Posted on Authorea 12 Nov 2021 — The copyright holder is the author/funder. All rights reserved. No reuse without permission. — https://doi.org/10.22541/au.163673232.26047585/v1 — This a preprint and has not been peer reviewed. Data may be preliminary.

Gli ultrasuoni: tecnologia innovativa per il controllo del fouling delle membrane

ROSA SARACCO[1]

[1]Affiliation not available

Abstract

La filtrazione a membrana nel trattamento delle acque e delle acque reflue è una tecnologia promettente, grazie alla sua capacità di fornire elevati rendimenti depurativi. Tuttavia, il problema del fouling della membrana limita la sua applicazione poiché riduce l'efficienza del sistema. Quindi, le membrane necessitano di pulizia, la quale comporta costi notevoli e danni alla membrana, con possibili tempi di inattività.

Le recenti ricerche mirano a nuove tecnologie per ridurre le incrostazioni. Il presente lavoro analizza l'utilizzo di ultrasuoni per controllare la formazione del fouling: le membrane ultrafiltranti utilizzate sono state sottoposte a bagno ultrasonico al fine di controllare le incrostazioni. Dopo le prove è stato osservato il danneggiamento delle membrane e valutata la possibilità di riutilizzo.

Seppur promettente in termini di prestazione, questa tecnologia ha dei limiti, che devono essere valutati con attenzione prima dell'utilizzo su scala reale.

Ultrafiltrazione a membrana combinata con US: vantaggi e limiti

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 per uso irriguo, civile o industriale

Posted on Authorea 12 Nov 2021 — The copyright holder is the author/funder. All rights reserved. No reuse without permission. — https://doi.org/10.22541/au.163673232.26047585/v1 — This a preprint and has not been peer reviewed. Data may be preliminary.

(D. Lgs 185/03) hanno portato alla necessità di migliorare gli impianti di depurazione esistenti, introducendo dei trattamenti terziari prima assenti. Tra i vari trattamenti avanzati, l'ultrafiltrazione a membrana è una tecnologia che si è largamente diffusa grazie alla sua efficienza nell'ottenere un'alta qualità dell'acqua: tra le varie applicazioni troviamo l'utilizzo come trattamento per la potabilizzazione dell'acqua[1], per la bonifica delle acque [2], per la cattura e l'utilizzo sostenibile di CO_2 emessa dagli impianti di trattamento delle acque reflue [3,4].

I limiti di questa tecnologia risiedono nel fenomeno del fouling o sporcamento, generato principalmente dalla sostanza organica presente all'interno delle acque e dalle particelle che ostruiscono i pori della membrana stessa.

Un altro limite è che queste incrostazioni devono essere eliminate e quindi la membrana richiede una pulizia periodica. Molte tecniche sono state studiate per la pulizia: fisiche[5,6] e chimiche, quelle più diffuse.[7] La pulizia, in particolare quella chimica, ha degli effetti negativi: infatti produce un danneggiamento delle membrane alterando le proprietà e il corretto funzionamento [8], ne riduce la produttività e la vita utile della membrana con relativi costi di sostituzione, aumenta il fabbisogno di energia e produce dei rifiuti chimici che devono essere smaltiti.

Per quanto riguarda il problema dell'intasamento delle membrane, molte ricerche hanno studiato l'ultrafiltrazione a membrana con materiale diverso da quello plastico [9,10,11] o la possibilità di rivestire queste membrane[12,13] o ancora utilizzando membrane ibride [14,15,16,17].

Altri studi invece hanno focalizzato l'attenzione sulla possibilità di controllare le incrostazioni tramite una tecnologia che utilizza gli ultrasuoni (US). Ma anche questa soluzione presenta dei limiti in quanto l'irradiazione, soprattutto se continua presenta dei costi elevati e l'uso degli US può danneggiare le membrane polimeriche.

Il vantaggio degli US, però, sta nel ridurre le incrostazioni grazie al fenomeno della cavitazione acustica, cioè la formazione, lo sviluppo ed il collasso implosivo di bolle (o cavità) all'interno

Posted on Authorea 12 Nov 2021 — The copyright holder is the author/funder. All rights reserved. No reuse without permission. — https://doi.org/10.22541/au.163673232.26047585/v1 — This a preprint and has not been peer reviewed. Data may be preliminary.

di un liquido sottoposto ad un intenso campo ultrasonoro. [18]Gli ultrasuoni, in un mezzo elastico, generano un ciclo di compressione e rarefazione, portando alla formazione di bolle. Durante la cavitazione, per un brevissimo istante, il collasso di queste bolle produce un innalzamento della temperatura fino a 5000K ed una pressione di circa 1000atm: si ha la formazione di radicali liberi reattivi con un elevato potere ossidante. [1819]

Questo fenomeno provoca delle forze di trascinamento associati a fenomeni secondari, come microstreamer, e onde d'urto che rimuovono le particelle che si accumulano. Dunque, gli US migliorano il flusso di permeato e forniscono una pulizia continua, inoltre migliorano la rimozione della materia organica naturale (NOM), la disinfezione e degradano alcuni contaminanti emergenti [20] [21]e sono molto efficienti per la bonifica di sedimenti contaminati [22].

La ricerca oggetto di studio ha perseguito l'obiettivo di valutare le capacità di riduzione della formazione del fouling tramite l'ultrafiltrazione delle acque superficiali associato all'uso di US e successivamente di valutare i danni causati alla membrana.

Caso Studio

In questo studio è stata utilizzata l'acqua raccolta dal lago Washington, negli Stati Uniti e le prove sono state effettuate con una membrana a fibra cava in polisulfone (materiale termoplastico) con una superficie effettiva di 8.48cm^2, le cui fibre sono state racchiuse in un tubo di vetro. La membrana è stata immersa in un bagno ad US contenente 8l di acqua e sottoposto a frequenze di 45kHZ, con un ingresso di potenza elettrica di 800W, ottenendo una densità specifica di US di 5W/l. [20]

Sono stati analizzate le due tipologie di funzionamento: cross-flow con ricircolo e dead-end. Inoltre, sono state considerate le modalità di irradiazione continua e intermittente e gli esperimenti sono durati da 1 a 4 ore con controllo della temperatura.

Le prove sono state regolate in modo da fornire un flusso di permeato costante di 150L/m^{2}h e

per poter considerare come indicatore dell'incrostazione della membrana la TMP (Pressione di Transmembrana) necessaria affinché si mantenga il flusso desiderato.

Infine, dopo ogni prova le membrane sono state pulite e sono state sottoposte a dei test per capire quali danni fossero stati causati dagli US e per valutare il potenziale riutilizzo.

Risultati

Sono stati analizzati e discussi 3 casi.

- Ultrafiltrazione con US intermittenti: è stato condotto un test in modalità dead-end senza US per confrontalo con il test con US intermittenti applicati per due periodi di 20min separati da un periodo di 20min con US spenti. Per il primo caso la TMP è aumentata costantemente, mentre per il secondo test è stato osservato che per i primi minuti la crescita di TMP era inferiore rispetto al caso senza US, poi nei successivi 20min la TMP è aumentata come per il caso senza US e per gli ultimi 20min la TMP all'inizio ha avuto un calo e poi si è stabilizzata. Questo mostra come la filtrazione combinata con US ha migliori prestazioni per le membrane pulite, mentre per quelle che presentano già un'incrostazione non si riesce a recuperare la TMP iniziale, che indica un'incrostazione irreversibile che non può essere recuperata. Questo aspetto è stato maggiormente evidenziato facendo una prova di 3 cicli con 30minuti US on /30 minuti US off.
- Ultrafiltrazione con US continui: la modalità di filtrazione è dead-end e l'aumento di TMP è stato più graduale e con pendenza minore rispetto alla prova senza US.
- Flusso cross-flow con US: è stata osservata una crescita graduale della TMP, anche se i miglioramenti di prestazione sono stati meno pronunciati rispetto al caso precedente, ma questo può essere dovuto al fatto che, in generale, nella modalità cross-flow le particelle vicino alle pareti vengono tenute in sospensione dalla velocità del flusso.

Posted on Authorea 12 Nov 2021 — The copyright holder is the author/funder. All rights reserved. No reuse without permission. — https://doi.org/10.22541/au.163673232.26047585/v1 — This a preprint and has not been peer reviewed. Data may be preliminary.

Posted on Authorea 12 Nov 2021 — The copyright holder is the author/funder. All rights reserved. No reuse without permission. — https://doi.org/10.22541/au.163673232.26047585/v1 — This a preprint and has not been peer reviewed. Data may be preliminary.

Per quanto riguarda i danni alla membrana è stato osservato che dopo una prova di 4 ore essa è rimasta intatta e i pori non si sono dilatati, ma la protezione di vetro potrebbe aver contribuito a proteggere la membrana. Per indagare di più su questo risultato, la membrana è stata sottoposta agli US senza la protezione di vetro per test con durata da 1 a 4 ore osservando che la membrana ha mantenuto la sua integrità. Successivamente è stata ancora sottoposta ad un test di 24 ore, dopo la quale si sono manifestati danni sulla superficie. Questo evidenzia che la durata dell'esposizione è un fattore che influenza l'insorgere dei danni sulla membrana. La mancanza di informazioni certe sull'integrità delle membrane dopo la sonicazione e il controllo dell'erosione prodotta da elevate intensità ultrasoniche sono un aspetto limitante.

Conclusioni

Lo studio ha evidenziato come l'irradiazione continua in modalità cross-flow fornisce ottimi risultati in termini di riduzione della formazione del fouling, come dimostrato dalla riduzione di TMP, mentre l'irradiazione intermittente ha permesso lo sviluppo di incrostazioni irreversibili.

L'ultrafiltrazione combinata con gli US trova applicazione in vari campi, ad esempio: Kertész et al. hanno testato questa combinazione per la riduzione del carico organico nel trattamento delle acque reflue casearie[23]; i risultati ottenuti da Borea et all. hanno evidenziato l'applicabilità di questo processo combinato per l'upgrading dell'ultrafiltrazione a membrana e come opzione ai tradizionali trattamenti terziari delle acque reflue [24]. Altre ricerche stanno focalizzando l'attenzione su processi ibridi che integrano gli US con ultrafiltrazione e adsorbimento [25], con l'ozonizzazione [26], con l'elettrocoagulazione che consentono di ottenere una buona efficienza di rimozione di inquinanti dalle acque reflue derivanti dalle concerie [27] o il processo di ossidazione avanzata (AOPs) che permette un'alta rimozione di contaminati emergenti, in particolare di prodotti farmaceutici dall'acqua e dal suolo [28] [29].

Posted on Authorea 12 Nov 2021 — The copyright holder is the author/funder. All rights reserved. No reuse without permission. — https://doi.org/10.22541/au.163673232.26047585/v1 — This a preprint and has not been peer reviewed. Data may be preliminary.

Tuttavia, la maggior parte degli studi su scala di laboratorio si è concentrata generalmente su membrana a foglio piatto, mentre l'efficacia degli ultrasuoni su altre configurazioni non è stata adeguatamente valutata. [19]

Inoltre, la fonte degli ultrasuoni è considerata una sfida chiave nell'applicazione di successo degli US per controllare la formazione del fouling sulle membrane a grandezza naturale e, dunque, è importante studiare nuove tecnologie di trasduttori a ultrasuoni [30]. Recenti tecnologie innovative, come le membrane piezoelettriche autopulenti, potrebbero ottenere buoni risultati in questo campo o la tecnologia delle membrane dinamiche auto-formanti (SFDM) che sta riscuotendo un notevole interesse grazie ai suoi potenziali vantaggi, in particolare a costi di capitale e operativi inferiori e a un più facile controllo del fouling, rispetto alle membrane convenzionali utilizzate nei bioreattori a membrana [31].

In conclusione, sebbene non ci sia alcun disaccordo scientifico sull'efficienza dell'ultrafiltrazione combinata con gli US, nell'ottica della Blue Economy [32] [33] ulteriori ricerche dovranno approfondire la fattibilità industriale ed economica di questo metodo.

References

1.Gao, W. *et al.*. Membrane fouling control in ultrafiltration technology for drinking water production: A review. *Desalination* **272**, 1–8 (2011).

2.Corpuz, M. V. A. *et al.*. Wastewater treatment and fouling control in an electro algae-activated sludge membrane bioreactor. *Science of The Total Environment* **786**, 147475 (2021).

Posted on Authorea 12 Nov 2021 — The copyright holder is the author/funder. All rights reserved. No reuse without permission. — https://doi.org/10.22541/au.163673232.26047585/v1 — This a preprint and has not been peer reviewed. Data may be preliminary.

3.Pahunang, R. R. *et al.*. Advances in technological control of greenhouse gas emissions from wastewater in the context of circular economy. *Science of The Total Environment* **792**, 148479 (2021).

4.Senatore, V. *et al.*. Innovative membrane photobioreactor for sustainable CO2 capture and utilization. *Chemosphere* **273**, 129682 (2021).

5.Shi, X., Tal, G., Hankins, N. P. & Gitis, V. Fouling and cleaning of ultrafiltration membranes: A review. *Journal of Water Process Engineering* **1**, 121–138 (2014).

6.L.Fortunato, Ranieri, L., Naddeo, V. & Leiknes, T. Fouling control in a gravity-driven membrane (GDM) bioreactor treating primary wastewater by using relaxation and/or air scouring. *Journal of Membrane Science* **610**, 118261 (2020).

7.Porcelli, N. & Judd, S. Chemical cleaning of potable water membranes: A review. *Separation and Purification Technology* **71**, 137–143 (2010).

8.E.Arkhangelsky, Kuzmenko, D. & Gitis, V. Impact of chemical cleaning on properties and functioning of polyethersulfone membranes. *Journal of Membrane Science* **305**, 176–184 (2007).

9.Aloulou, H., Bouhamed, H., Daramola, M. O., Khemakhem, S. & Amar, R. B. Fabrication of asymmetric ultrafiltration membranes from natural zeolite and their application in industrial wastewater treatment. *Euro-Mediterranean Journal for Environmental Integration* **5**, (2020).

10.Pervez, M. N. *et al.*. A critical review on nanomaterials membrane bioreactor (NMs-MBR) for wastewater treatment. *npj Clean Water* **3**, (2020).

11.Borea, L. *et al.*. Microbial fuel cell technology as a downstream process of a membrane bioreactor for sludge reduction. *Chemical Engineering Journal* **326**, 222–230 (2017).

12.Yu, W., Brown, M. & Graham, N. J. Prevention of PVDF ultrafiltration membrane fouling by coating MnO2 nanoparticles with ozonation. *Scientific Reports* **6**, (2016).

Posted on Authorea 12 Nov 2021 — The copyright holder is the author/funder. All rights reserved. No reuse without permission. — https://doi.org/10.22541/au.163673232.26047585/v1 — This a preprint and has not been peer reviewed. Data may be preliminary.

13.Ibrahim, Y., Abdulkarem, E., Naddeo, V., Banat, F. & Hasan, S. W. Synthesis of super hydrophilic cellulose-alpha zirconium phosphate ion exchange membrane via surface coating for the removal of heavy metals from wastewater. *Science of The Total Environment* **690**, 167–180 (2019).

14.Mazani, M., Aktij, S. A., Rahimpour, A. & Kiadeh, N. T. H. Cu-BTC Metal-Organic Framework Modified Membranes for Landfill Leachate Treatment. *Water* **12**, 91 (2020).

15.Ibrahim, Y., Naddeo, V., Banat, F. & Hasan, S. W. Preparation of novel polyvinylidene fluoride (PVDF)-Tin(IV) oxide (SnO2) ion exchange mixed matrix membranes for the removal of heavy metals from aqueous solutions. *Separation and Purification Technology* **250**, 117250 (2020).

16.Abdallah, H. *et al.*. Amino-functionalized mesoporous nano-silica/polyvinylidene fluoride composite as efficient ultrafiltration membrane. *DESALINATION AND WATER TREATMENT* **205**, 63–75 (2020).

17.Abdulkarem, E., Ibrahim, Y., Naddeo, V., Banat, F. & Hasan, S. W. Development of Polyethersulfone/-Zirconium phosphate (PES/-ZrP) flat-sheet nanocomposite ultrafiltration membranes. *Chemical Engineering Research and Design* **161**, 206–217 (2020).

18.Naddeo, V., Belgiorno, V. & Napoli, R. M. A. Behaviour of natural organic mater during ultrasonic irradiation. *Desalination* **210**, 175–182 (2007).

19.Aktij, S. A., Taghipour, A., Rahimpour, A., Mollahosseini, A. & Tiraferri, A. A critical review on ultrasonic-assisted fouling control and cleaning of fouled membranes. *Ultrasonics* **108**, 106228 (2020).

20.Naddeo, V., Belgiorno, V., Borea, L., Secondes, M. F. N. & Ballesteros, F. Control of fouling formation in membrane ultrafiltration by ultrasound irradiation. *Environmental Technology* **36**, 1299–1307 (2015).

21.Naddeo, V., Landi, M., Scannapieco, D. & Belgiorno, V. Sonochemical degradation of

Posted on Authorea 12 Nov 2021 — The copyright holder is the author/funder. All rights reserved. No reuse without permission. — https://doi.org/10.22541/au.163673232.26047585/v1 — This a preprint and has not been peer reviewed. Data may be preliminary.

twenty-three emerging contaminants in urban wastewater. *Desalination and Water Treatment* **51**, 6601–6608 (2013).

22.Fraiese, A. *et al.*. Ultrasonic processes for the advanced remediation of contaminated sediments. *Ultrasonics Sonochemistry* **67**, 105171 (2020).

23.Kertész, S. *et al.*. Ultrasound membrane hybrid processes for dairy wastewater treatment: pilot-scale analysis. *Desalination and Water Treatment* **57**, 23335–23342 (2016).

24.Borea, L. *et al.*. Wastewater treatment by membrane ultrafiltration enhanced with ultrasound: Effect of membrane flux and ultrasonic frequency. *Ultrasonics* **83**, 42–47 (2018).

25.Naddeo, V. *et al.*. Removal of contaminants of emerging concern from real wastewater by an innovative hybrid membrane process – UltraSound Adsorption and Membrane ultrafiltration (USAMe®). *Ultrasonics Sonochemistry* **68**, 105237 (2020).

26.Prado, M. *et al.*. Removal of emerging contaminant and fouling control in membrane bioreactors by combined ozonation and sonolysis. *International Biodeterioration & Biodegradation* **119**, 577–586 (2017).

27.Jallouli, S. *et al.*. Efficient and sustainable treatment of tannery wastewater by a sequential electrocoagulation-UV photolytic process. *Journal of Water Process Engineering* **38**, 101642 (2020).

28.Water, wastewater and soil treatment by advanced oxidation processes.

29.Naddeo, V. Development of environmental biotechnology and control of emerging biological contaminants: the grand challenge for a sustainable future. *Water Environment Research* **92**, 1246–1248 (2020).

30.Qasim, M., Darwish, N. N., Mhiyo, S., Darwish, N. A. & Hilal, N. The use of ultrasound to mitigate membrane fouling in desalination and water treatment. *Desalination* **443**, 143–164

(2018).

31.Millanar-Marfa, J. M. J. *et al.*. Self-forming Dynamic Membranes for Wastewater Treatment. *Separation & Purification Reviews* 1–17 (2021) doi:10.1080/15422119.2021.1887223.

32.V.Naddeo & Korshin, G. Water energy and waste: The great European deal for the environment. *Science of The Total Environment* **764**, 142911 (2021).

33.Naddeo, V. & Taherzadeh, M. J. Biomass valorization and bioenergy in the blue circular economy. *Biomass and Bioenergy* **149**, 106069 (2021).

Posted on Authorea 12 Nov 2021 — The copyright holder is the author/funder. All rights reserved. No reuse without permission. — https://doi.org/10.22541/au.163673232.26047585/v1 — This a preprint and has not been peer reviewed. Data may be preliminary.

Figure Captions

Figure 1. Fenomeno della cavitazione acustica, adattata da [19]

Posted on Authorea 12 Nov 2021 — The copyright holder is the author/funder. All rights reserved. No reuse without permission. — https://doi.org/10.22541/au.163673232.26047585/v1 — This a preprint and has not been peer reviewed. Data may be preliminary.

Figures

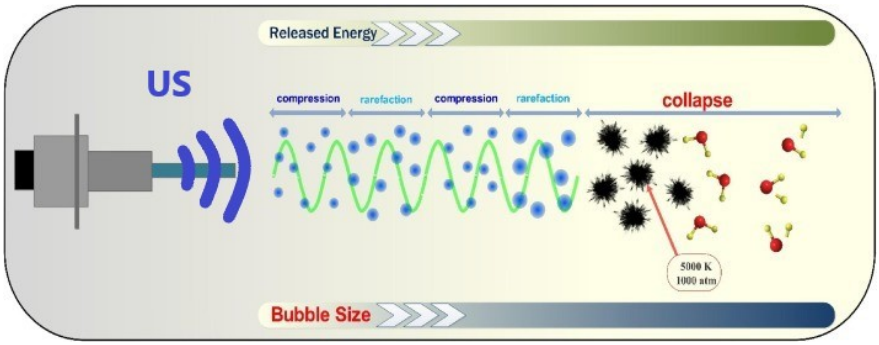

Figure 1: Fenomeno della cavitazione acustica, adattata da [19]

Posted on Authorea 12 Nov 2021 — The copyright holder is the author/funder. All rights reserved. No reuse without permission. — https://doi.org/10.22541/au.163673232.26047585/v1 — This a preprint and has not been peer reviewed. Data may be preliminary.