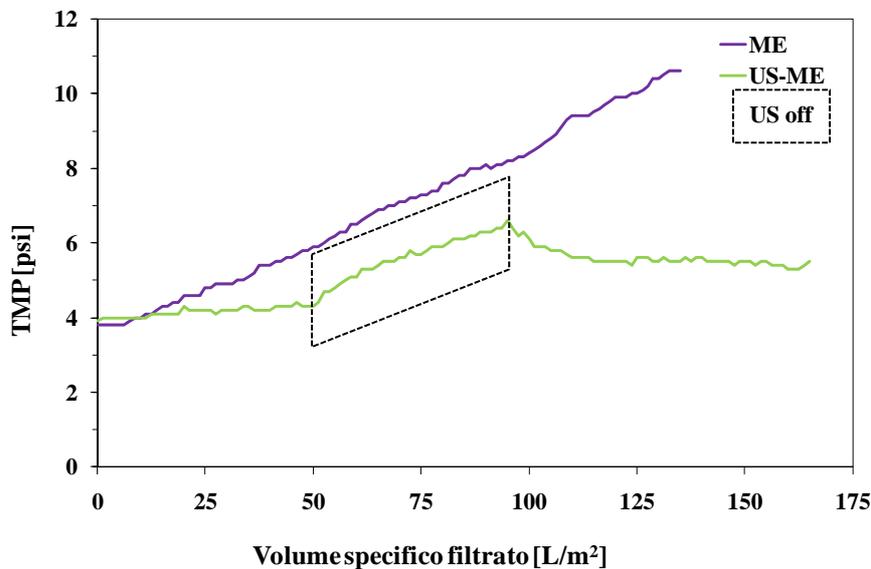


Figura 6.9 Filtrazione dead-end con e senza US (flusso di permeato 150 L/(m²h); frequenza US 45 kHz) - Nota: test effettuati senza il controllo della temperatura

Osservando la linearità e la pendenza della curva che descrive dell'aumento della TMP a flusso costante in funzione del tempo, in accordo con Cho et al. (2002), si evince che c'è una dominanza del meccanismo di *pore blocking* e non ancora di *cake filtration*.

La Figura 6.10 mostra i risultati ottenuti in un test con una fase di intermittenza degli US più lunga della precedente, ma nelle stesse condizioni di flusso e di operatività degli US. Con US spenti si è

registrato un aumento della TMP di 3psi nella prima mezz'ora. Appena sono stati accesi gli US è stato immediatamente osservato un rapido calo della TMP. Nel primo ciclo ON-OFF la differenza di pressione transmembranale (Δ TMP) tra l'inizio e la fine è stata nulla. Un nuovo aumento di circa 3psi è stato rilevato dopo ulteriori 30min con US spenti ed una successiva diminuzione all'accensione dell'irraggiamento ultrasonico. A conclusione del secondo ciclo la Δ TMP registrata è stata di circa 0,5psi. Alla fine del terzo ciclo di ON-OFF la Δ TMP è stata ulteriormente superiore raggiungendo un valore di circa 1psi (Figura 6.10). In definitiva, l'aumento complessivo in 3h di filtrazione è stato di solo 1,5psi.

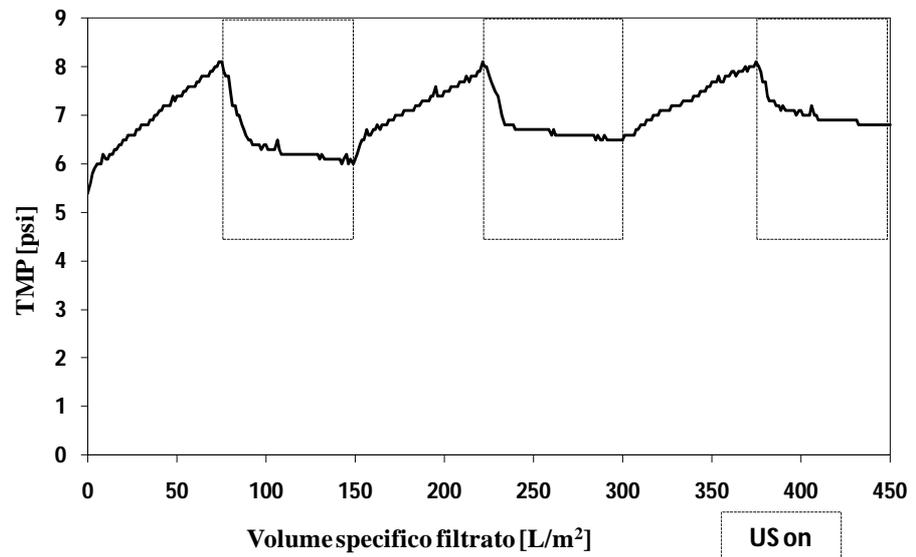


Figura 6.10 TMP in funzione del volume specifico filtrato nel trattamento dead-end ME+US (flusso di permeato 150 L/(m²h); frequenza US 45 kHz) - Nota: test effettuati senza il controllo della temperatura

6.2.2 Influenza degli US sulla permeabilità della membrana

La variazione della TMP si potrebbe tradurre in una variazione della permeabilità (K). È stato allora effettuato un test di filtrazione con acqua

bidistillata attraverso la membrana con irraggiamento ultrasonico continuo (Figura 6.11).

La procedura, simile a quella proposta da Muthukumaran et al. (2004), ha mostrato assenza di variazioni della TMP. Questo, in linea con quanto afferma Muthukumaran et al. (2004), indica che l'irraggiamento ultrasonico non influenza l'intrinseca permeabilità della membrana che, quindi, non dovrebbe essere danneggiata. Se la membrana fosse danneggiata durante il trattamento, infatti, ci sarebbe di certo un aumento della permeabilità dovuto all'incremento della dimensione dei pori a seguito dei danni causati dalla cavitazione della membrana.

Questi risultati sono in contrasto con quelli di Masselin et al. (2001) sulle membrane in PES e di Kobayashi et al. (2003) sulle membrane in PSf.

Come evidenziato, però, precedentemente (cfr. paragrafo 4.5) la presenza di risultati contrastanti è da ricercare sicuramente nella varietà dei parametri da cui dipende il trattamento stesso.

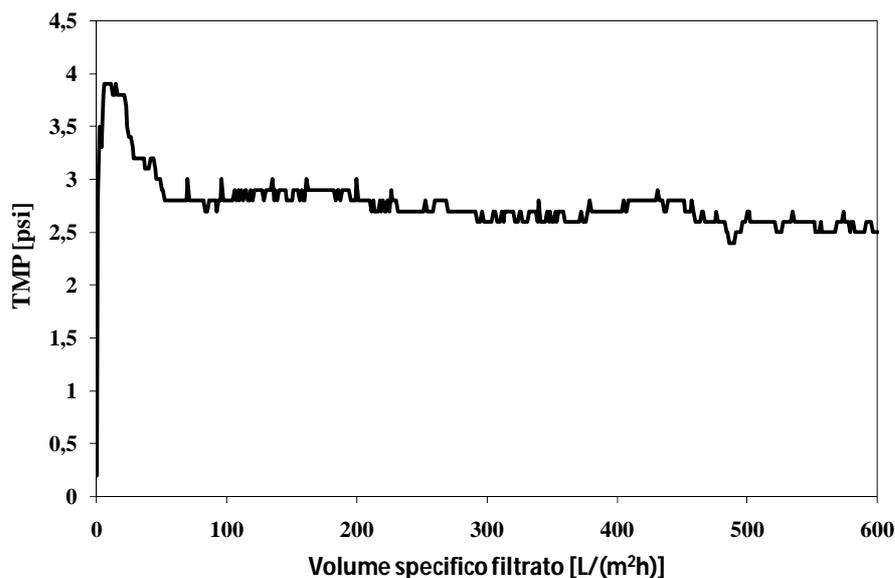


Figura 6.11 Variazione della TMP con flusso di permeato di 150 L/(m²h) di acqua distillata su membrana pulita (configurazione dead-end)

La principale differenza in questo caso può essere legata al set-up dell'impiantino. Infatti, nel presente studio la fibra di membrana in PSf è stata posta all'interno di un tubo in vetro. Questo potrebbe garantire una pulizia "più delicata" della superficie della membrana. Infatti, Kobayashi

et al (2003) hanno dimostrato che le onde ultrasoniche sono in grado di passare attraverso il supporto della membrana mantenendo invariata la frequenza, ma riducendo drasticamente la potenza, addirittura di 1/10. Questi risultati, come si vedrà nel paragrafo 6.2.6, sono legati anche al tempo di trattamento.

6.2.3 Variazione della TMP nei test US-A-ME

Sebbene è ormai chiaro che gli ultrasuoni sono in grado di aumentare il flusso di permeato, contribuendo alla rimozione del fouling, i meccanismi coinvolti nel processo sono ancora ampiamente sconosciuti. Capire questi meccanismi sarà di aiuto nella progettazione di futuri sistemi industriali.

Durante l'utilizzo di filtrazione dead-end e filtrazione cross-flow è stato studiato il ruolo dei fattori per il controllo dei meccanismi di pulizia della membrana con ultrasuoni ed è stato verificato l'effetto degli ultrasuoni sull'ottimizzazione della rimozione del fouling. Sono state, inoltre, effettuate prove con l'impiego continuo di ultrasuoni con e senza HAOPs, i cui risultati sono di seguito riportati.

In questo studio, come sopra spiegato, si è ipotizzato di poter trascurare gli effetti dell'irraggiamento ad ultrasuoni sulla permeabilità della membrana.

La Figura 6.12 mostra l'andamento delle TMP nei test effettuati in configurazione dead-end per la filtrazione delle acque superficiali con un alto flusso di permeato di 150 L/(m²h), una frequenza ultrasonica di 45 kHz ed una quantità iniziale di HAOPs depositata pari a 4 g/m². L'azione efficace dell'impiego dell'HAOPs è stata confermata (Kim et al., 2010), così come i risultati ottenuti con l'utilizzo di ultrasuoni. Il risultato innovativo e più importante si è avuto con l'impiego combinato di US e HAOPs durante la filtrazione.

Dalla Figura 6.12 si evince il chiaro effetto positivo che l'impiego di US garantisce nelle prove di filtrazione ed ancora di più in quelle con predeposito dell'HAOPs. In particolare, nella prova US-A-ME si nota una diminuzione iniziale della TMP. Per un volume filtrato di circa 200L/m² si raggiunge il valore minimo della TMP, che poi ricomincia ad aumentare fino a tornare al valore iniziale dopo la filtrazione di 600L/m². Il risultato è estremamente incoraggiante, se si tiene in considerazione anche l'elevata TMP iniziale (circa 8psi).

È inoltre importante notare come, dopo la forte riduzione iniziale della TMP, la curva US-A-ME si disponga parallelamente a quella A-ME. Questo potrebbe indurre a pensare che l'effetto degli ultrasuoni è sostanziale soprattutto nella prima fase della filtrazione, ovvero prima della formazione del *cake layer*. Ad ulteriore conferma del fatto che gli ultrasuoni incidono essenzialmente sul *pore blocking* della membrana. Un'altra ipotesi aggiuntiva potrebbe essere legata ai fenomeni di *microstreamers*: le microbolle di cavitazione viaggiano all'interno dello strato stesso di HAOPs causandone il momentaneo scuotimento dopo il pre-deposito iniziale.

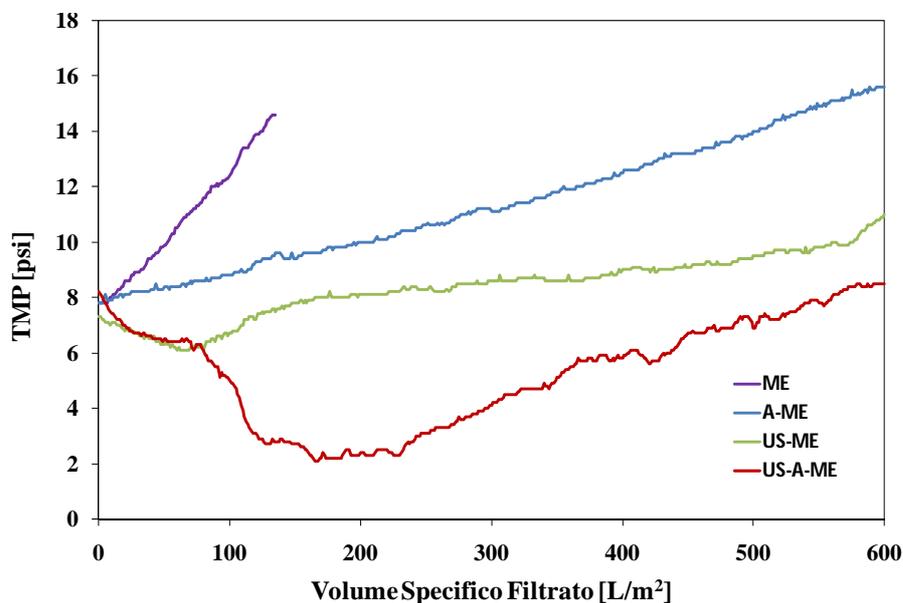


Figura 6.12 TMP in funzione del volume specifico filtrato nel trattamento dead-end per le prove ME, US-ME, A-ME e US-A-ME (flusso di permeato 150 L/(m²h); frequenza US 45 kHz; HAOPs 4g/mL)

Risultati simili si sono palesati anche per i test effettuati con filtrazione cross-flow (Figura 6.13).

La TMP è diminuita meno bruscamente nel test cross-flow. La ragione è probabilmente legata al tipo di funzionamento che permette all'HAOPs di ricircolare in parte insieme con il concentrato e di conseguenza la presenza del flusso di cross-flow va a minimizzare lo scuotimento generato dagli US.

Questa ipotesi è ulteriormente confermata dai risultati ottenuti su un test di filtrazione in presenza di US e con pre-deposito dell'HAOPs della durata di 24h.

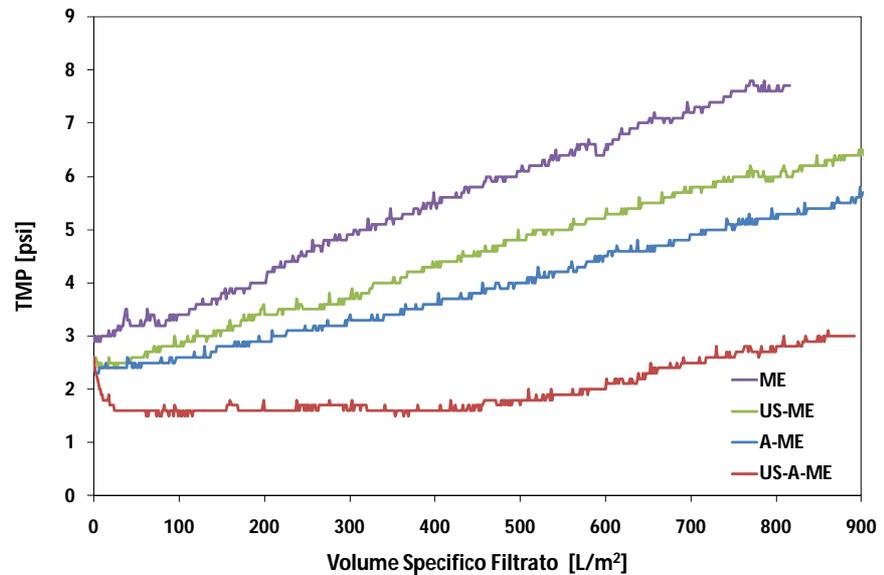


Figura 6.13 TMP in funzione del volume specifico filtrato nel trattamento cross-flow per le prove ME, US-ME, A-ME e US-A-ME (flusso di permeato 150 L/(m²h); frequenza US 45 kHz; HAOPs 4g/mL)

La Figura 6.14 mostra l'andamento della TMP in funzione del volume specifico filtrato in test ME ed US-A-ME. Il test US-A-ME è stato condotto con un flusso di permeato pari a 150 L/(m²h), con 4 g/m² di HAOPs depositati solo ad inizio test e US a 45 kHz.

Durante la prima fase del processo si registra un abbassamento della TMP iniziale. Successivamente la TMP rimane pressoché costante fino a 600 L/m² di volume filtrato.

In corrispondenza di questo punto, la pendenza della curva cambia drasticamente rimanendo sempre inferiore alla pendenza della prova di filtrazione senza HAOPs né US.

La differenza di volume specifico filtrato (ΔV_{sp}) tra le due prove effettuate, in corrispondenza della TMP_{max} della prova ME, è stata di ben 1350 L/m².

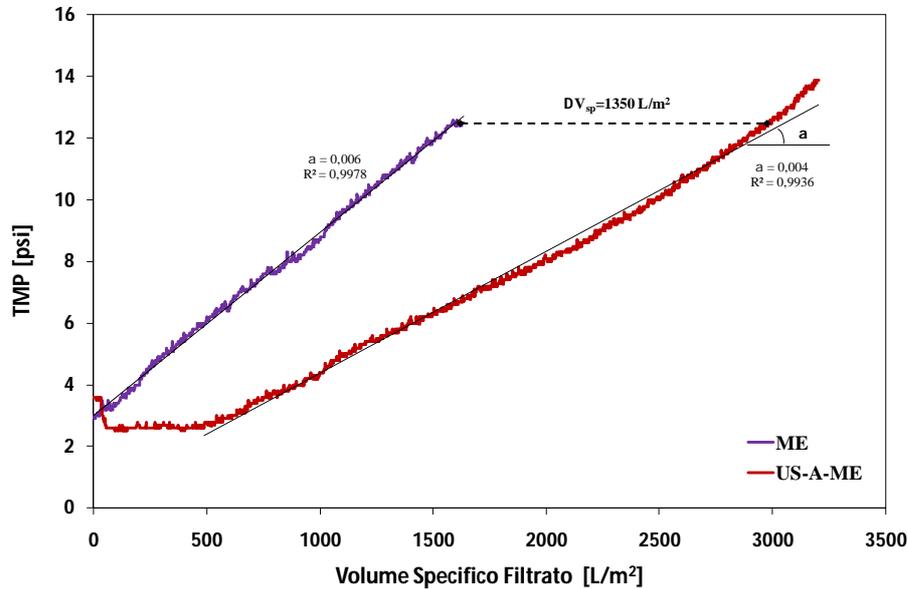


Figura 6.14 TMP in funzione del volume specifico filtrato nel trattamento cross-flow per le prove ME e US-A-ME con lunga durata (flusso di permeato 150 L/(m²h); frequenza US 45 kHz; HAOPs 4g/mL)

6.2.4 Abbattimento della NOM nei test US-A-ME

Risultati evidenti si sono avuti anche nello studio dell'abbattimento della sostanza organica tramite la misura dell'assorbanza UV_{254} . La Figura 6.15 mostra le percentuali di rimozione della NOM in funzione del tempo di trattamento per le prove di filtrazione cross-flow. Per il trattamento ME, come confermato da studi precedenti realizzati presso l'Università di Washington (Kim et al., 2008), le percentuali di rimozione della NOM sono bassissime anche a membrana pulita e diminuiscono man mano che si crea il *cake layer* sulla superficie della membrana. I trattamenti US-ME e A-ME garantiscono un rendimento simile nelle prime ore, col tempo però l'effetto degli US decresce più rapidamente di quello dell'HAOPs. In studi precedenti, come approfonditamente descritto nel paragrafo 2.5.2, è stata già dimostrata l'efficacia dell'HAOPs sia come pretrattamento alla filtrazione (Cai et al., 2008) sia con il deposito su membrane di microfiltrazione (Kim et al., 2008) utilizzando la medesima

tipologia di acque trattate in questo studio (campioni provenienti dal Lago di Washington, USA).

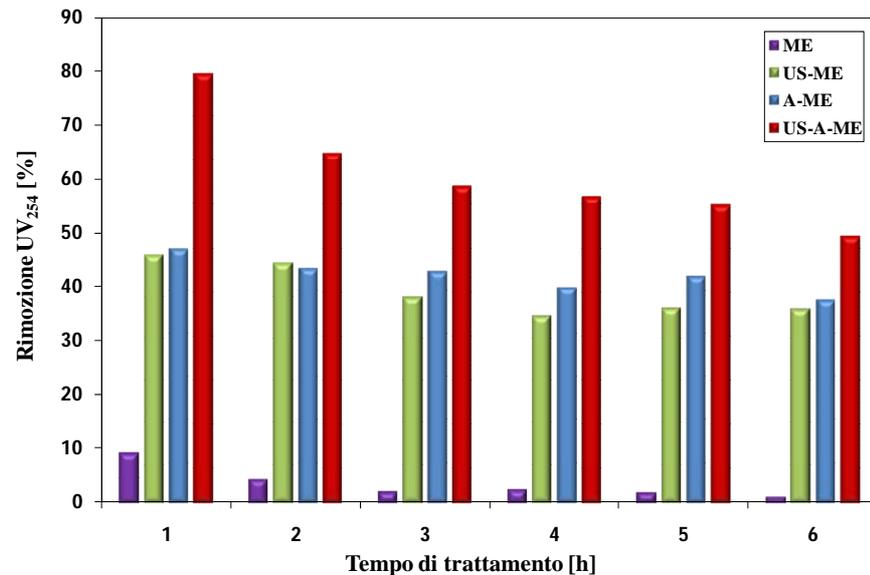


Figura 6.15 Percentuali di rimozione UV_{254} durante i test di filtrazione cross-flow (flusso di permeato $150 \text{ L}/(\text{m}^2\text{h})$; frequenza US 45 kHz ; HAOPs $4 \text{ g}/\text{mL}$)

Per le prove US-A-ME, nelle prime ore di trattamento le percentuali di rimozione erano comprese tra il 60 e l'85%. Il rendimento è diminuito man mano che si è riscontrata la formazione del fouling. Non si sono generati effetti sinergici anche se dopo sei ore di trattamento la percentuale di abbattimento della NOM è rimasta di circa il 50%.

6.2.5 Confronto tra US intermittenti ed US continui

Per verificare l'effetto di intermittenza degli US, anche sul trattamento US-A-ME, sono state effettuate delle prove con configurazione cross-flow con stesso flusso di permeato ($150 \text{ L}/(\text{m}^2\text{h})$). La prova on-off è stata realizzata come descritto nella sezione precedente (paragrafo 5.2.2.1) ed i risultati sono riportati in Figura 6.16.

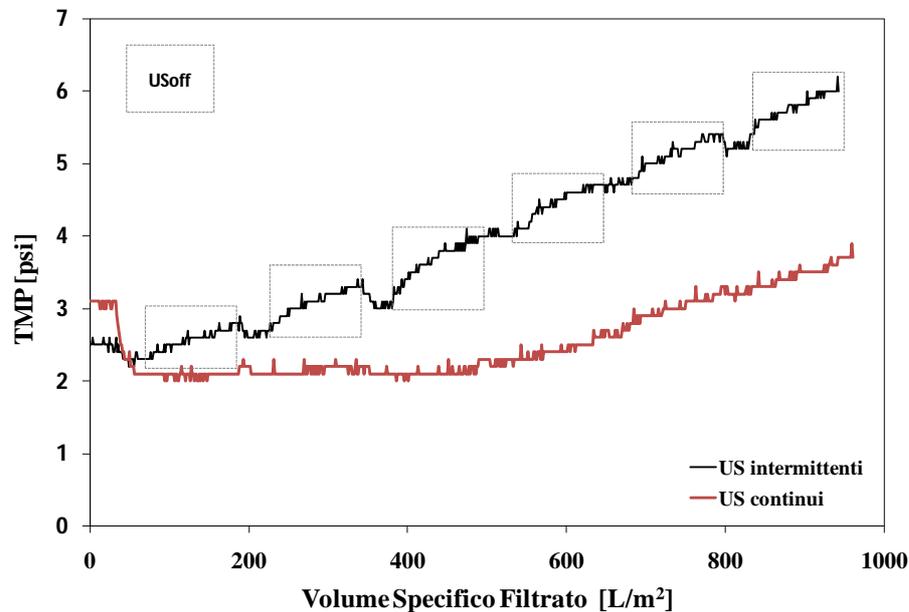


Figura 6.16 TMP in funzione del volume specifico filtrato nel trattamento cross-flow per le prove US-A-ME con US intermittenti o con US continui (flusso di permeato 150 L/(m²h); frequenza US 45 kHz; HAOPs 4g/mL)

Nella prova con US intermittenti, durante i 15 min di USon, la curva della TMP ha invertito la pendenza o è proseguita a pendenza nulla. Questo indica, rispettivamente, una diminuzione o un assestamento a valori costanti della TMP grazie alla presenza degli US. Durante i sei cicli di USoff (evidenziati in Figura 6.16) la pendenza registrata è stata sempre pressoché la stessa. Questa è un'ulteriore conferma dell'assenza di variazione della permeabilità generata dagli ultrasuoni (Kyllonen et al., 2005b). Questi risultati sono in linea con quanto emerso da uno studio di Mathukumaran et al. (2007) effettuato con US continui ed US intermittenti (5min-off/5min-on).

6.2.6 Indagini sull'erosione della membrana con foto SEM

Le foto al microscopio elettronico sono state realizzate dalla parte esterna della membrana, ovvero quella direttamente irradiata dalle onde ultrasoniche. Le prove sono state effettuate in assenza del supporto in

vetro della membrana. Per comprendere il grado di usura della membrana è stato necessario effettuare anche foto SEM della membrana non irradiata (Figura 6.17). Le foto, a diverse magnificazioni (100, 500, 2000 e 10000X), mostrano la struttura della membrana. I pori sono omogeneamente distribuiti su tutta la superficie investigata e la membrana mostra la sua tipica struttura spugnosa.

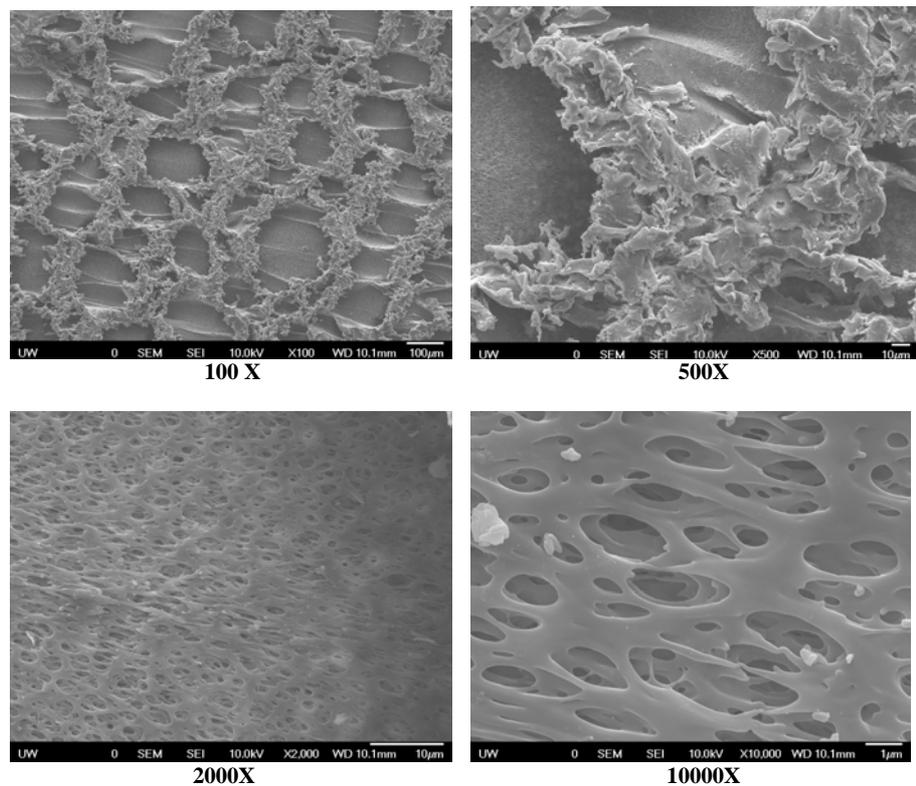


Figura 6.17 Immagini SEM della membrana nuova per diverse magnificazioni indicate sotto ciascuna immagine

Di seguito sono riportate le immagini SEM per il test di filtrazione a membrane della durata di 1h (Figura 6.18). Nel test ME la superficie esterna della membrana è rimasta intatta e non sono state riportate differenze rispetto alla membrana pulita.

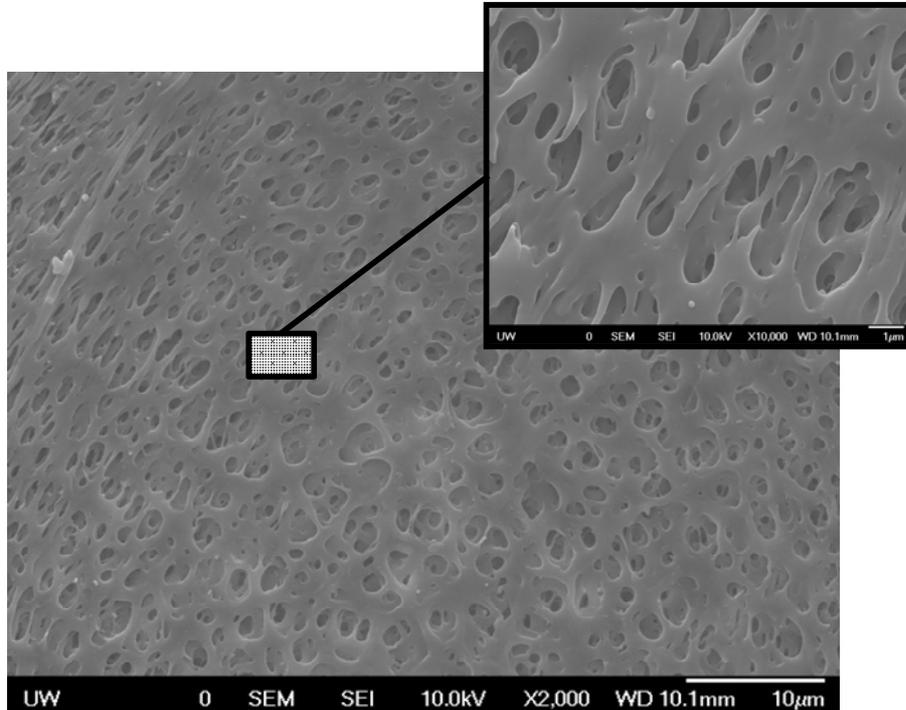


Figura 6.18 Immagini SEM della superficie esterna della membrana dopo 1h di filtrazione (flusso di permeato 150 L/(m²h); magnificazioni di 2000X e 10000X-riquadro a destra-)

Anche nel test di trattamento con US, non sono stati evidenziati danneggiamenti ma solo per le prime ore di funzionamento e le immagini SEM hanno mostrato medesimi risultati nelle prove US-A-ME. Ciò è concorde a quanto evidenziato nel test di permeabilità della membrana dove la TMP è rimasta costante durante la filtrazione.

Per tempi di filtrazione di 24h, invece, il danneggiamento della fibra è stato alquanto evidente ed ha interessato tutta la superficie della membrana (Figura 6.19).

Bisogna notare che gli effetti degli ultrasuoni risultano anche enfatizzati poiché l'irraggiamento avviene dalla parte esterna della membrana, ovvero in corrispondenza dell'uscita del permeato. Se la filtrazione avvenisse nel verso opposto, cioè OUT-IN, sulla superficie irradiata ci sarebbe un'ulteriore agitazione generata dal flusso di cross-flow. Questa turbolenza ridurrebbe l'effetto dannoso degli US. È stato, infatti, dimostrato che la presenza del flusso di cross-flow riduce la probabilità

che si formino zone stagnanti. In un ambiente stagnante, infatti, è possibile che una bolla di cavitazione rimanga intrappolata in un punto della superficie della membrana e la eroda a seguito delle ripetute oscillazioni nello stesso punto (Muthukumaran et al., 2005).

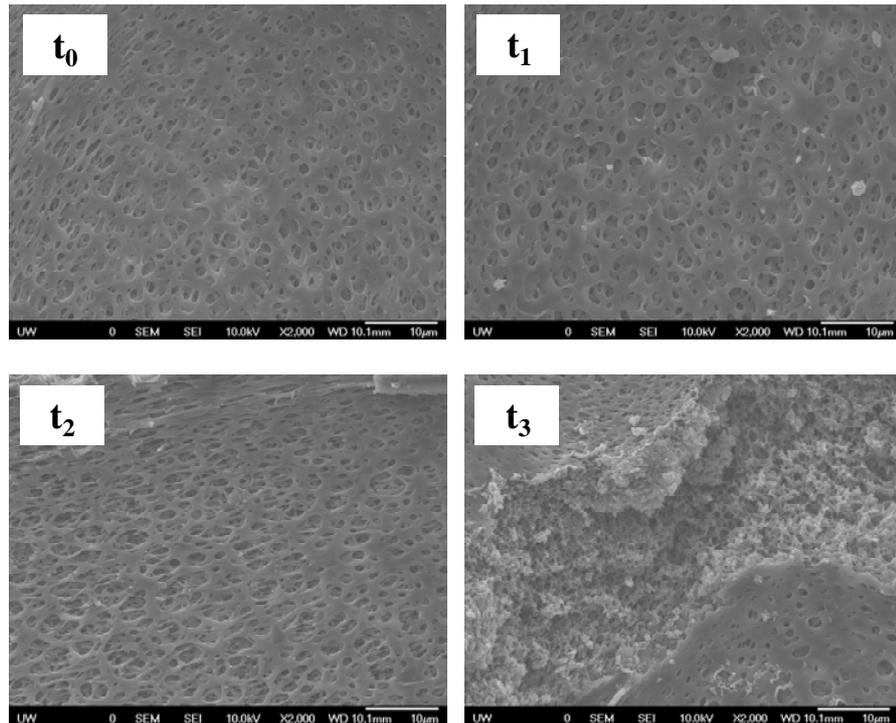


Figura 6.19 Immagini SEM della superficie esterna della membrana per prove cross flow US-A-ME a $t_0=0$, $t_1=1$ h, $t_2=4$ h e $t_3=24$ h (Magnificazione 2000X; Flusso di permeato 150 L/(m²h); US 45 kHz)

6.3 ULTRAFILTRAZIONE A MEMBRANE DI ACQUE REFLUE COMBINATA CON ULTRASUONI E ADSORBIMENTO

I risultati di seguito riportati sono volti ad indagare il processo di filtrazione a membrane sia in assenza che in presenza di ultrasuoni (US) ed in combinazione con adsorbimento su HAOPs applicato a campioni di acque reflue.

Per scegliere i parametri ottimali di processo sono state realizzate prove di trattamento delle acque reflue di sola filtrazione, di sola sonicazione e di solo adsorbimento con HAOPs. Come per le acque superficiali, l'efficienza di rimozione del fouling è stata valutata attraverso la misura delle TMP in test US-ME ed US-A-ME confrontata con quella dei test ME ed A-ME con configurazione sia dead-end che cross-flow. Le prove sono state effettuate variando il flusso di permeato e la frequenza ultrasonica. È stata, inoltre, valutata la capacità di rimozione della sostanza organica presente nel refluo e la variazione del contenuto e della dimensione dei solidi tramite la misura della torbidità.

6.3.1 Ultrafiltrazione a membrane

La Figura 6.20 mostra l'andamento delle TMP per differenti flussi di permeato, tutti inferiori al flusso critico.

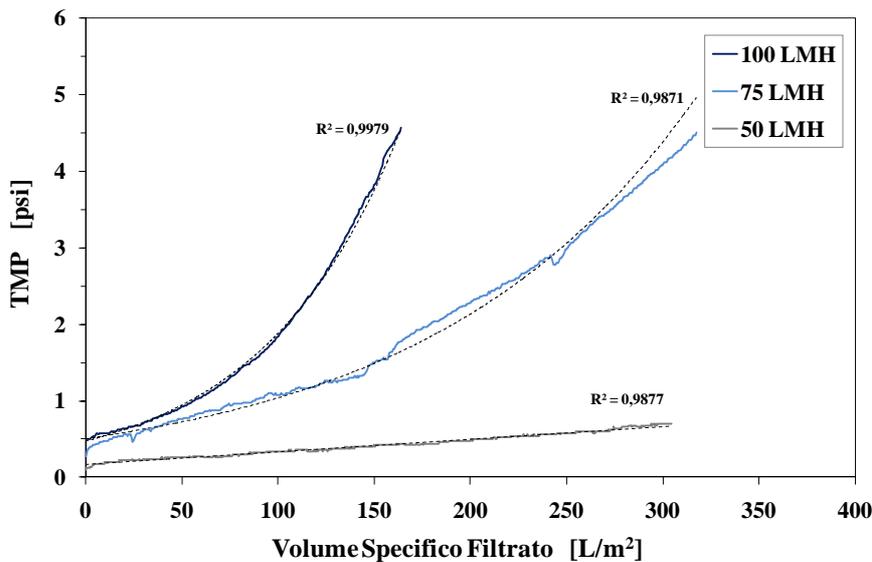


Figura 6.20 Andamento delle TMP in prove di filtrazione al variare del flusso di permeato (50, 75 e 100 L/(m²h))

Si nota come all'aumentare del flusso di permeato la curva delle TMP acquista una pendenza sempre maggiore. In particolare se per 50 L/(m²h) le TMP crescono linearmente col tempo, per flussi maggiori le curve hanno un'esponenziale. Come illustrato nel paragrafo 2.3.4 i

meccanismi che regolano la formazione del fouling sono differenti. Quando l'andamento delle pressioni in funzione del volume specifico filtrato è lineare, il meccanismo che domina è quello del *pore blocking*, mentre, per flussi di permeato maggiori, l'andamento esponenziale indica che il meccanismo dominante è quello del *cake layer* (Judd et al., 2006).

Per la curva 75 L/(m²h) si possono riscontrare due tratti: il primo lineare nel quale il *cake layer* non si è ancora formato, il secondo dall'andamento esponenziale, in cui si capisce che si è formato il *cake layer*. L'esponente della suddetta curva, inoltre, è più piccolo di quello per flusso di 100 L/(m²h) ad indicare che l'aumento delle pressioni è molto più veloce man mano che il flusso di permeato aumenta.

L'abbattimento della sostanza organica è mostrato in Figura 6.21 esplicitato sia in funzione del tempo che in funzione del volume specifico filtrato (riquadro piccolo) al variare del flusso di permeato.

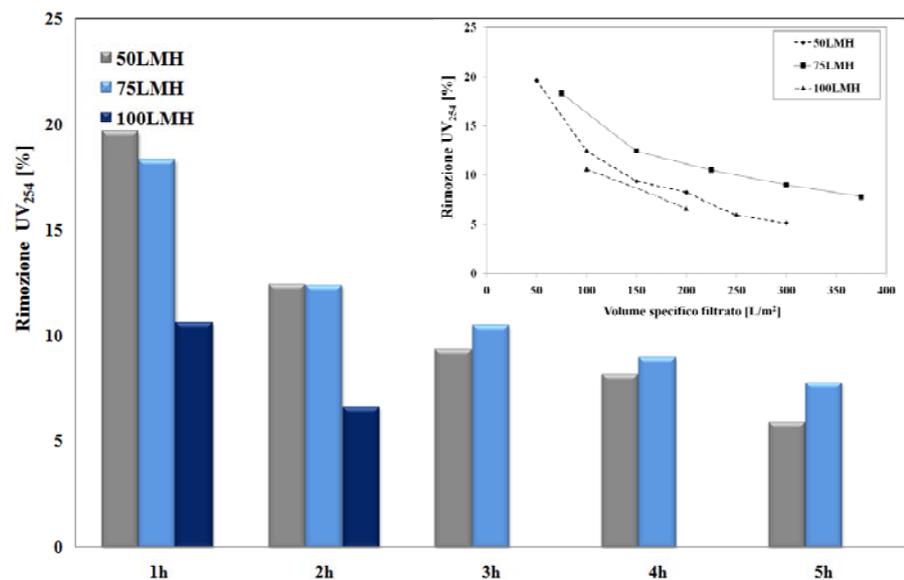


Figura 6.21 Abbattimento della NOM in prove di filtrazione al variare del flusso di permeato (50, 75 e 100 L/(m²h))

Non tutte le prove hanno avuto la stessa durata in quanto per flussi maggiori i test sono stati fermati allorché la pressione raggiungeva il valore di 4,5psi. L'abbattimento percentuale di NOM (misurato in termini di abbattimento dell'assorbanza UV₂₅₄) diminuisce all'aumentare

della durata della prova per tutti e tre i flussi testati. Inoltre, l'abbattimento in funzione del volume filtrato è risultato sempre superiore per flussi minori. In particolare, per un flusso di 50 L/(m²h) si sono misurati i valori più alti di abbattimento tra 20 e 10% (Figura 6.21).

6.3.2 Trattamento con US

Sono state eseguite prove di sonicazione con US a bassa (35 kHz) e ad medio-alta (135 kHz) frequenza per verificare le capacità ossidative del processo sulle acque reflue trattate.

La Figura 6.22 evidenzia che gli ultrasuoni ad alta frequenza rimuovono più di quelli a bassa frequenza pur essendo la degradazione molto limitata.

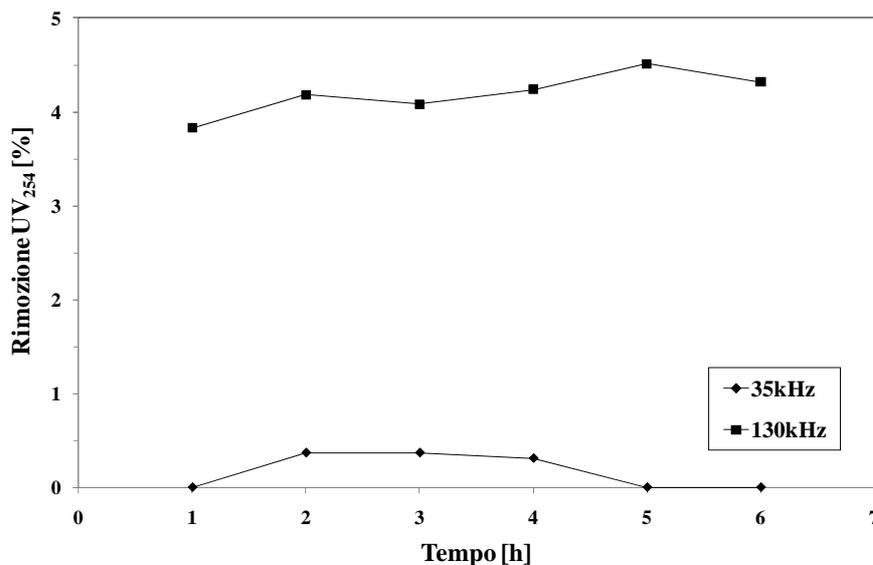


Figura 6.22 Abbattimento della NOM in prove di sonicazione su refluo a frequenze di 35 e 130 kHz

Questo è confermato dai risultati ottenuti da altri studi e riportati nel capitolo 3. Per frequenze di 35 kHz la percentuale di rimozione della NOM è praticamente trascurabile durante tutta la prova. Con frequenza di 130 kHz si è avuta una maggiore rimozione della NOM ma i valori sono comunque molto bassi, oscillanti intorno al 4%. Il risultato è in

linea anche con i dati di abbattimento del fenolo ottenuti nella prima parte di questo studio e riportati al paragrafo 6.1. Anche la variazione della torbidità è stata valutata per capire quanto gli ultrasuoni incidessero sulla frantumazione delle particelle solide presenti nel refluo (Figura 6.23).

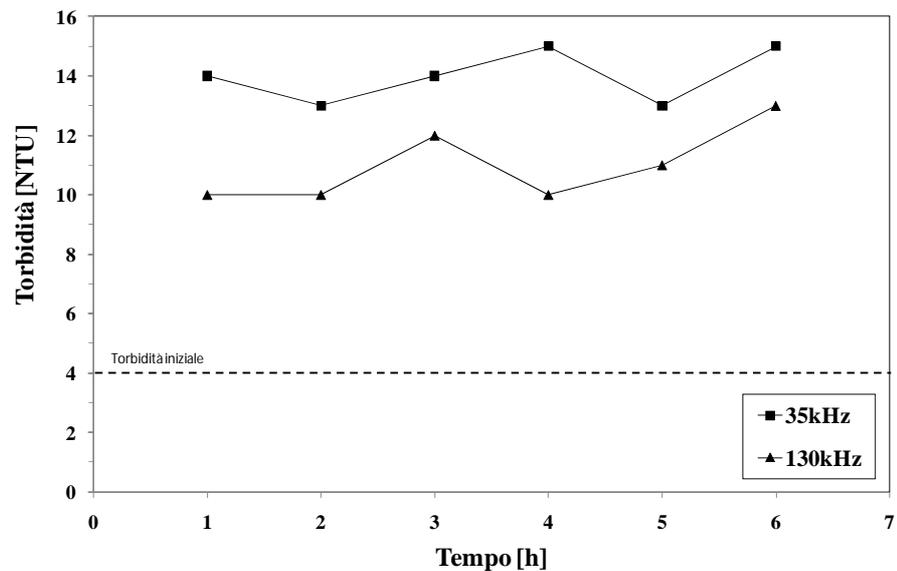


Figura 6.23 Abbattimento della torbidità in prove di sonicazione su refluo a frequenze di 35 e 130 kHz

Valori più alti di torbidità per frequenze maggiori indicano un "effetto di frantumazione" delle particelle solide più alto, generato dagli ultrasuoni. Questo può essere spiegato dal fatto che, a frequenze minori, la dimensione delle bolle di cavitazione e la violenza dei loro collassi sono più grandi e inducono maggiori stress sulla superficie delle particelle solide con le quali vengono in contatto.

6.3.3 Adsorbimento con HAOPs

Test di adsorbimento con acque reflue sono stati effettuati con l'adsorbente HAOPs creato e approfonditamente studiato presso i laboratori dell'Università di Washington (paragrafo 5.1.2).

La Figura 6.24 riporta le cinetiche di adsorbimento dell'HAOPs su acque reflue, in particolare, la quantità di milligrammi di TOC adsorbiti per grammi di HAOPs in funzione del tempo. Le prove sono state eseguite con diverse quantità di resina, variabile da 0,10 mL a 0,30 mL.

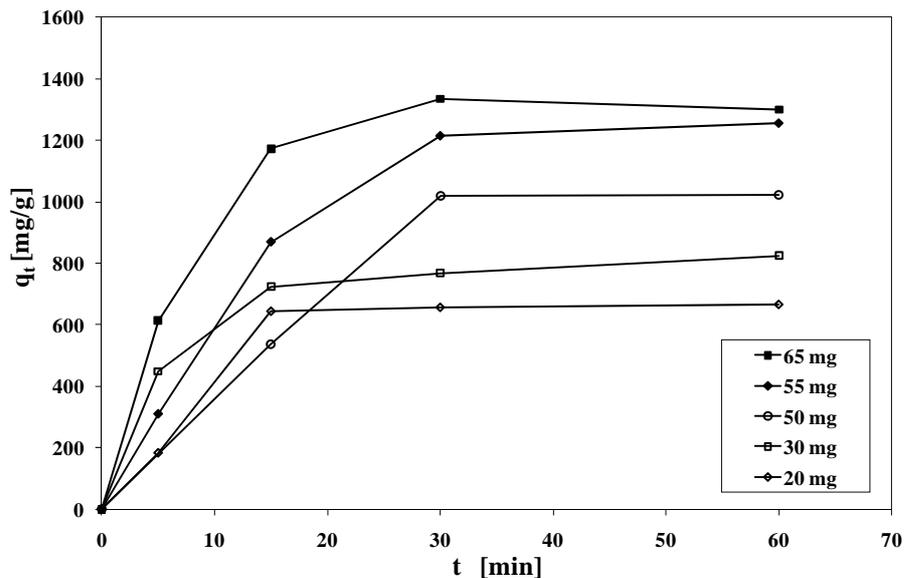


Figura 6.24 Prove di adsorbimento a diversi volume di HAOPs

All'aumentare della quantità di resina aumenta il valore della concentrazione di equilibrio. Per quantità di resina pari a 0,020g e 0,030g la concentrazione di equilibrio viene raggiunta dopo i primi 15 min.

Per tutti gli altri test, invece, l'HAOPs continua ad avere siti liberi per l'adsorbimento, con ulteriore rimozione della NOM, fino a 30 min, valore oltre il quale non si registra più variazione della concentrazione.

L'andamento non lineare delle curve delle cinetiche di adsorbimento indica che il meccanismo di adsorbimento che regola il processo è la diffusione interparticellare e non il trasferimento di massa dalla soluzione (Hamdaoui et al., 2003).

Conoscendo i diversi valori delle concentrazioni di equilibrio è stata tracciata l'isoterma di adsorbimento (Figura 6.25).

La pendenza e l'intercetta della retta rappresentano, rispettivamente, la costante di Freundlich (K_F) e una costante empirica n correlata alla grandezza delle forze motrici dell'adsorbimento.

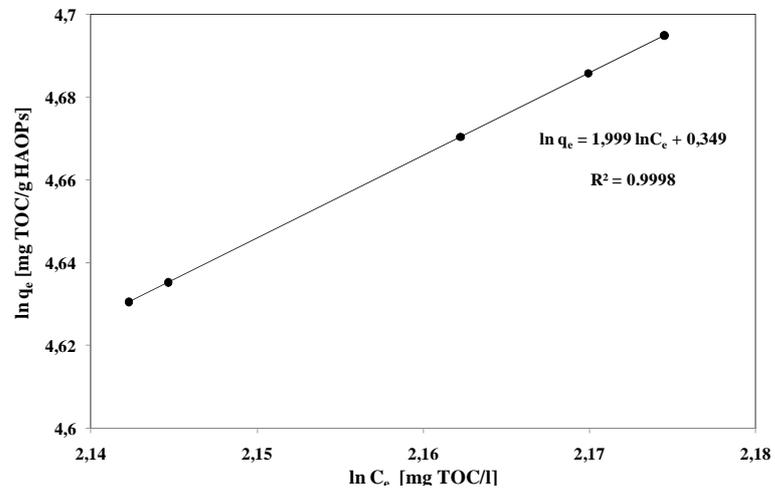


Figura 6.25 Isoterma di Freundlich per adsorbimento con HAOPs (volume trattato 750mL)

6.3.4 Combinazione di sonicazione ed adsorbimento

Prove di trattamento combinato di adsorbimento con HAOPs e di sonicazione con US a 35 kHz sono state effettuate per valutare la presenza di effetti sinergici (Figura 6.26).

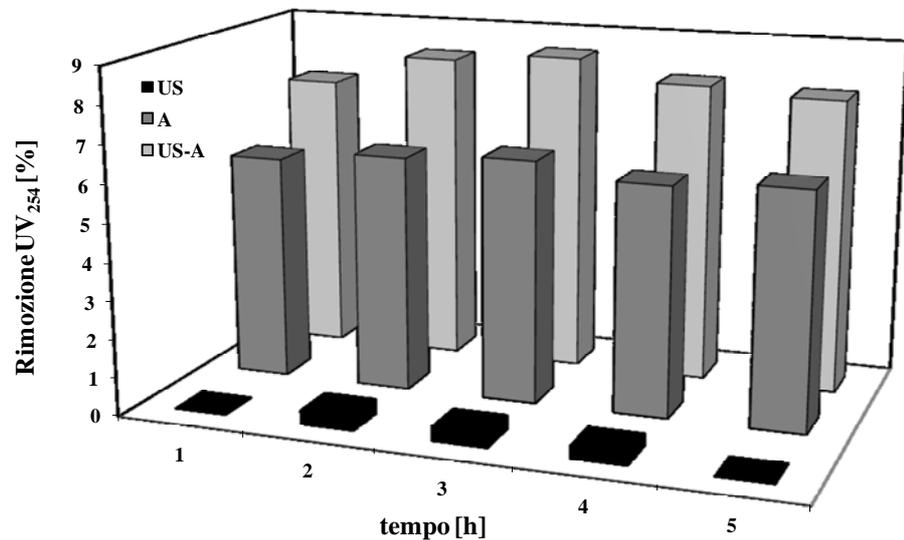


Figura 6.26 Abbattimento della NOM in funzione del tempo nelle prove US, A ed US-A (volume 750 mL; HAOPs 0,20 mL; US 35 kHz)

I risultati, riportati in termini di abbattimento percentuale dell' UV_{254} , mostrano l'abbattimento della NOM che nel test soli US è risultato quasi nullo e nel test con HAOPs ed US è aumentato di circa il 50% rispetto a quello di solo adsorbimento.

6.3.5 Membrane ed ultrasuoni

Test di filtrazione combinati con US sono stati realizzati in configurazione cross-flow con differenti frequenze ultrasoniche e sono stati paragonati a quelli di sola filtrazione con membrane a parità di flusso di permeato.

La Figura 6.27 mostra, infatti, l'andamento delle TMP in funzione del volume filtrato per un dato flusso di permeato ($75 \text{ L}/(\text{m}^2\text{h})$) ed al variare della frequenza ultrasonica (35 - 130 kHz). Le prove sono state interrotte al raggiungimento di una TMP pari a 4,5psi.

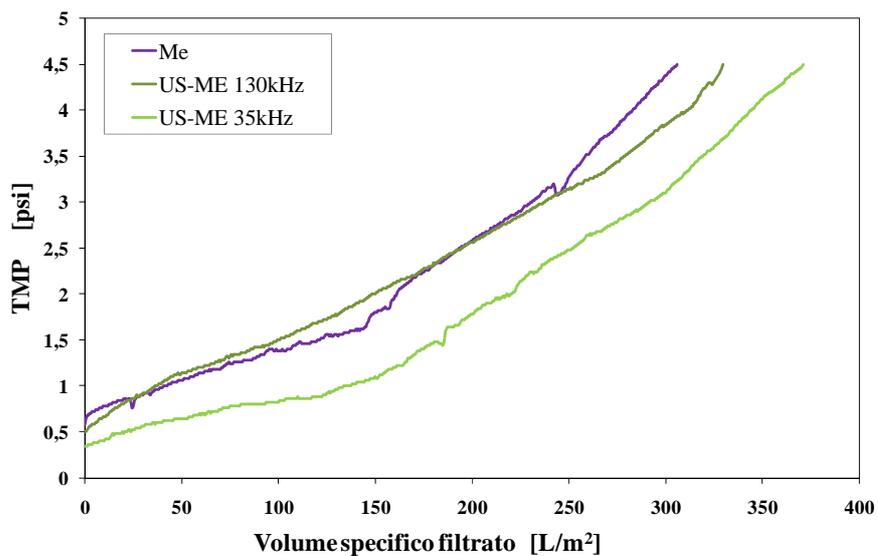


Figura 6.27 Andamento delle TMP in prove di filtrazione ME e US-ME al variare della frequenza ultrasonica (35 o 130 kHz; flusso di permeato $75 \text{ L}/(\text{m}^2\text{h})$)

Nella prova US-ME 130 kHz per la quasi totalità della durata del test le TMP sono state paragonabili a quelle del test di sola filtrazione. L'effetto migliorativo degli ultrasuoni si è notato solo nella parte finale della prova,

dove, al raggiungimento della TMP_{max} , il volume filtrato è stato maggiore di circa 25 L/m^2 . Nella prova US-ME 35 kHz, invece, le TMP sono state inferiori sia a quelle della prova ME che a quelle della prova US-ME 130 kHz (Figura 6.27).

Rispetto alla prova ME, la bassa frequenza migliora i rendimenti permettendo di filtrare circa 375 L/m^2 a fronte dei 275 L/m^2 ottenuti col trattamento di sola filtrazione.

Le TMP, quindi, crescono all'aumentare del volume specifico filtrato ed, in particolare, molto meno rapidamente per la frequenza minore.

Questo si può spiegare, come già indicato nel paragrafo 4.3, poiché a frequenze ultrasoniche minori le bolle di cavitazione sono più grandi e collasano più energicamente provocando un distacco del fouling.

È stato valutato l'effetto di rimozione della sostanza organica quale causa principale della formazione del fouling. A parità di flusso di permeato, per frequenze più alte si è ottenuto un abbattimento maggiore della sostanza organica (Figura 6.26).

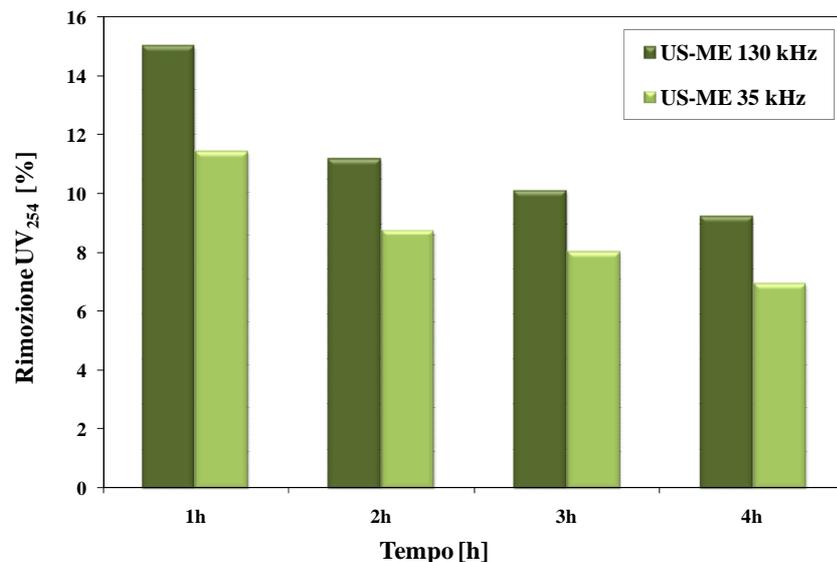


Figura 6.28 Andamento delle TMP in prove di filtrazione ME e US-ME al variare della frequenza ultrasonica (35 o 130 kHz; flusso di permeato $75 \text{ L}/(\text{m}^2\text{h})$)

Questo si verifica poiché a frequenze medio-alte il numero di bolle di cavitazione è maggiore che per basse frequenze e di conseguenza

maggiore sarà il numero di collassi a seguito dei quali si producono radicali liberi reattivi. Da diversi studi realizzati precedentemente, infatti, è emerso che gli ultrasuoni ad alta frequenza hanno maggiore potere ossidante (Petrier et al., 1994; Naffrechoux et al., 2000).

Sono stati realizzati anche test combinati al variare del flusso di permeato. L'andamento delle TMP, riportato in Figura 6.29, è stato sempre crescente all'aumentare del volume filtrato e per le prove ME e US-ME con flusso maggiore (100 L/(m²h)) le TMP sono state sempre maggiori delle prove a flusso minore (75 L/(m²h)), ad indicare una più repentina formazione del fouling.

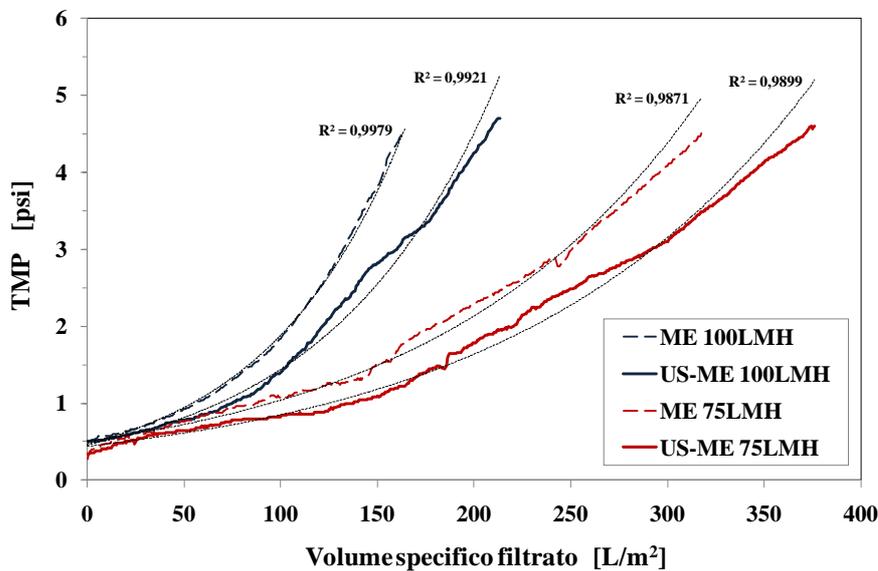


Figura 6.29 Andamento delle TMP in prove di filtrazione ME e US-ME al variare del flusso di permeato (75 - 100 L/(m²h); frequenza ultrasonica 35 kHz)

La curva di tendenza di tipo esponenziale è stata più rappresentativa nelle prove a flusso maggiore, in ragione dei differenti meccanismi di formazione del fouling, come spiegato anche nel paragrafo 6.3.1.

Per comprendere la dipendenza del trattamento US-ME dalla frequenza e dal flusso, consideriamo l'incremento di volume specifico filtrato nelle prove di solo filtrazione a membrane (ME) ed in quelle combinate con ultrasuoni (US-ME). Questo parametro è espresso come:

$$\Delta = V_{sp,US-ME} - V_{sp,ME}$$

dove $V_{sp,US-ME}$ e $V_{sp,ME}$ sono i volumi specifici filtrati, rispettivamente, alla fine della prova US-ME e alla fine della prova ME.

I valori dei Δ relativi alle prove riportate in Figura 6.27 e Figura 6.29 sono raccolti in Tabella 6.1.

Si nota che nelle prove, a parità di flusso di permeato, il Δ aumenta molto al diminuire della frequenza: a 35 kHz il Δ è oltre quattro volte maggiore che a 130 kHz. Variando il flusso di permeato a frequenza costante, invece, il Δ resta pressoché invariato: sia a 75 che a 100 L/(m²h) il Δ è circa 50 L/m².

Tabella 6.1 Valori delle differenze di volumi specifici filtrati tra prove ME e prove US-ME al variare del flusso di permeato e al variare della frequenza ultrasonica

Prova	Flusso di permeato [L/(m ² h)]	Frequenza [kHz]	V_{sp} [L/m ²]	Δ [L/m ²]
ME	75	---	317,50	11,88
US-ME	75	130	329,38	
ME	75	---	317,50	53,75
US-ME	75	35	371,25	
ME	100	---	164,17	46,66
US-ME	100	35	210,83	

Il Δ può essere considerato come un indicatore indiretto dell'incremento nella rimozione del fouling nelle prove di ultrafiltrazione grazie all'impiego degli US. Osservando il Δ , nelle diverse condizioni operative, esso mostra che le prove US-ME hanno una dipendenza molto più forte dalla frequenza rispetto al flusso di permeato.

6.3.6 Confronto tra i test di filtrazione ME, US-ME, A-ME e US-A-ME

In base ai risultati ottenuti dalle prove singole (US, A, ME) e dalle prove combinate (US-ME, US-A) sopra descritte, sono state scelte le condizioni operative per effettuare le prove US-A-ME.

Le prove sono state eseguite con un flusso di permeato pari a 100 L/(m² h) e con ultrasuoni a bassa frequenza (35 kHz) (condizione A) oppure con flusso di 75 L/(m² h) e frequenza ultrasonica di 130 kHz (condizione B). La quantità di resina immessa, sempre in soluzione, è rimasta invariata e pari a 4 g/m².

Le prove sono state ripetute in configurazione dead-end e cross-flow.

6.3.6.1 Configurazioni dead-end

In Figura 6.30 sono riportati gli andamenti della variazione TMP in funzione del volume specifico filtrato delle prove solo con membrana, membrana e ultrasuoni, membrana e adsorbente e, infine, membrana con ultrasuoni e resina adsorbente per i test della condizione A.

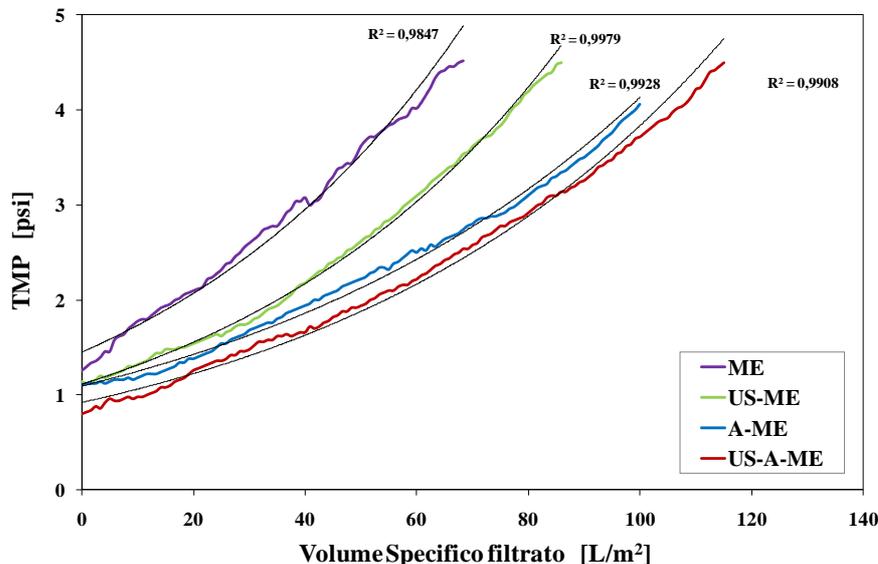


Figura 6.30 Andamento delle TMP in prove di filtrazione dead-end ME, US-ME, A-ME e US-A-ME (condizione A)

L'aumento della TMP avviene più lentamente quando si utilizzano congiuntamente i tre processi e quindi il fouling si forma più lentamente

favorendo la possibilità di trattare un volume specifico di refluo maggiore rispetto ad un trattamento solo membrana, membrana e ultrasuoni o membrana e adsorbimento.

Nei test effettuati con la condizione B l'ordine di miglioramento delle prove è stato lo stesso: si sono ottenuti risultati via via migliori passando da prova solo ME a prova US-ME a prova A-ME fino al trattamento US-A-ME (Figura 6.31).

Con la condizione B, però, nonostante il presupposto sfavorevole della frequenza più alta, grazie ad un flusso di permeato minore, i risultati sono stati migliori rispetto alla condizione A.

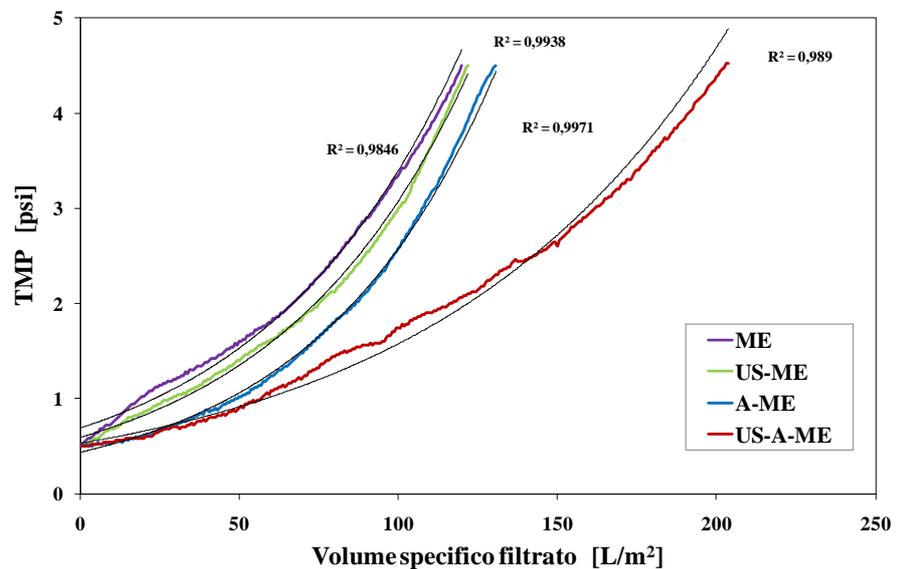


Figura 6.31 Andamento delle TMP in prove di filtrazione dead-end ME, US-ME, A-ME e US-A-ME (condizione B)

Tutte le curve nelle due le condizioni analizzate hanno un andamento esponenziale.

Questo dimostra, come visto precedentemente, che il meccanismo di formazione del fouling è di tipo *cake layer* anche con l'impiego di ultrasuoni o della resina.

L'unica variazione si è notata nella prova US-A-ME con flusso inferiore. In questo caso il primo tratto della curva segue un andamento rettilineo, indice del fatto che l'impiego combinato sviluppa effetti congiunti che

rallentano ulteriormente l'aumento delle TMP e quindi la formazione del fouling, rispetto ai trattamenti singoli.

Per la prova in condizione B sono state valutate anche le percentuali di rimozione della sostanza organica dopo un'ora di trattamento (Figura 6.32).

Mentre con la sola filtrazione l'abbattimento di NOM è inferiore al 4%, con i trattamenti combinati si ha un valore più grande. La percentuale maggiore si è avuta per i test US-A-ME anche se il valore è stato comunque basso (15%).

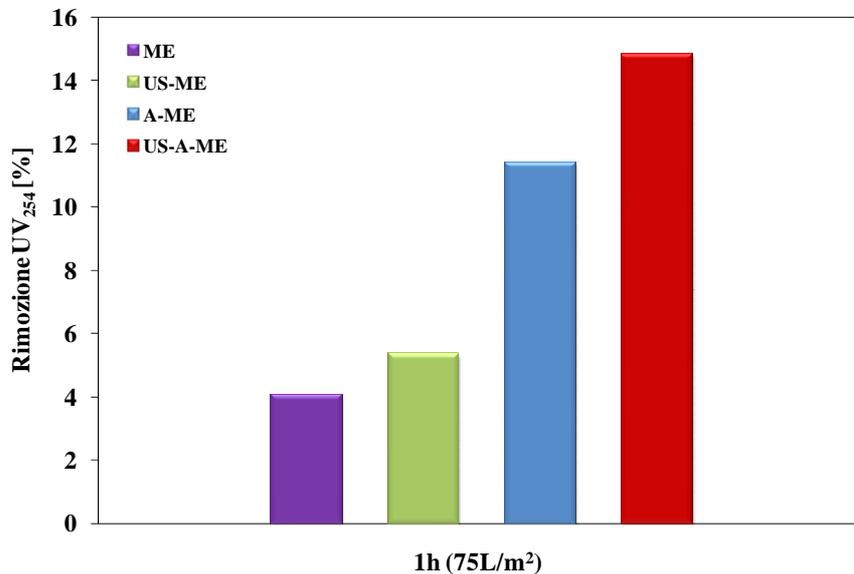


Figura 6.32 Abbattimento della NOM dopo 1h per le prove di filtrazione dead-end ME, US-ME, A-ME e US-A-ME (condizione B)

6.3.6.2 Configurazioni cross-flow

In Figura 6.33 sono riportati gli andamenti della variazione TMP in funzione del volume specifico filtrato delle prove solo con membrana, membrana e ultrasuoni, membrana e adsorbente e, infine, membrana con ultrasuoni e resina adsorbente per i test della condizione A.

Come si può notare, le prove ME ed US-ME hanno avuto incrementi delle TMP più veloci rispetto alle prove A-ME ed US-A-ME: le TMP hanno raggiunto il valore di circa 4.5 psi in solo due 2 ore di trattamento (200 L/m²).

Il vantaggio derivante dall'utilizzo dell' HAOPs risulta evidente già dalla prova A-ME. La resina aderisce alle pareti della membrana e adsorbe la sostanza organica presente all'interno dell'acqua reflua, ritardando la formazione del fouling (Kim et al., 2010). L'utilizzo dell'HAOPs provoca una crescita più lenta della TMP, consente di trattare un volume di refluo maggiore e di avere una percentuale di rimozione della sostanza organica più elevata.

Questi vantaggi vengono ancora potenziati nel processo US-A-ME. La resina adsorbente cattura la sostanza organica evitando la formazione di fouling mentre le bolle di cavitazione prodotte dagli ultrasuoni, implodendo, favoriscono la pulizia della membrana e la rimozione del biofilm.

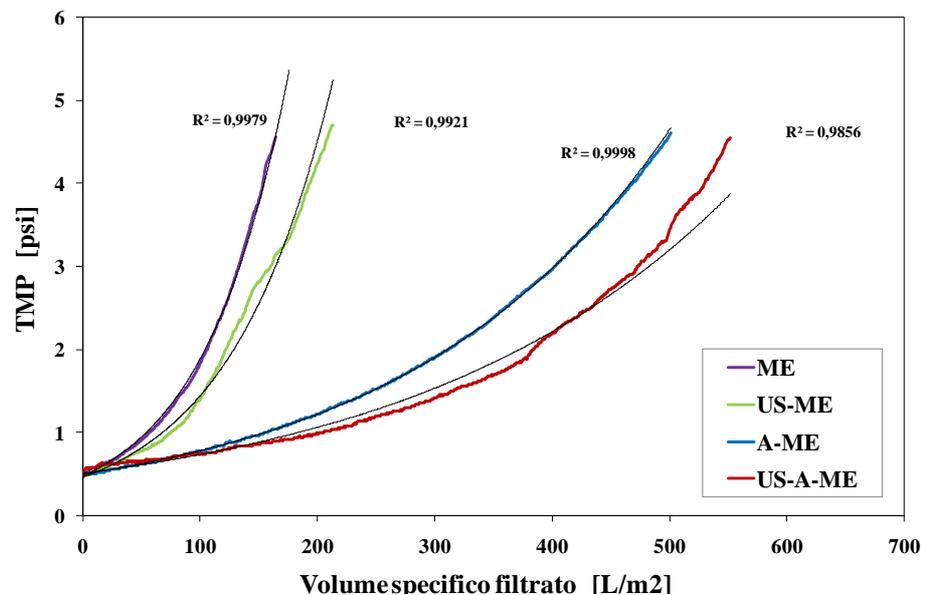


Figura 6.33 Andamento delle TMP in prove di filtrazione cross-flow ME, US-ME, A-ME e US-A-ME (condizione A)

La crescita della TMP ha mostrato un andamento differente per le prove in condizione B (Figura 6.34).

In particolare, come nella condizione A, le TMP hanno avuto incrementi minori per il trattamento US-A-ME rispetto ai trattamenti singoli, però non hanno seguito perfettamente un andamento esponenziale. Dato il flusso di permeato minore, infatti, nella condizione

B c'è stata una più lenta formazione del *cake layer*, ancora inferiore per i test US-A-ME.

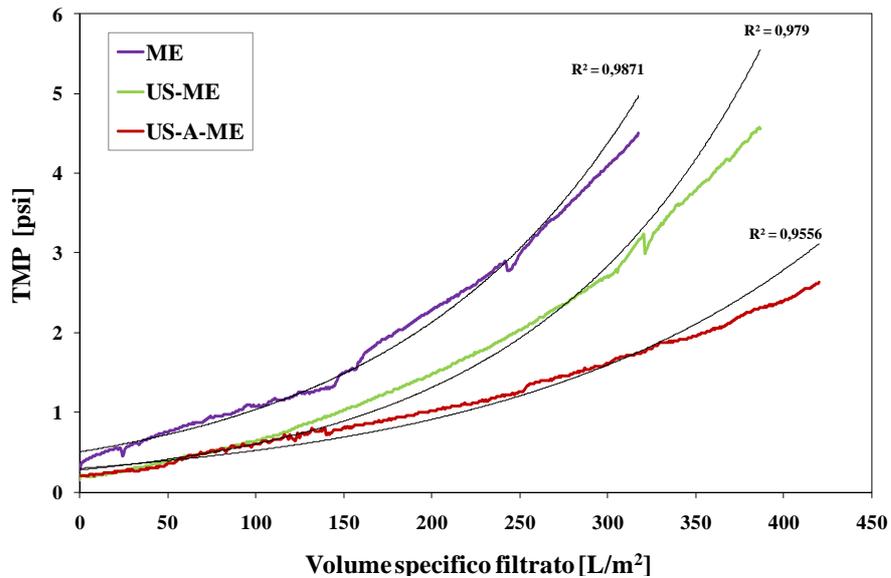


Figura 6.34 Andamento delle TMP in prove di filtrazione cross-flow ME, US-ME e US-A-ME (condizione B)

Anche la rimozione della sostanza organica è stata valutata per entrambe le condizioni di funzionamento.

Sia per la condizione A che per la B con la sola filtrazione, la riduzione della sostanza organica è stata bassissima e la capacità di adsorbimento della NOM diminuisce nel tempo man mano che si forma il fouling sulla superficie della membrana.

I valori maggiori di abbattimento si sono avuti per la condizione A (Figura 6.35). Il valore massimo raggiunto è riferito alla prima ora di trattamento A-ME ed è pari circa al 30%; questo valore tende a diminuire nel tempo poiché diminuisce il numero di siti attivi posseduti dalla resina adsorbente e disponibili per l'adsorbimento della sostanza organica.

Nell'utilizzo combinato della membrana con gli ultrasuoni e l'HAOPs, le percentuali di rimozione raggiungono valori ancora più elevati. Mentre gli US riducono la NOM in soluzione, grazie al potere ossidante, l'adsorbimento sullo strato predeposato di HAOPs riduce la NOM ed

entrambi collaborano a ridurre il fouling aumentando il tempo necessario alla sostanza organica per raggiungere la superficie della membrana. Questo consente, quindi, di raggiungere lo stesso valore di TMP_{max} in 6h piuttosto che in 2h.

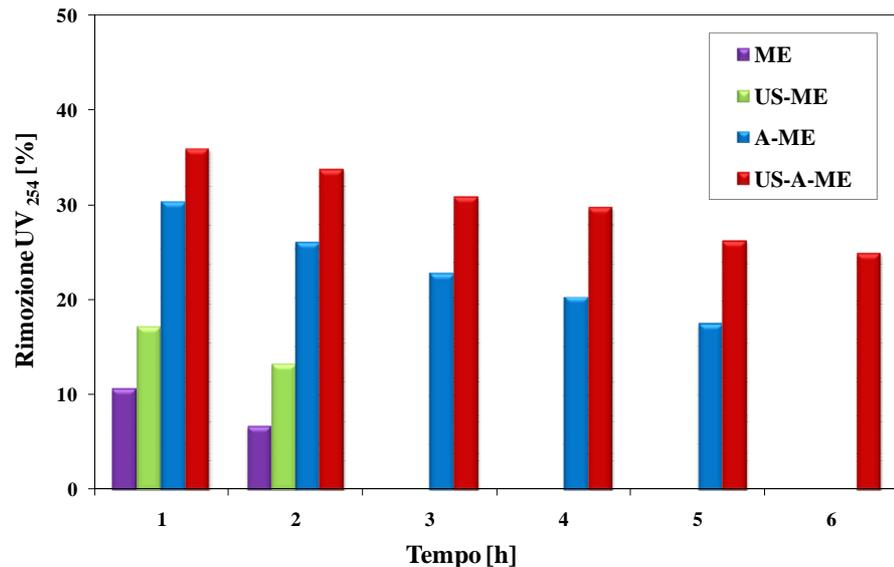


Figura 6.35 Abbattimento della NOM dopo 1h per le prove di filtrazione cross-flow ME, US-ME, A-ME e US-A-ME (condizione A)

Nella condizione B si nota come la rimozione è minore rispetto alla A in cui la portata di permeato era maggiore e gli ultrasuoni erano stati utilizzati a bassa frequenza (Figura 6.36).

Per i test a frequenza ultrasonica maggiore gli abbattimenti della NOM sono stati inferiori che per quelli rispetto a frequenza minore.

Questo indica che l'effetto positivo che gli ultrasuoni apportano al processo US-A-ME, più che dipendere dal potere ossidante generato dalla sonicazione, è legato alla pulizia meccanica della superficie della membrana, così come al beneficio sul processo di adsorbimento con HAOPs.

Infine, per la prova US-A-ME in condizione A è stata valutata anche la torbidità ed è stata paragonata a quella ottenuta con trattamento con soli US alla stessa frequenza e con test US-ME (Figura 6.37).

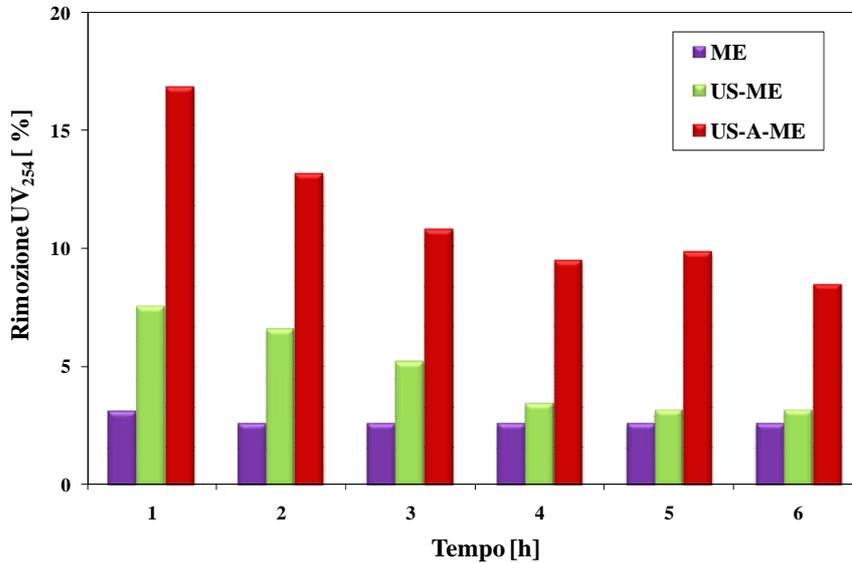


Figura 6.36 Abbattimento della NOM dopo 1h per le prove di filtrazione cross-flow ME, US-ME, A-ME e US-A-ME (condizione B)

La torbidità col processo US-A-ME è stata sempre molto bassa e l'abbattimento rispetto alla torbidità iniziale si è mantenuto costante indipendentemente dalla formazione del fouling.

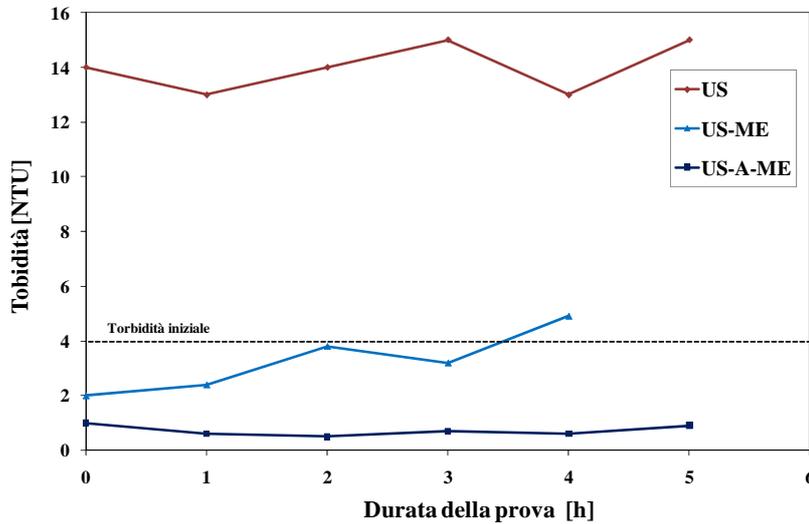


Figura 6.37 Abbattimento della torbidità in prove US, US-ME, US-A-ME su refluo a frequenze di 35 kHz

6.3.7 Considerazioni sulla presenza di effetti sinergici

Di seguito sono riportati i risultati delle prove eseguite per valutare gli effetti sinergici del processo US-A-ME®.

La Figura 6.38 riporta le percentuali di rimozione della NOM nelle singole prove ME, US e A e nelle prove combinate US-A, US-ME, A-ME ed US-A-ME. Le prove di filtrazione sono state eseguite in configurazione cross-flow, con flusso di 75 L/(m² h) e frequenza ultrasonica di 130 kHz.

I risultati mostrano che la rimozione della NOM raggiunge valori significativi quando viene utilizzata l'HAOPs in combinazione con le membrane mentre i processi US-ME e US-A, consentono di raggiungere percentuali di rimozione basse.

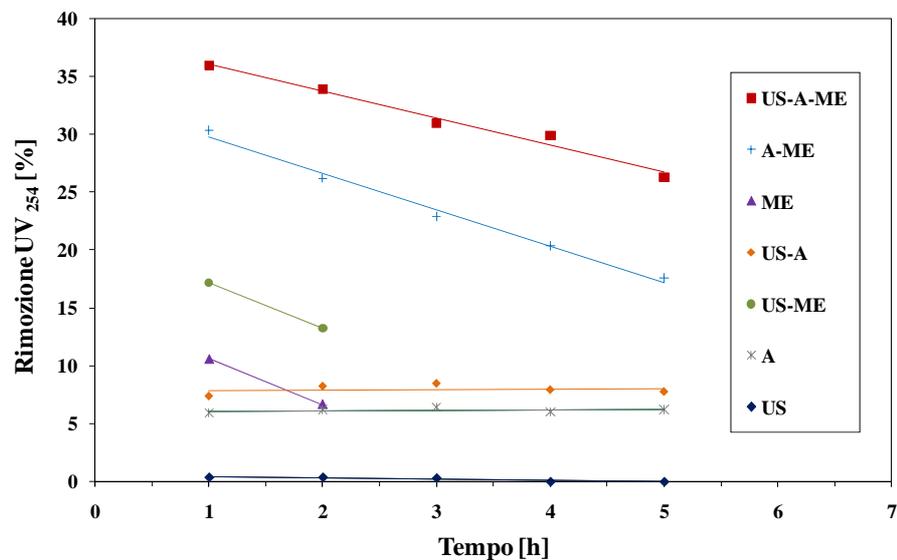


Figura 6.38 Abbattimento della NOM per i test US, A ed US-A e per le prove di filtrazione cross-flow ME, US-ME, A-ME e US-A-ME (condizione B)

Il processo US-A-ME, in termini di rimozione della NOM, si è rivelato sempre superiore sia ai trattamenti singoli che a quelli combinati. In particolare, se consideriamo la somma dei rendimenti ottenuti coi trattamenti singoli (US, A e ME), questa è inferiore di gran lunga a quella del trattamento US-A-ME. Ciò indica la presenza di un elevato effetto sinergico che si sviluppa tra i singoli processi nell'applicazione combinata.

7 CONCLUSIONI

L'attività di ricerca descritta ha esaminato la combinazione del trattamento di filtrazione con i processi di sonicazione e adsorbimento. L'implementazione del processo innovativo combinato, denominato US-A-ME[®], ha consentito una riduzione del problema del fouling sulle membrane e ha migliorato i rendimenti di depurazione garantendo un possibile riutilizzo del refluo depurato.

I vantaggi rilevati sono stati molteplici. In particolare, rispetto agli altri processi utilizzati per gli stessi scopi, il processo di trattamento combinato di filtrazione, sonicazione e adsorbimento garantisce:

- una riduzione nella formazione del fouling rispetto ai convenzionali trattamenti di filtrazione con sole membrane o dei trattamenti di filtrazione con membrane in combinazione con soli processi ad ultrasuoni o con solo adsorbimento;
- alti rendimenti di rimozione della sostanza organica ottenuti grazie all'effetto sinergico sviluppato dall'applicazione combinata del processo di ossidazione avanzata ad ultrasuoni e del trattamento di adsorbimento;
- assenza di limiti di applicabilità in funzione delle caratteristiche delle acque da trattare;
- possibilità di facile gestione del processo implementato a scala reale;
- upgrade dei sistemi convenzionali di trattamento senza comportare sostanziali modifiche strutturali ed impiantistiche ed eliminando i problemi derivanti dal controlavaggio.

È stato dimostrato che gli ultrasuoni per la rimozione della sostanza organica sono molto più efficaci alle alte frequenze perché in queste condizioni si generano più bolle di cavitazione, che seppur di minori dimensioni, collassando favoriscono una maggiore formazione di radicali liberi reattivi con elevato potere ossidante.

I test di adsorbimento con ultrasuoni hanno evidenziato che gli US aumentano l'adsorbimento con GAC perché aumentano la concentrazione adsorbite per tempi di equilibrio inferiori. Ciò è dovuto

soprattutto alle condizioni di estrema turbolenza, a causa della cavitazione e dell'*acoustic streaming*, che aumentano il trasferimento di massa tanto nella soluzione quanto nello strato limite, migliorando l'adsorbimento della sostanza organica.

Dalle prove di filtrazione con l'impiego combinato di sonicazione è emerso che gli ultrasuoni riescono a migliorare la filtrazione limitando la formazione del fouling. Il trattamento US-ME è fortemente influenzato dalla variazione della frequenza ultrasonica piuttosto che da quella del flusso di permeato. Infatti, l'incremento prestazionale generato dall'aggiunta di US è stato più evidente diminuendo la frequenza ultrasonica, piuttosto che il flusso di permeato. L'impiego anche di HAOPs migliora ulteriormente i rendimenti.

La configurazione cross-flow si è mostrata sempre preferibile rispetto a quella dead-end sia per la filtrazione di acque superficiali che di acque reflue. Infatti nella configurazione cross-flow si ha una minore formazione del fouling accompagnata anche da una maggiore rimozione della sostanza organica.

Mentre nella filtrazione di acque superficiali il processo è stato governato dal *pore blocking*, nella filtrazione di acque reflue il meccanismo prevalente è stato quello del *cake layer*.

Nella filtrazione di acque superficiali, inoltre, è stata misurata una diminuzione iniziale della TMP. Ciò potrebbe essere legato ai fenomeni di *microstreamers*: le microbolle di cavitazione viaggiano all'interno dello strato stesso di HAOPs causandone il momentaneo scuotimento dopo il pre-deposito iniziale, provocando una diminuzione delle TMP.

È stato inoltre dimostrato che nelle prime ore di trattamento gli ultrasuoni non influiscono sulla permeabilità della membrana anche se, dall'osservazione delle immagini al microscopio elettronico, lo stesso non può essere affermato per lunghi tempi di trattamento. Infatti, dopo 24h di filtrazione sotto l'azione degli ultrasuoni, si è osservato deterioramento della superficie della membrana. Per studiare il controllo dell'erosione delle membrane è necessario continuare ad indagare alcuni fattori legati soprattutto allo sviluppo delle più moderne tecnologie di trasduttori ultrasonici per la filtrazione su membrane.

Sono stati valutati, poi, gli effetti sinergici del processo ed è stato riscontrato che i rendimenti del trattamento combinato sono più elevati della somma degli effetti dei singoli trattamenti.

Infine, da una preliminare analisi dei costi è emerso che data l'alta qualità dell'effluente trattato, la tecnologia può risultare interessante soprattutto per impianti che possono garantire un riutilizzo del refluo depurato. In definitiva, dagli studi sperimentali condotti risulta chiaro che il processo combinato di filtrazione a membrana, ultrasuoni e adsorbimento può essere considerato una valida alternativa ai comuni trattamenti terziari.

BIBLIOGRAFIA

- Adewuyi Y. (2001) Sonochemistry: environmental science and engineering applications. *Ind Eng Chem Res.* 40(22), 4681–715.
- Alam M. Z., Muyibi S. A., Mansor M. F., Wahid R. (2007) Activated carbons derived from oil palm empty-fruit bunches: application to environmental problems. *Journal of Environmental Sciences* 19, 103-108.
- Alex, C.-C.T., Goh, N.K., Chia, L.S. (1995) Effects of particle size morphology on ultrasonic-induced cavitation mechanisms in heterogeneous systems, *Journal of the Chemical Society. Chemical Communications.* (2), 201.
- Asher, R.C. (1987) Ultrasonics in chemical analysis, *Ultrasonics*, 25(1), 17-19.
- Battistoni P. (2000) Capitolo 7: I processi a Membrane. Dispense del corso di Ingegneria Sanitaria Ambientale. Dipartimento ISAC-Università Politecnica delle Marche. http://isac.univpm.it/files/file/Battistoni/Materiale%20Didattico/Capitolo_7.pdf
- Behrend O., Ax K., Schubert H. (2000) Influence of continuous phase viscosity on emulsification by ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry.* 7, 77–85
- Belfort G. Altena F.W. (1983) Toward an inductive understanding of membrane fouling. *Desalination.* 47, 105-127
- Belgiorno V., Rizzo L., Fatta D., Della Rocca C., Lofrano G., Nikolaou A. (2007) Review on endocrine disrupting-emerging compounds in urban wastewater: Occurrence and removal by photocatalysis and ultrasonic irradiation for wastewater reuse. *Desalination.* 215(1-3), 166-176.
- Beltran F. J., Rivas F. J., Gimeno O., (2005) Comparison between photocatalytic ozonation and other oxidation processes for the removal of phenols from water, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology.* 80 (9), 973-984(12).

- Benjamin M. M., Chang Y.-J. (2000) Method for removing contaminants from water using membrane filtration in combination with particle adsorption to reduce fouling. US Patent 6113792.
- Bhattacharyya D., Butterfield D. A. (2003) *New Insights into Membrane Science and technology: Polimeric and Biofunctional Membranes*. Elsevier, Amsterdam.
- Braguglia C.M., Gianico A., Mininni G. (2010) Comparison between ozone and ultrasound disintegration on sludge anaerobic digestion. *Journal of Environmental Management*. Article in press.
- Breitbach M., Bathen D. (2001) Influence of ultrasound on adsorption processes, *Ultrason. Sonochem.* 8, 277–283.
- Brown, B., Goodman, J.E. (1965) *High Intensity Ultrasonics*. Iliffe Books Ltd, London.
- Buchanan W., Roddick F., Porter N., Drikas M.. (2005) Fractionation of UV and VUV pretreated natural organic matter from drinking water, *Environ. Sci. Technol.* 39 (12), 4647–4654.
- Byrne S. F. (1984) Standardized echography in the differentiation of orbital lesions Original Research Article *Survey of Ophthalmology*. 29 (3), 226-228.
- Cai Z., Kim J., Benjamin M.M. (2008) NOM removal by adsorption and membrane filtration using heated aluminum oxide particles, *Environ. Sci. Technol.* 42(2), 619–623.
- Cai M., Zhao S., Liang H. (2010) Mechanisms for the enhancement of ultrafiltration and membrane cleaning by different ultrasonic frequencies. *Desalination*. 263, 133–138.
- Campos C., Schimmoller L., Marinas B.J., Snoeyink V.L., Baudin I., Lainé J.-M. (2000) Adding PAC to remove DOC. *J. Am. Water Works Assoc.* 92 (August), 69–84.
- Carroll T., King S., Gray S. R., Boltom B. A., Booker N. A. (2000) The fouling of microfiltration membranes by NOM after coagulation treatment, *Water Res.* 34, 2861–2868.
- Chakinala A. G., Gogate P. R., Burgess A. E., Bremner D. H. (2007) Intensification of hydroxyl radical production in sonochemical reactors. *Ultrasonics Sonochemistry*. 14, 509–514.
- Chang Y.-J., Benjamin M.M. (1996) Iron oxide adsorption and UF to remove NOM and control fouling, *J. Am. Water Works Assoc.* 88 (December), 74–88

- Chang Y.-J., Choo K.-H., Benjamin M.M., Reiber S. (1998) Combined adsorption-UF process increases TOC removal, J. Am. Water Works Assoc. 90 (May), 57–71.
- Chen Y.-C., Smirniotis P. (2002) Enhancement of photocatalytic degradation of phenol and chlorophenols by ultrasound. Industrial and Engineering Chemistry Research. 41 (24), 5958-5965.
- Chen Y.-C., Vorontsov A.V., Smirniotis P. G. (2003) Enhanced photocatalytic degradation of dimethyl methylphosphonate in the presence of low frequency ultrasound. Photochemical and photobiological science. 2 (6), 694-698.
- Chen D., Weavers L. K., Walker H. W. (2006) Ultrasonic control of ceramic membrane fouling by particles: Effect of ultrasonic factors. Ultrasonics Sonochemistry 13, 379–387
- Cho BD, Fane AG. (2002) Fouling transients in nominally sub-critical flux operation of a membrane bioreactor. J Membr Sci 209, 391–403.
- Costa A.R., de Fino M.N., Elimelech M. (2006) Mechanisms of colloidal natural organic matter fouling in ultrafiltration, J. Membr. Sci. 281, 716–725.
- Couglin R.W., Ezra F.S. (1968) Role of surface acidity in the adsorption of organic pollutants on the surface of carbon. Environ. Sci. Technol., 2, 291–297.
- Czaplicka M. (2004) Sources and transformations of chlorophenols in the natural environment, Sci. Total Environ. 322,21–39.
- Dabrowsky A., Podkoscielny P., Hubicki Z., Barczak M. (2005) Adsorption of phenolic compounds by activated carbon – a critical review, Chemosphere, 58, 1049–1070.
- Dehghani M. H. (2005) Effectiveness of Ultrasound on the Destruction of *E. coli*. American Journal of Environmental Sciences. 1(3), 187-189.
- Dunn F. (1991) Ultrasound, IEEE Transactions on Education. 34(3), 266-268.
- Él'piner I.E. (1959) On the chemical action of ultrasonic waves. Soviet Physics – Acoustics. 5(2), 135-146.
- El'Pilner I.E. (1964) Ultrasound, physical, chemical and biological effects. Consultants Bureau: New York.
- Entezari MH, Petrier C, Devidal P (2003) Sonochemical degradation of phenol in water: a comparison of classical equipment with a new cylindrical reactor. Ultrasonics Sonochemistry. 10, 103-108.

- Eykamp W. (1995) Membrane Separations Technology. Principles and Applications. Chapter 1: Microfiltration and Ultrafiltration. Edited by: R.D. Noble and S.A. Stern. Elsevier Science
- Fang H.H., Chen. O. (1997). Toxicity of phenol towards aerobic biogranules. *Water Research*. 31, 2229–2242.
- Flisak F., Perna A. (1977) The influence of ultrasonics on liquid-liquid extraction, *Ultrasonics*. 15(1), 27-29.
- Floros J.D., Liang H. (1994) Acoustically assisted diffusion through membranes and biomaterials, *Food Technology*, 48(12), 79-84.
- Furuta M., Yamaguchi M., Tsukamoto T., Yim B., Stavarache C.E., Hasiba K., Maeda Y. (2004). Inactivation of *Escherichia coli* by Ultrasonic irradiation. *Ultrasonics Sonochemistry*. 11, 57-60.
- Geiger C. L., Clausen C. A., Reinhart D. R., Ruiz N., Sonawane A. S., Quinn J. Using Ultrasound for Restoring Iron Activity in Permeable Reactive Barriers. Chapter 19, pp 286–303 *ACS Symposium Series*, Vol. 837 ISBN13: 9780841237933 eISBN: 9780841219403 Publication Date (Print): November 10, 2002
- Gogate P.R., Pandit A.B. (2004a) Sonochemical reactors: scale up aspects. *Ultrasonics Sonochemistry*. 11, 105–117.
- Gogate P.R., Pandit A.B. (2004b) A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research*. 8, 501.
- Gogate PR, Majumdar S, Thampi J, Wilhelm AM, Pandit AB. (2004c) Destruction of phenol using sonochemical reactors: scale up aspects and comparison of novel configuration with conventional reactors. *Separation and Purification Technologies*. 34, 25–34.
- Gogate P.R. (2008) Treatment of wastewater streams containing phenolic compounds using hybrid techniques based on cavitation: A review of the current status and the way forward. *Ultrason. Sonochem.* 15, 1–15.
- Gonsalves V. E. (1950) A critical Investigation on the viscose filtration process. *Rec. Trav. Chim. Des Pays-Bas*, 69, 873
- Goodwin T.J. (1990). In Mason T.J. *Chemistry with ultrasound* Elsevier Applied Science, London. 28,159.
- Grace H. P. (1956) Structure and performance of filter media *AIChE J.* 2, 307
- Güngör H., Elik A. (2007) Comparison of ultrasound-assisted leaching with conventional and acid bomb digestion for determination of metals in sediment samples. *Microchemical Journal*. 86, 65–70

- Haberkamp J., Ruhl A.S., Ernst M., Jekel M. (2007) Impact of coagulation and adsorption on DOC fractions of secondary effluent and resulting fouling behaviour in ultrafiltration, *Water Res.* 41, 3794–3802.
- Hamdaoui O., Naffrechoux E., Tifouti L., Pétrier C. (2003) Effects of ultrasound on adsorption–desorption of p-chlorophenol on granular activated carbon, *Ultrason. Sonochem.* 10, 109–114.
- Hamdaoui O., Chiha M., Naffrechoux E. (2008) Ultrasound-assisted removal of malachite green from aqueous solution by dead pine needles. *Ultrasonics Sonochemistry.* 15, 799–807
- Hamdaoui O., Naffrechoux E. (2009) Adsorption kinetics of 4-chlorophenol onto granular activated carbon in the presence of high frequency ultrasound, *Ultrason. Sonochem.* 16, 15–22.
- Hameed B.H., Tan I.A.W., Ahmad A.L. (2008) Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of 2,4,6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon. *J. Chem. Eng.*, 144, 235–244.
- Hao H., wu M., Chen Y., yin Y., Lu Z. (2004) Cavitation-induced pyrolysis of toxic chlorophenol by high frequency ultrasonic irradiation. Wiley Periodicals, Inc. *Environ Toxicol.* 18, 413-417
- Hart E.J., Henglein A. (1985) *J. Phys. Chem.* 89, 4342.
- Hart E.J., Henglein A. (1986) Sonolysis of ozone in aqueous solution. *Journal of Physical Chemistry.* 90(14), 3061-3062.
- Hart E.J., Henglein A. (1987) Sonochemistry of aqueous solutions: hydrogenoxygen combustion in cavitation bubbles. *Journal of Physical Chemistry.* 91(13), 3654-3656.
- Harvey E.N., Loomis A.L., (1929) The destruction of luminous bacteria by high frequency sound waves. *Journal of Bacteriology.* 17, 373-379.
- Henglein A. (1993) Contributions to various aspects of cavitation chemistry. In *Advances in Sonochemistry.* Vol. 3, ed. T.J. Mason, pp. 17-83. JAI Press, London.
- Hermans P. H., Bredeé H.L. (1936) Principles of the mathematical treatment of constant-pressure filtration. *J. Soc. Chem. Ind.* 55T, 1
- Hermia J. (1982) Constant Pressure Blocking Filtration Laws- Application to Power Law Non-Newtonian Fluids. *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 60, 183.
- Hoffmann, T.L. (2000) Environmental implications of acoustic aerosol agglomeration. *Ultrasonics.* 38, 353–357.
- Hoyle, B.S., Luke, S.P. (1994) Ultrasound in the process industries. *Engineering Science and Education Journal.* 3(3), 119-122.

- Howe K.J., Marwah A., Chiu K.-P., Adham S.S. (2006) Effect of coagulation on the size of MF and UF membrane foulants, *Environ. Sci. Technol.* 40, 7908–7913.
- Hua I, Hoffmann MR. (1997) Optimization of ultrasonic irradiation as an advanced oxidation technology. *Environ Sci Technol.* 31, 2237–43.
- Hulsmans A., Joris K., Lambert N., Rediers H., Declerck P., Delaedt Y., Ollevier F., Liers S. (2010) Evaluation of process parameters of ultrasonic treatment of bacterial suspensions in a pilot scale water disinfection system. *Ultrasonics Sonochemistry.* 17, 1004–1009
- Humbert H., Gallarda H., Jacquemet V., Croue J.-P. (2007) Combination of coagulation and ion exchange for the reduction of UF fouling properties of a high DOC content surface water, *Water Res.* 41, 3803–3811.
- Hunicke, R.L. (1990) Industrial applications of high power ultrasound for chemical reactions, *Ultrasonics.* 28(5), 291-294.
- Ince N.H., Tezcanli G., Belen R.K., Apikyan P.I.G. (2001) Ultrasound as a catalyzer of aqueous reaction systems: the state of the art and environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental.* 29, 167–176.
- Jiang Y., Petrier C., Waite T.D. (2002) Effect of pH on the ultrasonic degradation of ionic aromatic compounds in aqueous solution. *Ultrasonics Sonochemistry.* 9, 163–168
- Jiang Y., Petrier C., Waite T. D. (2006) Sonolysis of 4-chlorophenol in aqueous solution: Effects of substrate concentration, aqueous temperature and ultrasonic frequency. *Ultrasonics Sonochemistry.* 13, 415–422
- Juang R.S., Lin S.H. and Cheng C.H. (2006) Liquid-phase adsorption and desorption of phenol onto activated carbons with ultrasound, *Ultrason. Sonochem.* 13, 251–260.
- Judd, S (2006). *The MBR Book*, Elsevier ISBN: 978-1-85-617481-7
- Kabsch-Korbutowicz M., Bilyk A., Molczan M. (2006) The effect of feed water pretreatment on ultrafiltration membrane performance, *Polish J. Environ. Studies* 15, 719–725.
- Kang J.-W., Hoffmann M. R. (1998) Kinetics and Mechanism of the Sonolytic Destruction of Methyl *tert*-Butyl Ether by Ultrasonic Irradiation in the Presence of Ozone. *Environmental Science & Technology.* 32 (20), 3194 -3199

- Karanfil T., Kitis M., Kilduff J.E., Wigton A. (1999) Role of granular activated carbon surface chemistry on the adsorption of organic compounds. 2. Natural organic matter, *Environ. Sci. Technol.* 33 3225–3233.
- Keil F.J., Swamy K.M. (1999) *Reviews in chemical engineering.* 15, 85
- Kent C., Duddridge J. (1981). *Microbial fouling of heat transfer surfaces in cooling water system.* Harwell. U.K.
- Kesting R. E. (1985) *Synthetic Polymeric Membranes.* New York, Wiley.
- Khan S.J. (2008) Influence of hydrodynamic and physico-chemical approaches on fouling mitigation in a membrane bioreactor. Dissertation in Doctor of Philosophy in Environmental Engineering and Management. Asian Institute of Technology School of Environment, Resources and Development. Thailand.
- Kidak R., Ince N.H. (2006) Ultrasonic destruction of phenol and substituted phenols: A review of current research. *Ultrason. Sonochem.*, 13, 195–199.
- Kim J., Cai Z., Benjamin M.M. (2008) Effects of adsorbents on membrane fouling by natural organic matter, *J. Membr. Sci.* 310, 356–364.
- Kim J., Cai Z., Benjamin M.M. (2010) NOM fouling mechanisms in a hybrid adsorption/membrane system. *Journal of Membrane Science* 349, 35–43
- Kobayashi T., Kobayashi T., Hosaka Y., Fujii N. (2003) Ultrasound-enhanced membrane-cleaning processes applied water treatments: influence of sonic frequency on filtration treatments. *Ultrasonics* 41, 185–190.
- Koh L.C., Ahn W.-Y., Clark M.M.. (2006) Selective adsorption of natural organic foulants by polysulfone colloids: effect on ultrafiltration fouling, *J. Membr. Sci.* 281, 472–479.
- Kotronarou A., Mills G., Hoffmann M. R. (1991) Ultrasonic irradiation of p-nitrophenol in aqueous solution. *Journal of Physical Chemistry* 95, 3630–3638.
- Kulier R., Kapp N. (2011) Comprehensive analysis of the use of pre-procedure ultrasound for first- and second-trimester abortion Review Article *Contraception*, 83 (1), 30-33
- Kyllonen H. (2005a) Electrically or ultrasonically enhanced membrane filtration of wastewater. Espoo 2005. VTT Publications 576. 79 p. + app. 54 p. Dissertation for the degree of Doctor of Science in Technology. ISBN 951-38-6664-5 (URL: <http://www.vtt.fi/inf/pdf/>)

- Kyllonen H.M., Pirkonen P., Nystrom M. (2005b) Membrane filtration enhanced by ultrasound: a review. *Desalination* 181, 319-335.
- Kyllonen H., Pirkonen P., Nystrom M., Nuortila-Jokinen J., Gronroos A. (2006) Experimental aspects of ultrasonically enhanced cross-flow membrane filtration of industrial wastewater. *Ultrasonics Sonochemistry* 13, 295–302.
- Lamminen M. O., Walker H. W., Weavers L. K. (2004) Mechanisms and factors influencing the ultrasonic cleaning of particle-fouled ceramic membranes. *Journal of Membrane Science*. 237, 213–223.
- Landi M., Naddeo V., Belgiorno V. (2010). Influence of ultrasound on phenol removal by adsorption on granular activated carbon. *Desalination and Water Treatment*. 23(1-3), 181-186.
- Landi M., Naddeo V., Belgiorno V. (2010) Brevetto n.SA2010A000028. Trattamento di soluzioni liquide mediante processo combinato di filtrazione a membrane, adsorbimento e sonicazione (USAME - UltraSound Adsorption MEMbrane)
- Lathasreea, S., Nageswara, R. A., SivaSankarb, B., Sadasivamb, V. and Rengarajb, K. (2004). Heterogeneous photocatalytic mineralisation of phenols in aqueous solutions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 223, 101-105.
- Lee H., Amy G., Cho J., Yoon Y., Moon S.-H., Kim I. S. (2001) Cleaning strategies for flux recovery of an ultrafiltration membrane fouled by natural organic matter. *Wat. Res.* 35 (14), 3301–3308
- Lee J.W., Chun J.I., Jung H.J., Kwak D.H., Ramesh T., Shim W.G., Moon H. (2005) Comparative studies on coagulation and adsorption as a pretreatment method for the performance improvement of submerged MF membrane for secondary domestic wastewater treatment. *Sep. Sci. Technol.* 40, 2613–2632.
- Lesko, T., Colussi, A. J., Hoffmann, M. R. (2006). Sonochemical decomposition of phenol: evidence for a synergistic effect of ozone and ultrasound for the elimination of total organic carbon from water. *Environmental Science & Technology*. 40, 6818–6823
- Li J., Sanderson R.D., Jacobs E.P. (2002) Ultrasonic cleaning of nylon microfiltration membranes fouled by Kraft paper mill effluent. *Journal of Membrane Science* 205, 247–257
- Li C.-W., Chen Y.-S. (2004) Fouling of UF membrane by humic substance: effects of molecular weight and powder-activated carbon (PAC) pre-treatment. *Desalination* 170, 59–67.

- Li S., Weihong X., Nanping X. (2007) Effect of Ultrasound on the Treatment of Emulsification Wastewater by Ceramic Membranes. *Chin. J. Chem. Eng.* 15(6), 855-860
- Liikanen R., Yli-Kuivila J., Laukkanen R. (2002) Efficiency of various chemical cleanings for nanofiltration membrane fouled by conventionally-treated surface water. *Journal of Membrane Science* 195, 265–276
- Lin Ch-F., Huang Y.-J., Hao O.J. (1999) Ultrafiltration processes for removing humic substances: effect of molecular weight fractions and PAC treatment, *Water Res.* 33, 1252–1264.
- Luckert K. (1994) Model Selection Based on Analysis of Residue Dispersion Using Solid-Liquid Filtration as an Example. *Int. Chem. Eng.* 34, 213.
- Maartens A., Swart P., Jacobs E.P. (1999) Feed-water pretreatment: methods to reduce membrane fouling by natural organic matter, *J. Membr. Sci.* 163, 51–62.
- Mahamuni N. N., Pandit A. B. (2006) Effect of additives on ultrasonic degradation of phenol. *Ultrasonics Sonochemistry.* 13, 165–174
- Maleki A., Mahvi A. H., Vaezi F., Nabizadeh R. (2005). Ultrasonic degradation of phenol and determination of the oxidation by-products toxicity. *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering.* 2(3),201-206.
- Maleki A, Mahvi AH, Mesdaghinia AR, Naddafi K (2007). Degradation and toxicity reduction of phenol by ultrasound waves. *Bull Chem Soc Ethiopia.* 21: 33-8.
- Martins M. A.P., Pereira C. M.P., Cunico W., Moura S., Rosa F. A., Peres R. L., Machado P., Zanatta N., Bonacorso H. G. (2006) Ultrasound promoted synthesis of 5-hydroxy-5-trihalomethyl-4,5-dihydroisoxazoles and b-enamino trihalomethyl ketones in water. *Ultrasonics Sonochemistry.* 13, 364–370
- Mason, T.J. and Lorimer, J.P. (1989) *Sonochemistry: Theory, Applications and uses of Ultrasound in Chemistry*, Wiley-Interscience, New York.
- Mason T. J., Tiehm A. (2001) *Ultrasound in environmental protection in: Advanced in Sonochemistry (Volume 6)*. Elsevier science. Amsterdam, The Netherlands. ISBN: 0-444-50705-1
- Mason, T.J., Peters, D. (2002) *Practical Sonochemistry: Power Ultrasound and Applications*, second ed. Chichester, England: Horwood Publishing Series in Chemical Science.

- Mason, T.J. (2007) Developments in ultrasound—Non-medical. *Progress in Biophysics & Molecular Biology*. 93, 166-175.
- Masselin I., Chasseray X., Durand-Bourlier L., Lainé J.-M., Syzaret P.-Y., Lemordant D. (2001) Effect of sonication on polymeric membranes. *Journal of Membrane Science* 181, 213–220.
- Matilainen A., Sillanpää M. (2010) Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes. *Chemosphere*. 80, 351–365
- Matsumoto Y., Miwa T., Nakao S., Kimura S. (1994) Improvement of membrane permeation performance by ultrasonic microfiltration, *J. Chem. Eng. Jpn* 29, 561-567.
- Meegoda J. N., Perera R. (2001) Ultrasound to decontaminate heavy metals in dredged sediments. *Journal of Hazardous Materials*. 85, 73–89.
- Metcalfe & Eddy (2006) *Ingegneria delle acque reflue. Trattamento e riuso*. Mc Graw Hill. ISBN 883866188-X
- Mishra K. P., Gogate P. R. (2010) Intensification of sonophotocatalytic degradation of p-nitrophenol at pilot scale capacity. *Ultrasonics Sonochemistry*. Article in press. doi:10.1016/j.ultsonch.2010.11.004.
- Mohajerani M., Mehrvay M., Ein-Mozaffariz F. (2010) Recent achievements in combination of ultrasonolysis and other advanced oxidation processes for wastewater treatment. *International journal of chemical reactor engineering*. 8 (ReviewR2), 1-76
- Mondal S., De S. (2010) A fouling model for steady state crossflow membrane filtration considering sequential intermediate pore blocking and cake formation. *Separation and Purification Technology* 75, 222–228.
- Mozia S., Tomaszewska M., Morawski A. W. (2005) Studies on the effect of humic acids and phenol on adsorption–ultrafiltration process performance. *Water Res.* 39, 501–509.
- Mues A., Rodefeld R., Sobetta R. (1995) Proceedings of the First World Congress in Ultrasonics 2, 765.
- Mulder M. H. V. (1995) *Membrane Separation Technology. Principles and applications*. Chapter 2: Polarization phenomena and membrane fouling. Edited by R. D. Noble e S. A. Stern, Elsevier Science.
- Muthukumar S., Yanga K., Seuren A., Kentish S., Ashokkumar M., Stevens G. W., Grieser F. (2004) The use of ultrasonic cleaning for ultrafiltration membranes in the dairy industry. *Separation and Purification Technology* 39, 99–107.

- Muthukumaran S., Kentish S. E., Stevens G. W., Ashokkumar M., Mawson R. (2007) The application of ultrasound to dairy ultrafiltration: The influence of operating conditions. *Journal of Food Engineering* 81, 364–373.
- Nagata Y, Nakagawa M, Okuno H, Miznkoshi Y, Yim B, Maeda Y. (2000) Sonochemical degradation of chlorophenols in water. *Ultrasonics Sonochemistry*. 7, 115–120.
- Naddeo V., Belgiorno V., Napoli R. M. A. (2007). Behaviour of natural organic matter during ultrasonic irradiation. *Desalination*, 210(1-3), 175-182.
- Naddeo V., Landi M., Belgiorno V., Napoli R.M.A. (2009a) Wastewater disinfection by combination of ultrasound and ultraviolet irradiation. *Journal of Hazardous Materials*. 168 (2-3), 925-929
- Naddeo, V., Meriç, S., Kassinos, D., Belgiorno, V., Guida, M. (2009b). Fate of pharmaceuticals in contaminated urban wastewater effluent under ultrasonic irradiation. *Water Research*. 43(16), 4019-4027.
- Naddeo V., Belgiorno V., Landi M., Zarra T., Napoli R.M.A. (2009c) Effect of sonolysis on waste activated sludge solubilisation and anaerobic biodegradability. *Desalination*. 249(2), 762-767
- Naddeo, V., Belgiorno, V., Ricco, D., Kassinos, D. (2009d). Degradation of diclofenac during sonolysis, ozonation and their simultaneous application. *Ultrasonics Sonochemistry*. 16(6), 790-794.
- Naddeo V., Ricco D. (2010a) Emerging contaminants removal from urban wastewater by ultrasonic based AOPs in: *Summer school Water, wastewater and soil treatment by advanced oxidation processes*. ASTER onlus Editore. ISBN: 978-1-4461-2967-8
- Naddeo V., Landi M. (2010b) AOPs Technologies: an overview in: *Summer school Water, wastewater and soil treatment by advanced oxidation processes*. ASTER onlus Editore. ISBN: 978-1-4461-2967-8
- Naddeo V., Landi M., Belgiorno V. (2010c) Application of Ultrasound for Water Disinfection Processes in: *Sonochemistry: Theory, Reactions, Syntheses, and Applications - Chapter 7* pp. 201-212 Nova Publisher ISBN: 978-1-61728-652-0
- Naddeo, V., Belgiorno, V., Kassinos, D., Mantzavinos, D., & Meric, S. (2010d). Ultrasonic degradation, mineralization and detoxification of diclofenac in water: Optimization of operating parameters. *Ultrasonics Sonochemistry*. 17(1), 179-185.

- Naffrechoux E., Chanoux S., Petrier C., Suptil J. (2000) Sonochemical and photochemical oxidation of organic matter . *Ultrasonics Sonochemistry*. 7(4), 255–259.
- Nakui H., Okitsu K., Maeda Y., Nishimura R. (2007) Effect of coal ash on sonochemical degradation of phenol in water. *Ultrasonics Sonochemistry*. 14, 191–196
- Neczaj E., Okoniewska E., Kacprzak M. (2005) Treatment of landfill leachate by sequencing batch reactor. *Desalination* 185, 357–362
- Neppiras, E. A. 1980 *Phys. Rep.* 61, 159-251.
- Neppolian B., Ciceri L., Bianchi C. L., Grieser F., Ashokkumar M. (2011). Sonophotocatalytic degradation of 4-chlorophenol using $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiZrO}_4$ as a visible light responsive photocatalyst. *Ultrasonics Sonochemistry* 18, 135–139 (in press)
- J. Nourtila-Jokinen, M. Nystrom (1996) *J. Membr. Sci.* 119, 99–115.
- Okouchi S., Nojima O., Arai T. (1992) Cavitation induced degradation of phenol by ultrasound. *Water Sci. Technol.* 26(9–11), 2053–2056.
- Oyane I., Takeda T., Oda Y., Sakata T., Furuta M., Okitsu K., Maeda Y., Nishimura R. (2009). Comparison between the effects of ultrasound and gamma-rays on the inactivation of *Saccharomyces cerevisiae*: analyses of cell membrane permeability and DNA or RNA synthesis by flow cytometry. *Ultrasonics Sonochemistry*. Accepted manuscript.
- Papadaki M, Emery RJ, Abu-Hassan MA, Diaz-Bustos A, Metcalf IS, Mantzavinos D (2004). Sonocatalytic oxidation process for the removal of contaminants containing aromatic rings from aqueous effluents. *Separation and Purification Technology*. 34, 35-42.
- Peller J., Wiest O. and Kamat P.V. (2001) Sonolysis of 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid in aqueous solutions. Evidence for "OH-radical-mediated degradation", *Journal of Physical Chemistry A*. 105 (13), 3176-3181.
- Petrier C., Lamy M.F., Francony A., Benahcene A., David B., Renaudin V., Gondrexon N. (1994) Sonochemical Degradation of Phenol in Dilute Aqueous Solutions: Comparison of the Reaction Rates at 20 and 487 kHz, *Journal of Physical Chemistry A*. 98(41), 10514–10520.
- Petrier C., Francony A. (1997) Ultrasonic wastewater treatment: incidence of ultrasonic frequency on the rate of phenol and carbon tetrachloride degradation. *Ultrasonics Sonochemistry*. 4, 295–300.
- Pikkarainen A.T., Judd S.J., Jokel J., Gillberg L. (2004) Pre-coagulation for microfiltration of an upland surface water, *Water Res.* 38, 455–465.

- Pirbazari M., Badriyha B.N., Ravindran V.. (1992) MF-PAC for treating waters contaminated with natural and synthetic organics. *J. Am. Water Works Assoc.* 82 (December), 95–103.
- Price G.J. (1992) Editor, *Current Trends in Sonochemistry*, Royal Society of Chemistry, Cambridge
- Psillakis E., Goula G., Kalogerakis N., Mantzavinos D. (2004) Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous solutions by ultrasonic irradiation. *Journal of Hazardous Materials.* B108, 95–102
- Rege S.U., Yang R.T. (1998) Desorption by Ultrasound: Phenol on Activated Carbon and Polymeric Resin. *AIChE J.* 44(7), 1519–1528.
- Richards, W.T., Loomis, A.L. (1927) The chemical effects of high frequency sound waves. I. A preliminary survey, *Journal of the American Chemical Society.* 49(12), 3086-3100.
- Schueller B.S., Yang R.T. (2001) Ultrasound Enhanced Adsorption and Desorption of Phenol on Activated Carbon and Polymeric Resin, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 4912–4918.
- Serpone N., Terzian R., Hidaka H., Pelizzetti E. (1994) Ultrasonic induced dehalogenation and oxidation of 2-, 3-, and 4-chlorophenol in air-equilibrated aqueous media. Similarities with irradiated semiconductor particulates. *Journal of Physical Chemistry.* 98, 2634–2640.
- Schafer A.I., Fane A.G., Waite T.D. (2000) Fouling effects on rejection in the membrane filtration of natural waters, *Desalination* 131 215–224.
- Sheikholeslami R. (2007) *Fouling in Membranes and thermal Units. A unified approach - its principles, assessment control and mitigation.* Balaban Desalination Publications ISBN 0-86689-066-1
- Srinivasan, R., Shirgaonkar, I.Z. and Pandit, A.B. (1995) Effect of sonication on crystal properties, *Separation Science and Technology*, 30(10), 2239-2243.
- Stephenson T. (2000) *Membrane bioreactors for wastewater treatments.* IWA Publishing London, UK ISBN1900222078
- Suslick K. S., Hammerton D.A., Cline R. E. (1986) *Journal of the American Chemical Society.* 108,5641
- Suslick K.S. (1990) *Sonochemistry.* *Science* 247(3),1439–45.
- Suslick K.S., Doktycz S.J., Flint, E.B. (1990) On the origin of sonoluminescence and sonochemistry. *Ultrasonics.* 28(5), 280-290.

- Suzuki T., Watanabe Y., Ozawa G., Ikeda S. (1998) Removal of soluble organics and manganese by a hybrid MF hollow fiber membrane system, *Desalination* 117, 119–130.
- Tarleton E.S., Wakeman R.J., (1990) Microfiltration enhancement by electrical and ultrasonic force fields. *Filtration and Separation*, 27(3), 192-194.
- Tauber A., Schuchmann H-P., von Sonntag C. (2000) Sonolysis of aqueous 4-nitrophenol at low and high pH. *Ultrasonics Sonochemistry*. 7, 45–52
- Thakore K.A. (1990) Physico-chemical study on applying ultrasonics in textile dyeing. Part I, *American Dyestuff Reporter*, 79(5), 45-47.
- Thompson L, Doraiswamy L. (1999) Sonochemistry: science and engineering. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 38(4),1215–49.
- Thomas J.R., de Vries, L. (1959) Sonically induced heterolytic cleavage of polymethylsiloxane, *Journal of Physical Chemistry*. 63(2), 254-256.
- Teo KC, Xu Y, Yang C. (2001) Sonochemical degradation for toxic halogenated organic compounds. *Ultrasonics Sonochemistry*. 8, 241–246.
- Tomaszewska M., Mozia S. (2002) Removal of organic matter from water by PAC/UF system, *Water Res.* 36, 4137–4143.
- U.S. EPA National Exposure Research Laboratory,. *Methods for the chemical analysis of water and wastes (MCAWW) (US EPA/600/4-79/020)*. U.S. EPA national exposure research laboratory (NERL), Cincinnati, Ohio., (1978)
- Vassilakis C., Pantidou A., Psillakis E., Kalogerakis N., Mantzavinos D. (2004) Sonolysis of natural phenolic compounds in aqueous solutions: degradation pathways and biodegradability, *Water Research*. 38, 3110–3118.
- Vinodgopal K., Peller J., (2003) Hydroxyl radical-mediated advanced oxidation processes for textile dyes: a comparison of the radiolytic and sonolytic degradation of the monoazo dye acid orange 7. *Research on Chemical Intermediates*, 29, 3, 307-316
- Von Sonntag, C. (1986). Disinfection by free-radicals and UV-radiation. *Water Supply*. 4, 9-10.
- Wiesner M. R., Hackney J., Sethi S., Jacangelo J. G. and Laine J.-M. (1994) Cost estimates for membrane filtration and conventional treatment. *Journal American Water Works Association* 86(12), 33±41.

-
- Wilf M. (2010) The guidebook to membrane technology for wastewater reclamation. Balaban Desalination Publications. ISBN 0-86689-067-X
- Wu C., Liu X., Wei D., Fan J., Wang L. (2001) Photosonochemical degradation of phenol in water. *Wat. Res.* 35 (16), 3927–3933
- Xu T., Qixin Z. Chen X., Li W. (2008) Equivalent Cake Filtration Model. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 16(2), 214-217
- W. Yuan, A. Kocic, and A. L. Zydney (2002) Analysis of Humic Acid Fouling using a Combined Pore Blockage - Cake Filtration Model *J. Membrane Sci.* 198 (1), 51-62
- Zhang M., Li C., Benjamin M., Chang Y.-J. (2003) Fouling and natural organic matter removal in adsorbent/membrane systems for drinking water treatment, *Environ. Sci. Technol.* 37, 1663–1669.
- Zhang W., Chang Q-G., Liu W-D., Li B-J., Jiang W-X., Fu L-J., Ying W-C. (2007) Selecting Activated Carbon for Water and Wastewater Treatability Studies. *American Institute of Chemical Engineers. Environmental Progress.* 26 (3), 289-298.
- Zheng W., Maurin M., Tarr M. A. (2005) Enhancement of sonochemical degradation of phenol using hydrogen atom scavengers. *Ultrasonics Sonochemistry.* 12, 313–317