



**UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI ROMA "LA SAPIENZA"
INGEGNERIA DELLE NANOTECNOLOGIE**

LE MEMBRANE COME PRODOTTO NANOTECNOLOGICO

PROF. MARCO STOLLER

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CHIMICA MATERIALI AMBIENTE

PIANO 2 - UFFICIO 204b

TEL: +390644585580

MARCO.STOLLER@UNIROMA1.IT

Applicazioni tra tecnologia a membrane e nanotecnologia

- **Produzione di membrane**
- **Separazione di nanoparticelle**
- **Produzione di membrane come prodotto nanotecnologico**
- **Produzione di cristalli mediante membrane**
- **Produzione di nanoparticelle mediante membrane**
 - **Reazione diretta**
 - **Mediante incapsulamento micro/nano**
- **Funzionalizzazione di membrane mediante nanoparticelle**
 - **Mediante modifica superficiale**
 - **Mediante inclusione**

PRODUZIONE DI MEMBRANE

- **MATERIALI**

MEMBRANE POLIMERICHE

MEMBRANE INORGANICHE

MEMBRANE IBRIDE

MEMBRANE POLARI

MEMBRANE LIQUIDE

PRODUZIONE DI MEMBRANE

- **MEMBRANE POLIMERICHE**

Ampiamente usate per economicità e facilità di produzione, non tollera ambienti chimici aggressivi durante l'operatività e le procedure di lavaggio.

Non consente l'uso di temperature elevate.

La superficie della membrana è flessibile e quindi qualificata per essere utilizzata nella produzione di moduli di membrana avanzati.

La superficie presenta eterogeneità nella dimensione e nella densità dei pori.

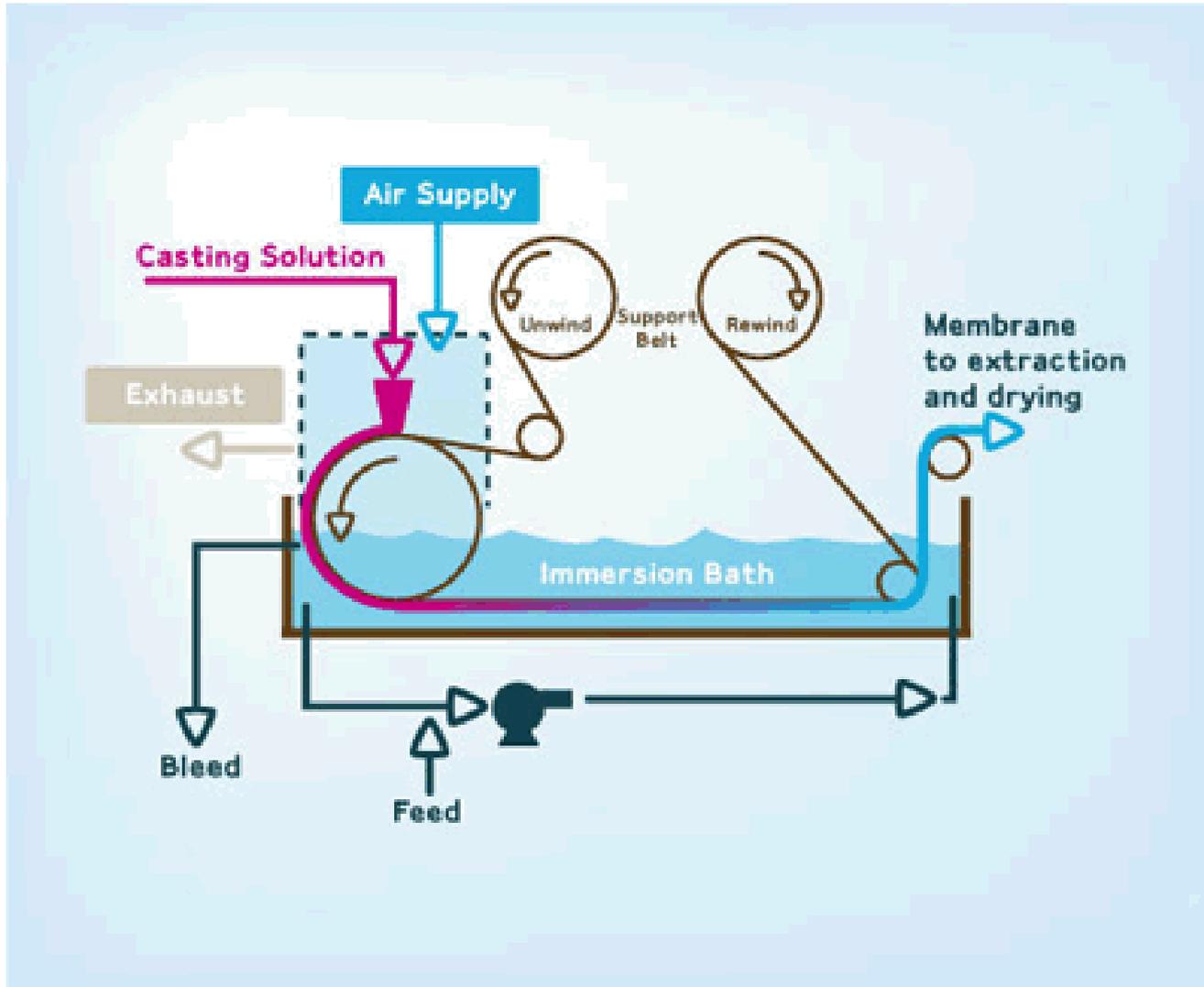
PRODUZIONE DI MEMBRANE

- MEMBRANE POLIMERICHE

| Material | Application | | | | | |
|-------------------------------------|-------------|----|-------|----|----|----|
| | MF | UF | NF/RO | GS | PV | MD |
| Cellulose acetate | X | X | X | X | X | |
| Cellulose esters | X | | | | | |
| Cellulose nitrate | X | | | | | |
| Poly (vinyl alcohol) | X | | | | | |
| Polyacrylonitrile | | X | | | X | |
| Poly (vinyl chloride) | X | | | | | |
| PVC copolymer | X | X | | | | |
| Aromatic polyamide | X | X | X | | | |
| Aliphatic polyamide | X | X | | | | |
| Polyimide | X | X | X | X | | |
| Polysulfone | X | X | | | | |
| Polyetheretherketone (PEEK) | X | X | | X | | |
| Polycarbonate | X | | | | | |
| Polyester | X | | | | | |
| Polypropylene | X | | | | X | X |
| Polyethylene | X | | | | X | X |
| Polytetrafluoroethylene (PTFE) | X | X | | | X | |
| Poly (vinylidene difluoride) (PVDF) | X | X | | | X | X |
| Polydimethylsiloxane (PDMS) | | | | X | X | |

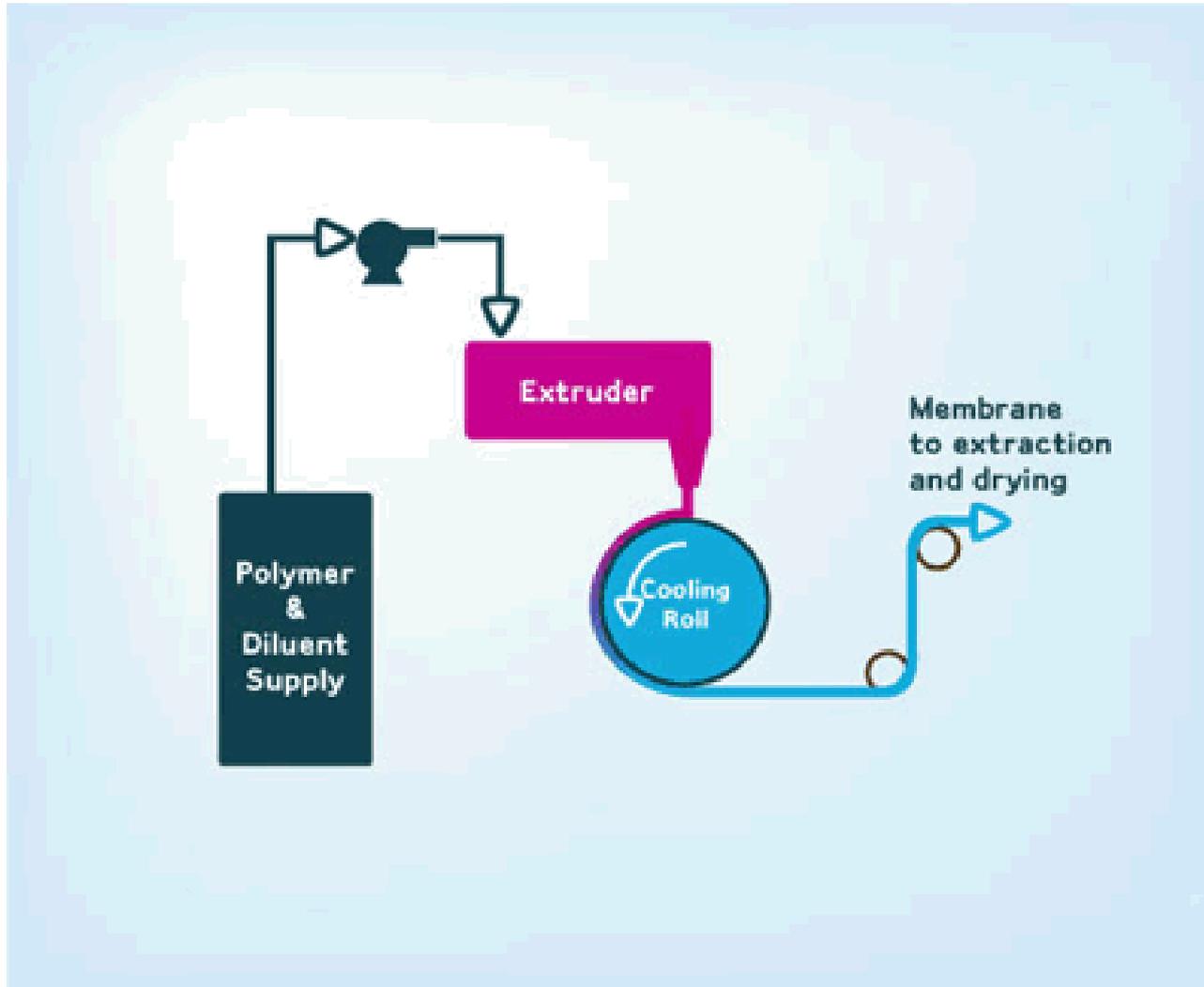
PRODUZIONE DI MEMBRANE

- SOLVENT CASTING



PRODUZIONE DI MEMBRANE

- **THERMAL CASTING**



PRODUZIONE DI MEMBRANE

- **MEMBRANE INORGANICHE**

Le membrane inorganiche possono essere metalliche o ceramiche, con nuovi sviluppi per le membrane composte da carbonio e/o zeolite. Difficili da produrre, presentano una superficie rigida della membrana che resiste al contatto chimico aggressivo.

Inoltre:

| Arguments For Inorganic Membranes | Arguments Against Inorganic Membranes |
|--|---|
| Long-term stability at high temperatures | High capital costs |
| Resistance to harsh environments | Brittleness |
| Resistance to high pressure drops | Low membrane surface per module volume |
| Inertness to microbiological degradation | Difficulty in achieving high selectivities in large scale microporous membranes |
| Easy cleanability after fouling | Generally low permeability of the highly selective (dense) membranes at medium temperatures |
| Easy catalytic activation | Difficult membrane-to-module sealing at high temperatures |

PRODUZIONE DI MEMBRANE

- **MEMBRANE INORGANICHE**

I materiali per le membrane ceramiche includono:

Silica

Titania

I materiali per le membrane metalliche includono:

Palladio (e leghe con platino e/o tungsteno)

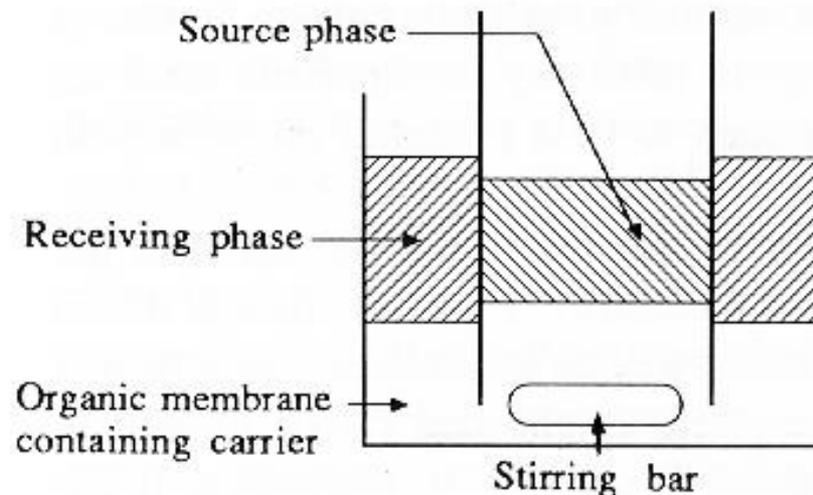
Ferro

Nichel

PRODUZIONE DI MEMBRANE

- **MEMBRANE LIQUIDE**

Le membrane liquide presentano una selettività molto elevata, ma bassa permeabilità. Non presenta pori, quindi funziona per diffusione. Può essere utilizzato per applicazioni speciali (biotecnologia). La difficoltà è quella di avere un aumento dell'area della membrana senza disturbare e/o distruggere la fase liquida che funziona da membrana.



PRODUZIONE DI MEMBRANE

- **MATERIALI**

ABBIAMO BISOGNO DI PORI GRANDI PER AVERE FLUSSI ELEVATI

ma:

**I FLUSSI ELEVATI PORTANO A FOULING CHE DEVE ESSERE EVITATO,
E SI RIDUCE LA SELETTIVITÀ**

**LE DIMENSIONI DEI PORI E LA DENSITÀ DEI PORI DEVONO QUINDI ESSERE
CONTROLLATE**

ma:

**QUESTO NON È FACILE, POICHÉ LE MEMBRANE POLIMERICHE SONO
CARATERIZZATE DA ETEROGENEITÀ.**

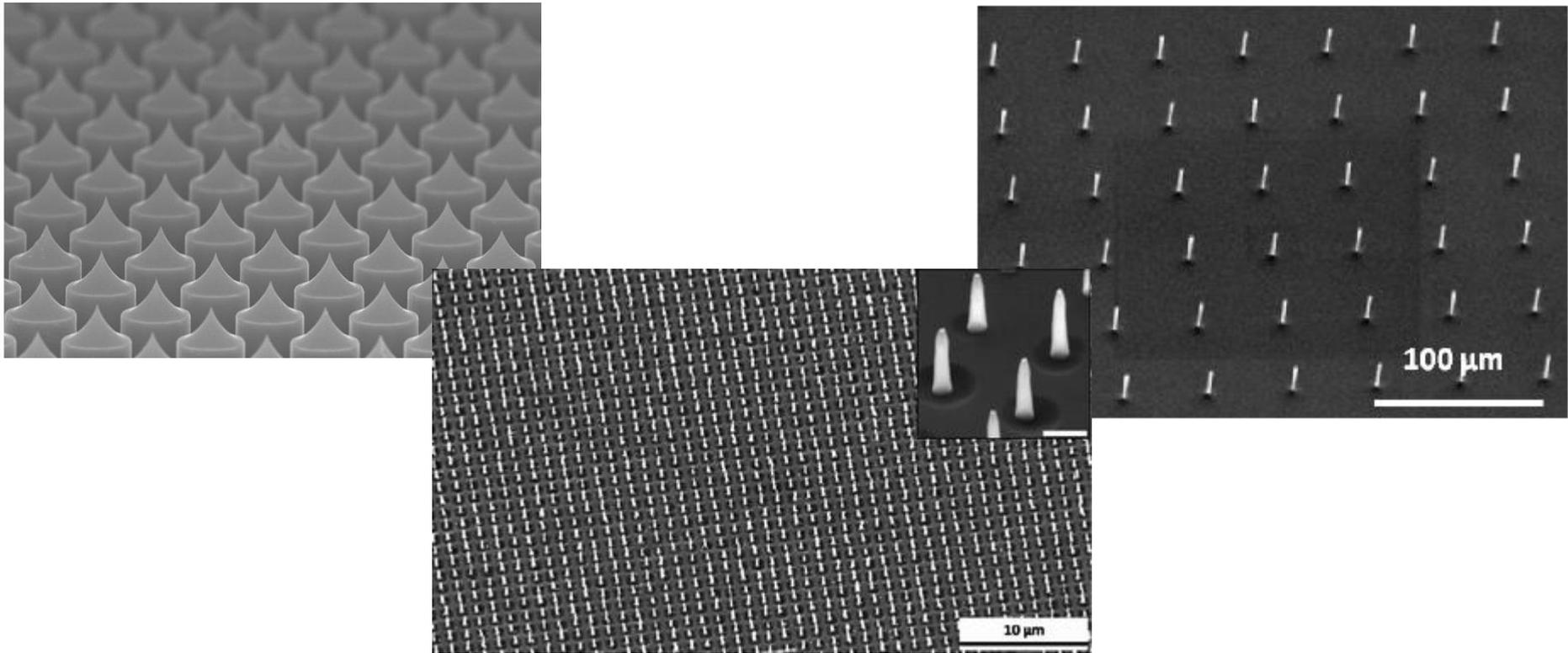
LE MEMBRANE COME PRODOTTO

- Tutti i metodi visti sono validi per produrre membrane asimmetriche standard, ma nel caso di polimeri la dimensione dei pori è solo "statisticamente" controllata dal processo.
- La nanotecnologia può aiutarci?

Sì: producendo "microsieves" e "nanosieves".

LE MEMBRANE COME PRODOTTO

- Produzione mediante micro- o nanoaghi

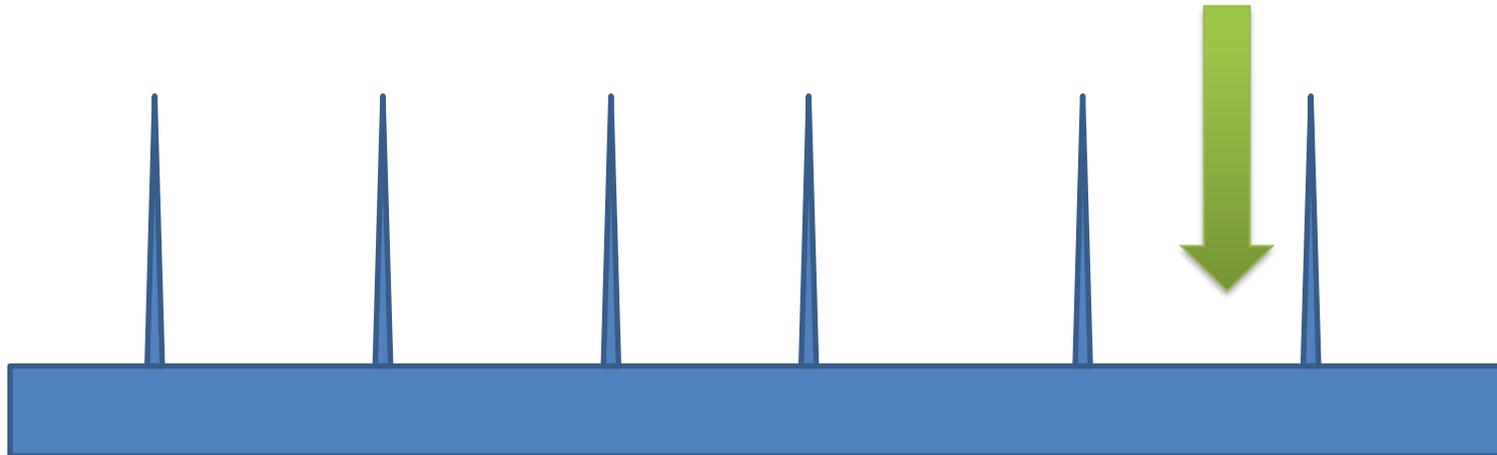


- Prodotte mediante litografia, trattamento chimico, costituzione autonoma o imprinting.

LE MEMBRANE COME PRODOTTO

- **Produzione mediante micro- o nanoaghi**

Membrane dense sono perforate da un letto a micro/nano aghi



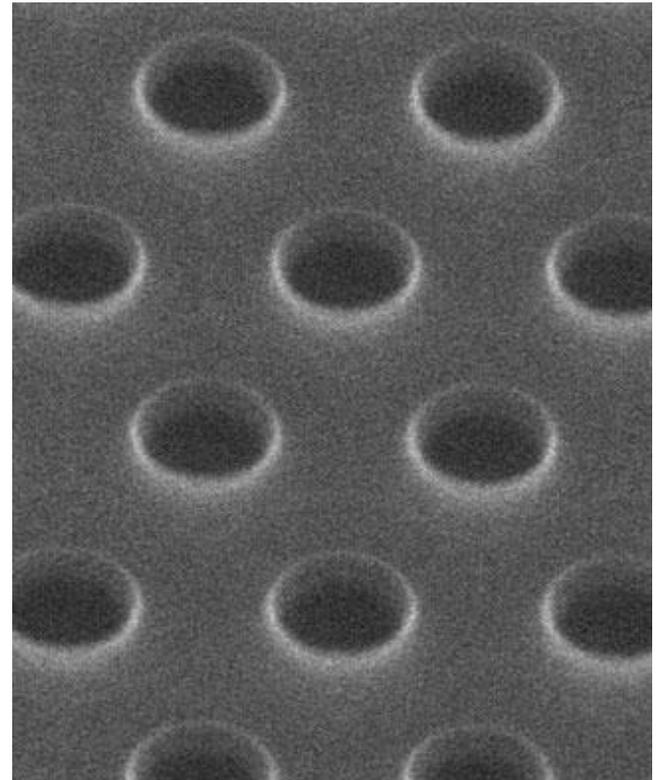
VANTAGGIO: può essere usata su membrane polimeriche dense.

LE MEMBRANE COME PRODOTTO

- Produzione di membrane mediante micro/nanoaghi

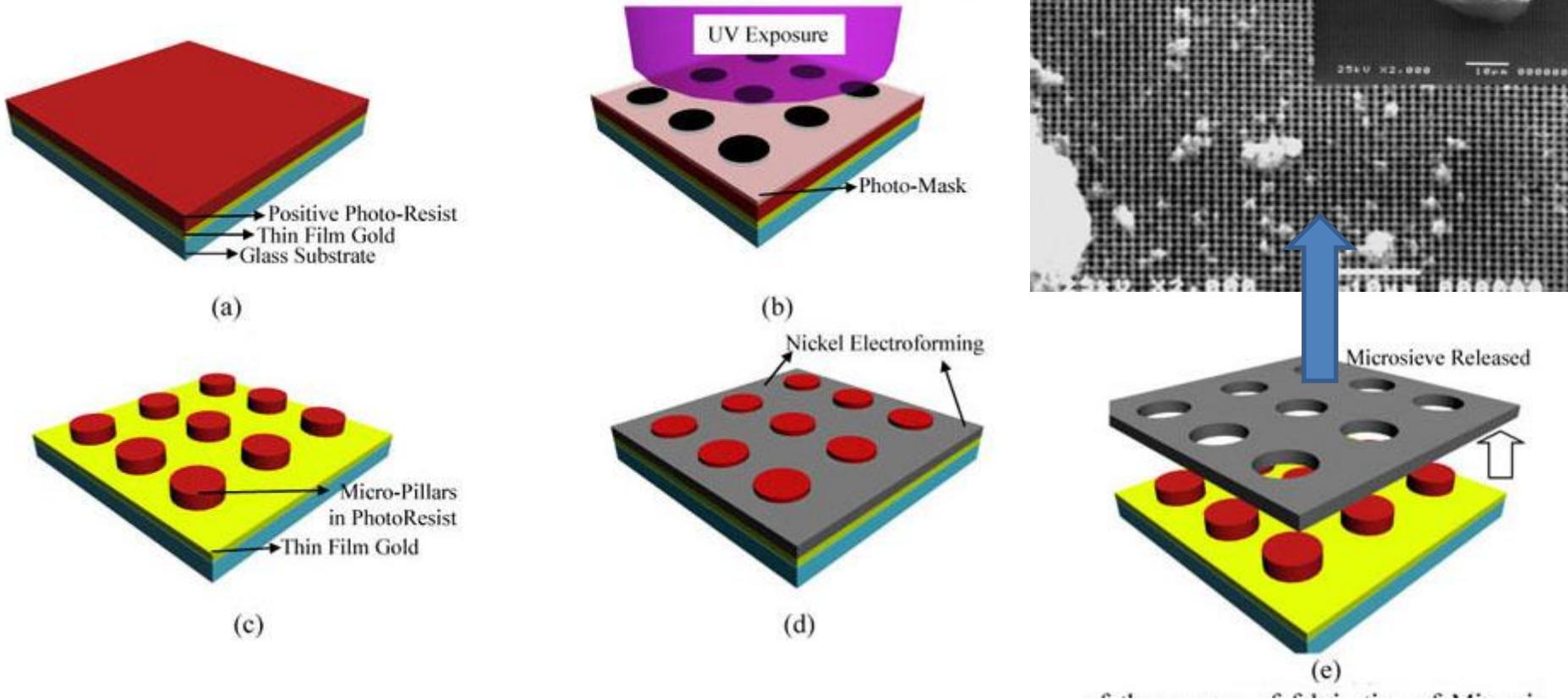


VS



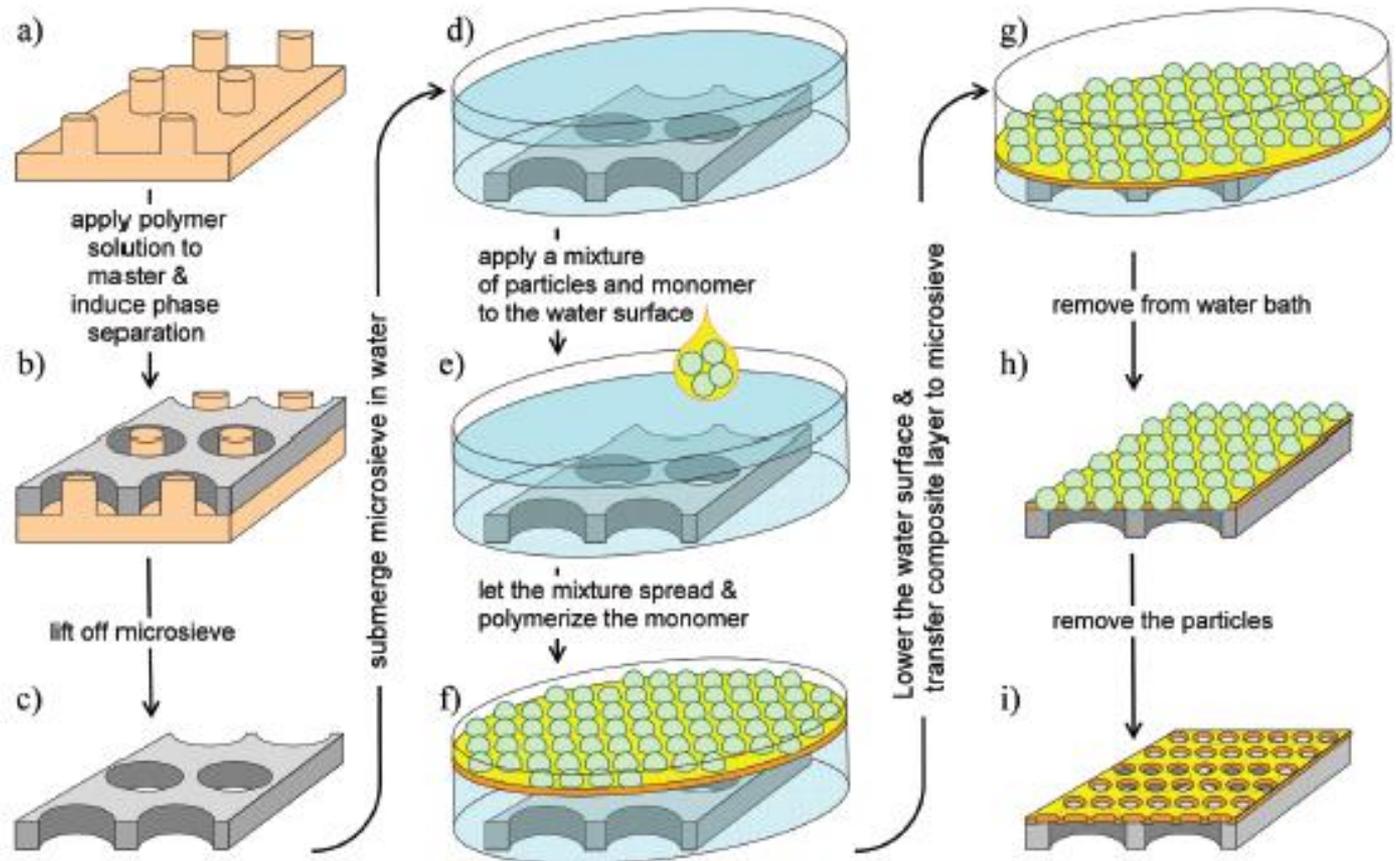
LE MEMBRANE COME PRODOTTO

- Produzione mediante litografia



LE MEMBRANE COME PRODOTTO

- Produzione dei nanosieves

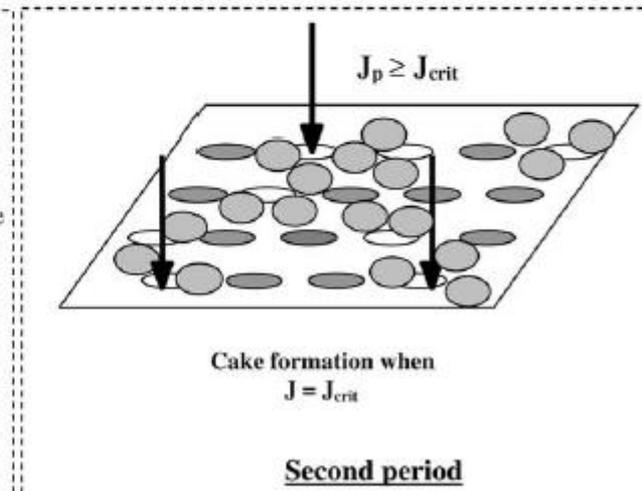
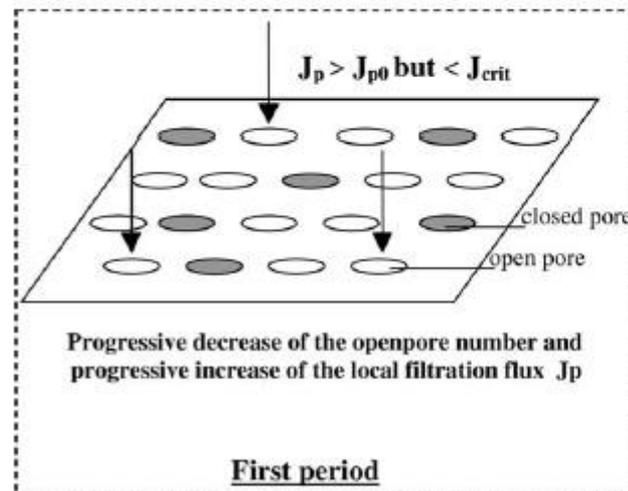
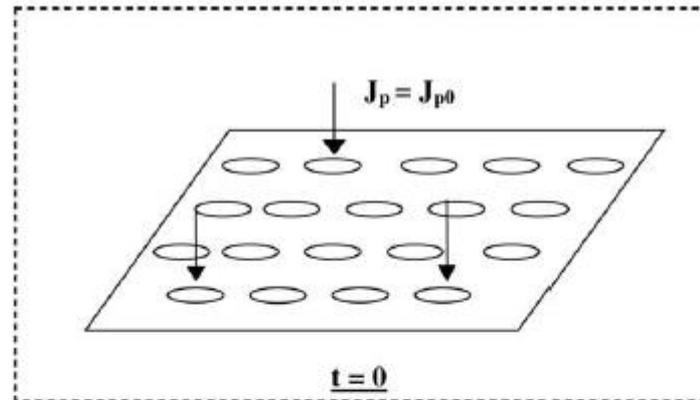


LE MEMBRANE COME PRODOTTO

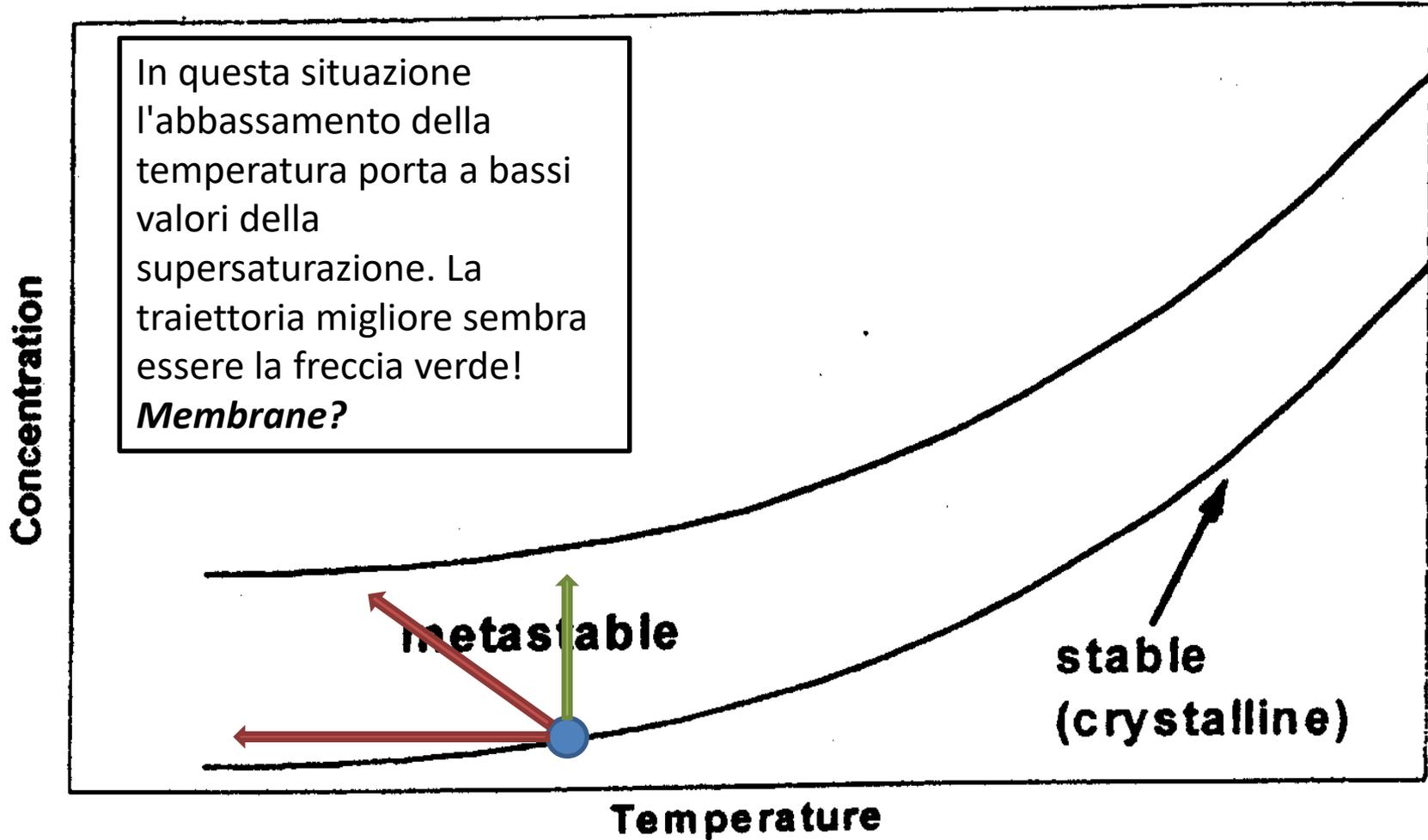
- **Il vantaggio di avere uguale dimensione dei pori è quello di aver controllato la selettività e la massima densità dei pori, ma l'uso di queste membrane dà luogo a problemi di fouling.**
- **Un'eterogeneità nella dimensione e nella densità dei pori protegge la membrana dal fouling, poiché i pori più piccoli vengono sacrificati per mantenere l'integrità di quelli più grandi (teoria del flusso critico locale).**
- **I micro- e nanosieves sono quindi usate solo in applicazioni molto specifiche (in assenza di fouling o per la produzione ad elevato valore aggiunto).**

LE MEMBRANE COME PRODOTTO

- Teoria del flusso critico locale

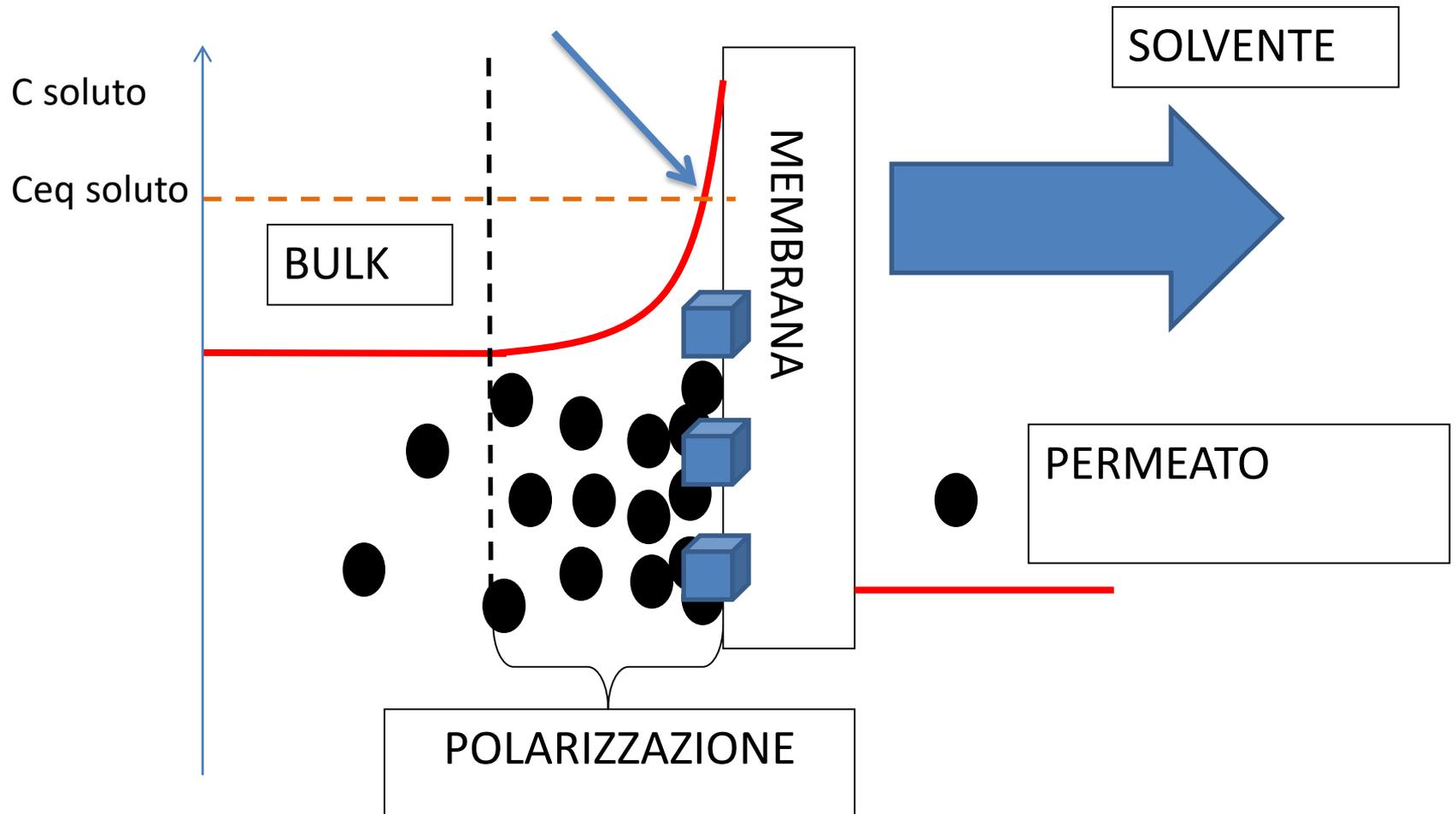


CRISTALLIZZAZIONE MEDIANTE MEMBRANE



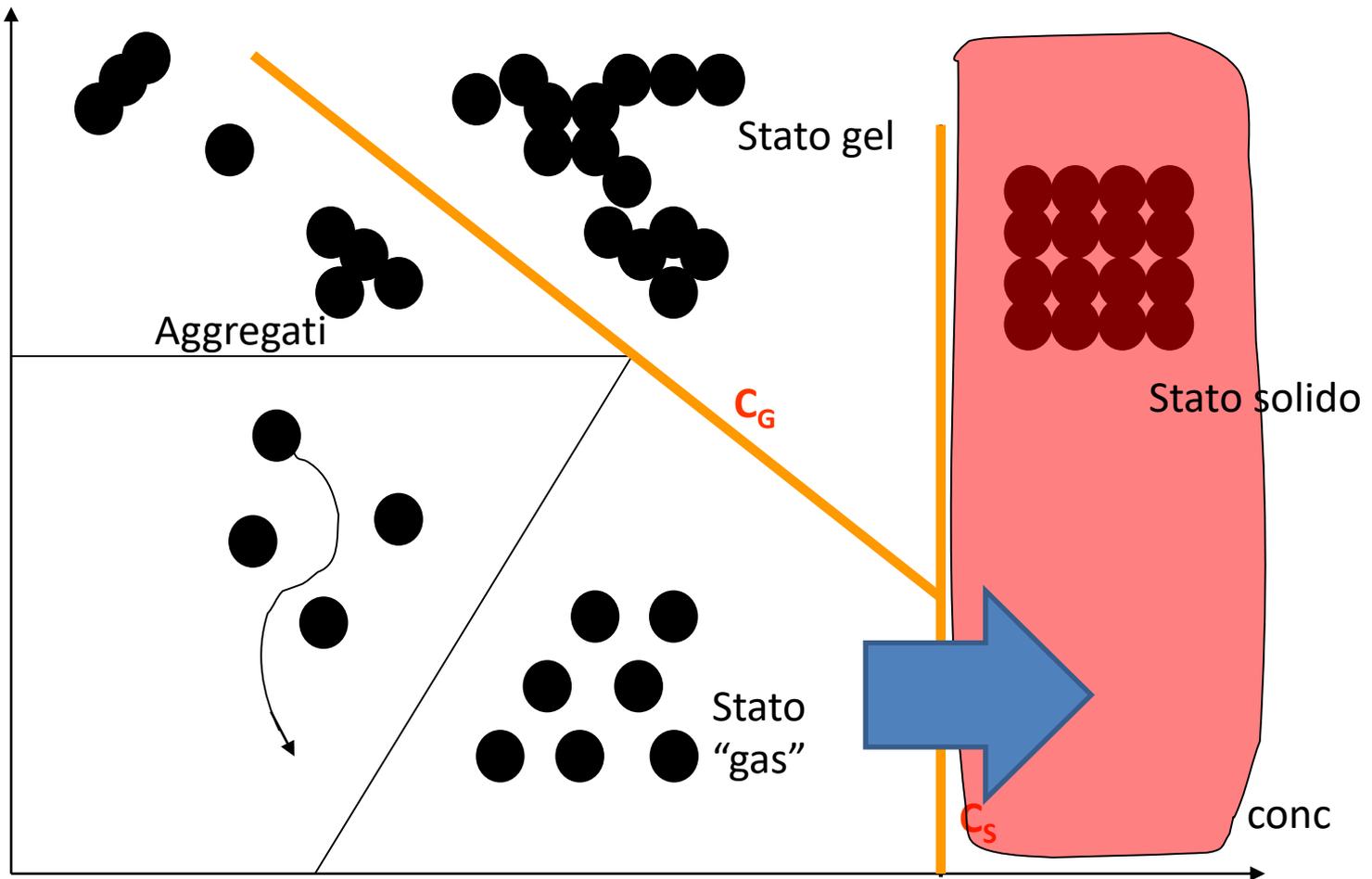
CRISTALLIZZAZIONE MEDIANTE MEMBRANE

Le membrane rimuovono il solvente e concentrano il soluto.



CRISTALLIZZAZIONE MEDIANTE MEMBRANE

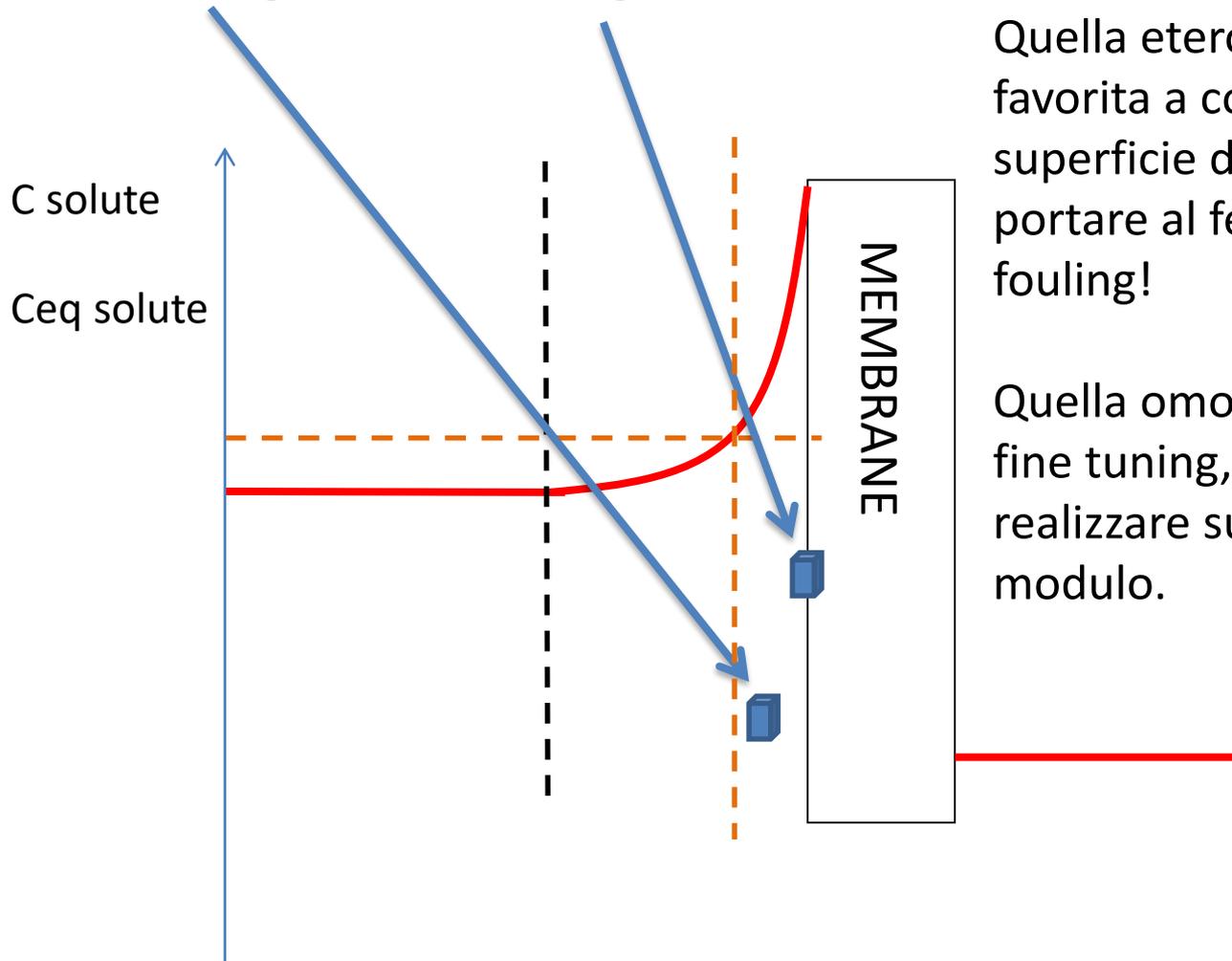
Instabilità



OTTIMO CORRIDOIO ALLA CRISTALLIZZAZIONE! → RIMANE NECESSARIO UN PROCESSO DI PRETRATTAMENTO

CRISTALLIZZAZIONE MEDIANTE MEMBRANE

in modo omogeneo o eterogeneo.

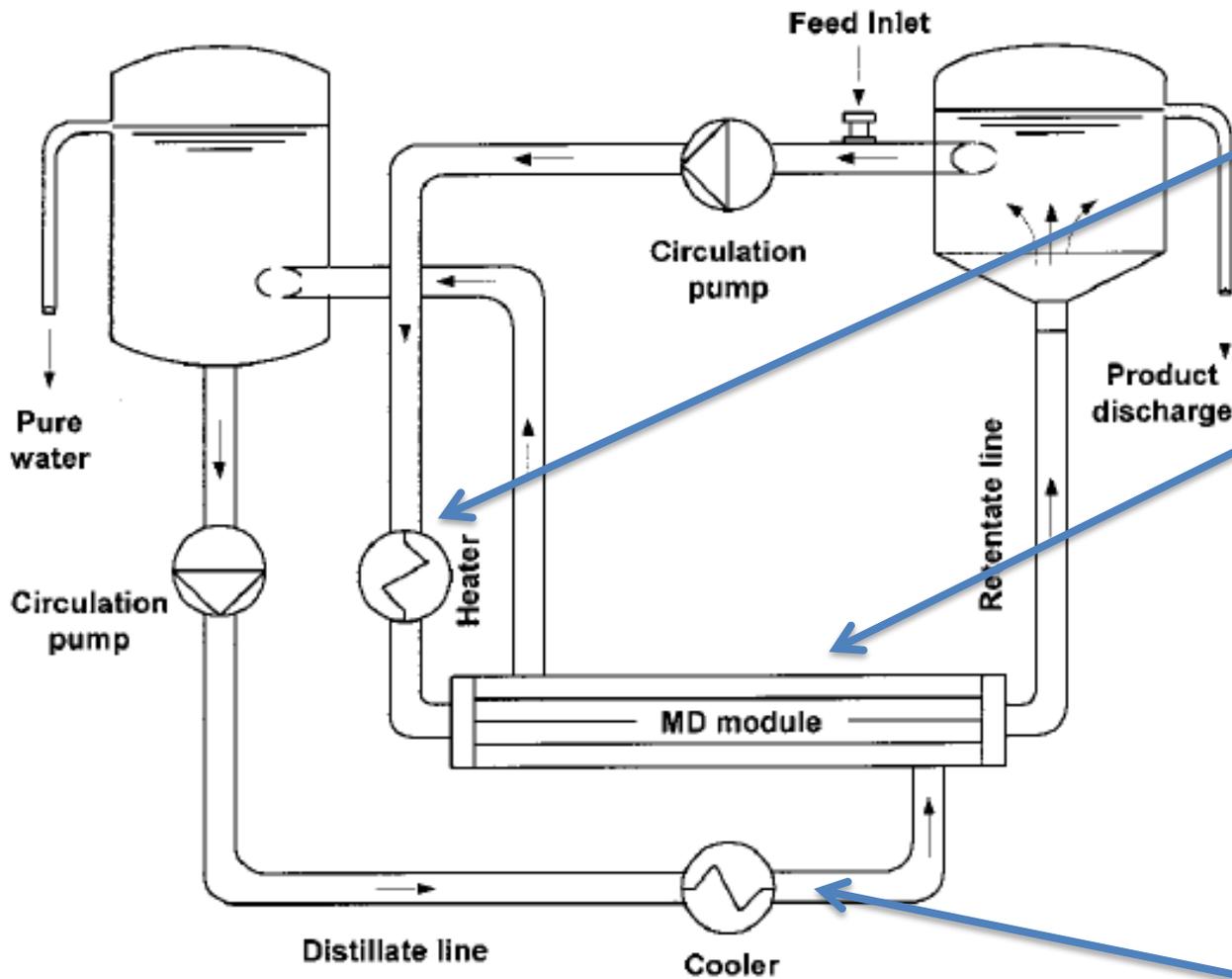


La nucleazione avverrà

Quella eterogenea è favorita a contatto con la superficie di membrana e portare al fenomeno del fouling!

Quella omogenea richiede fine tuning, impossibile da realizzare su tutto il modulo.

CRISTALLIZZAZIONE MEDIANTE MEMBRANE



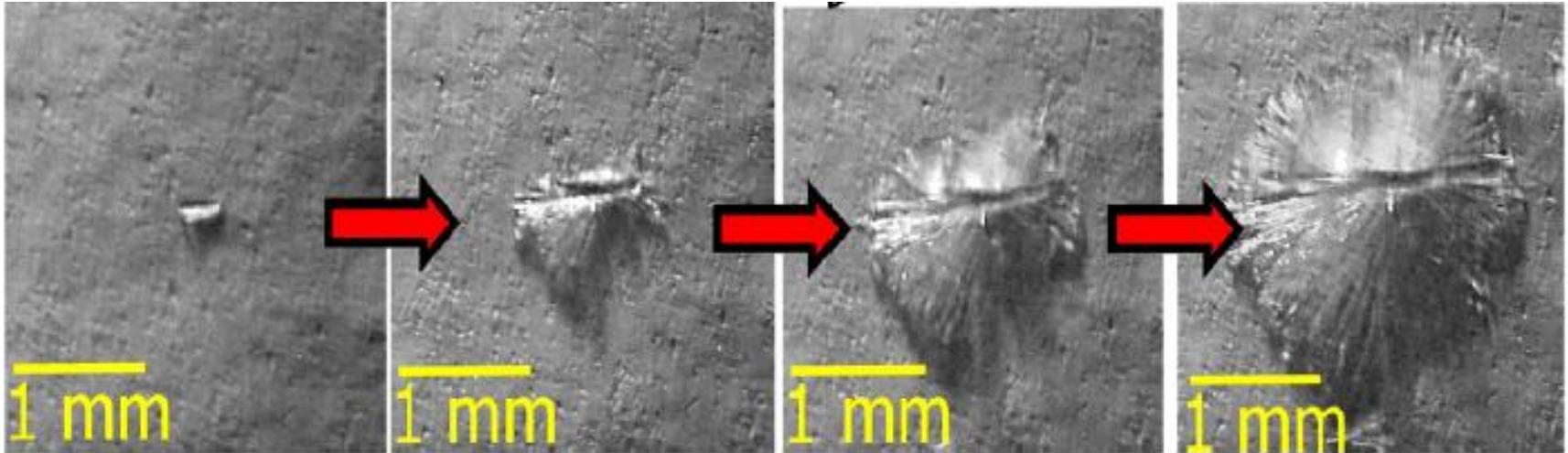
Scambiatore di calore assicura condizione sottosature.

La membrana rimuove il solvente fino al punto di nucleazione, che avverrà sulla superficie della membrana.

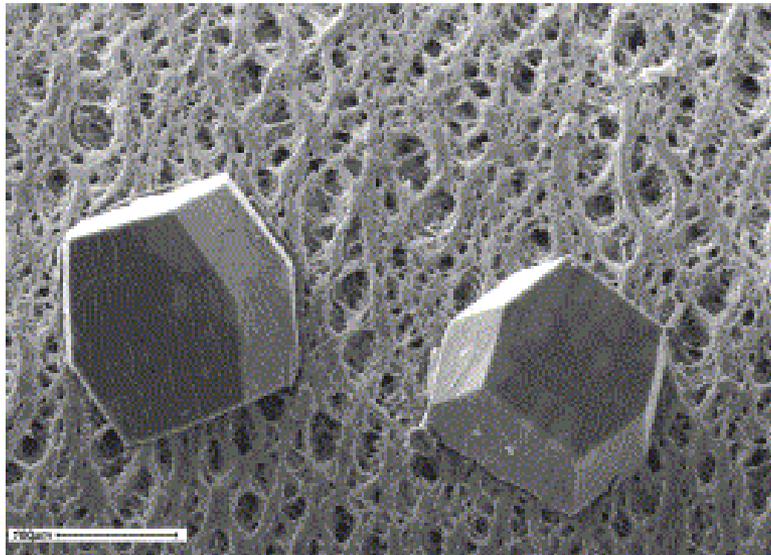
Il permeato freddo assicura l'estrazione di solvente puro attraverso i pori della membrana.

CRISTALLIZZAZIONE MEDIANTE MEMBRANE

Gypsum crystal su RO

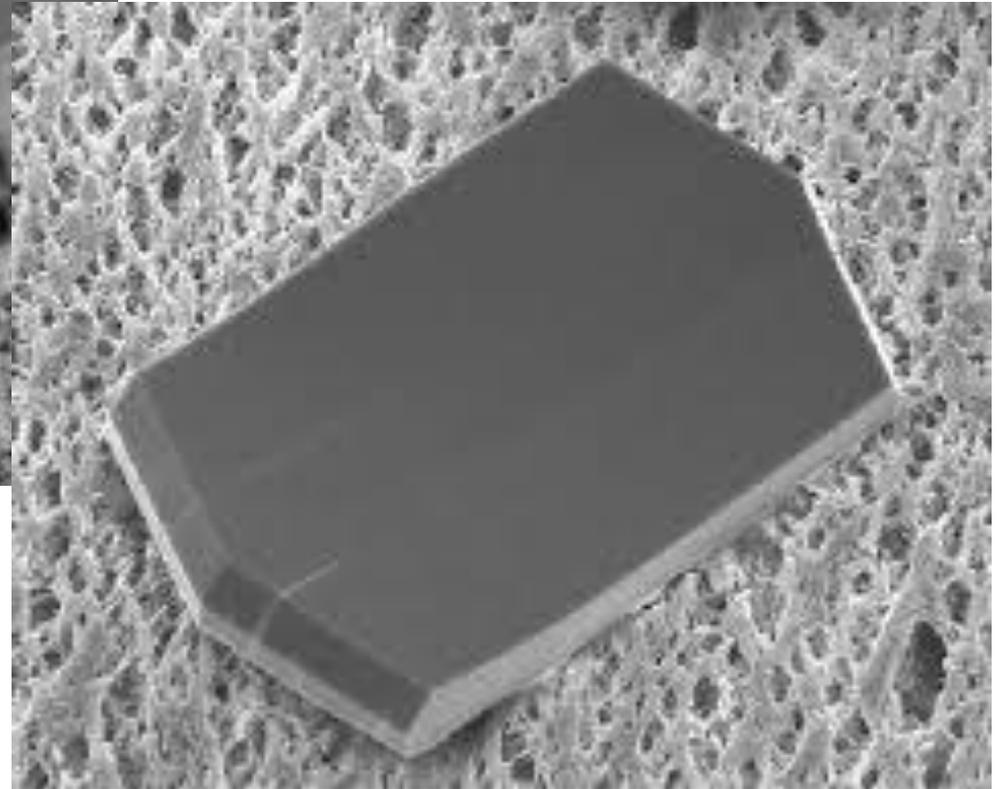
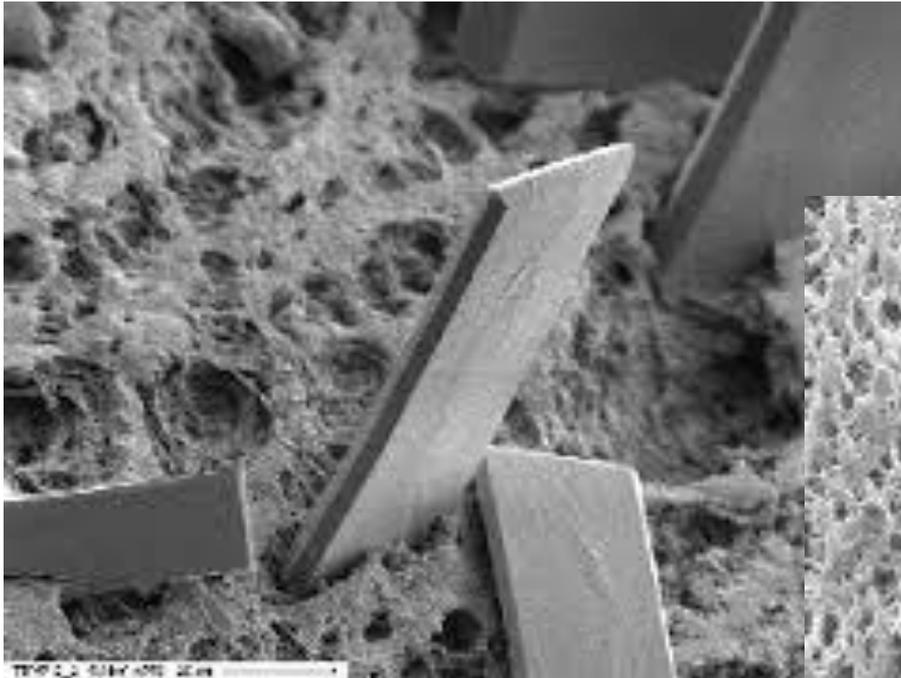


Lysozyme



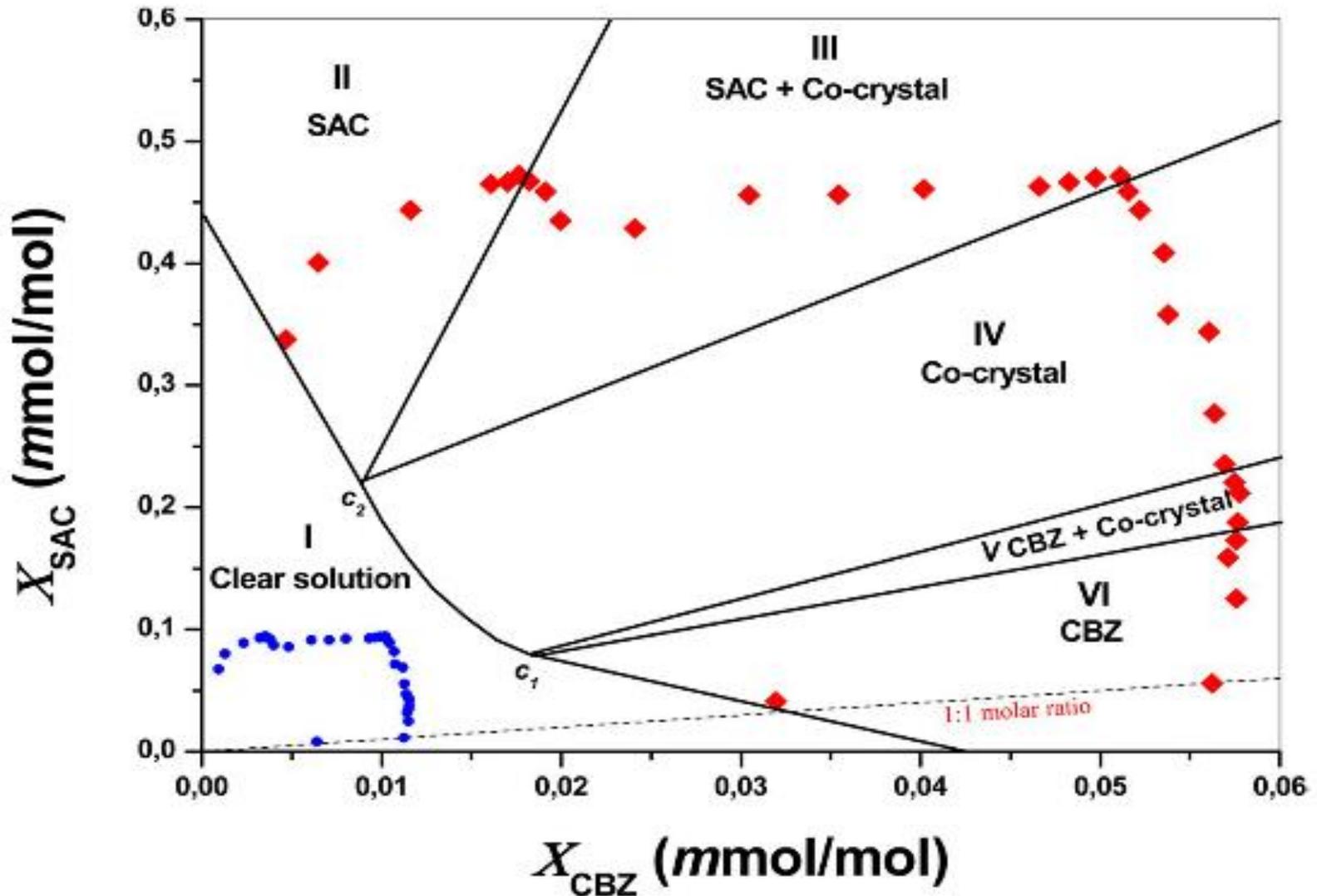
CRISTALIZZAZIONE MEDIANTE MEMBRANE

Crescita proteine – mediante la MC si ottengono abiti cristallini particolari!

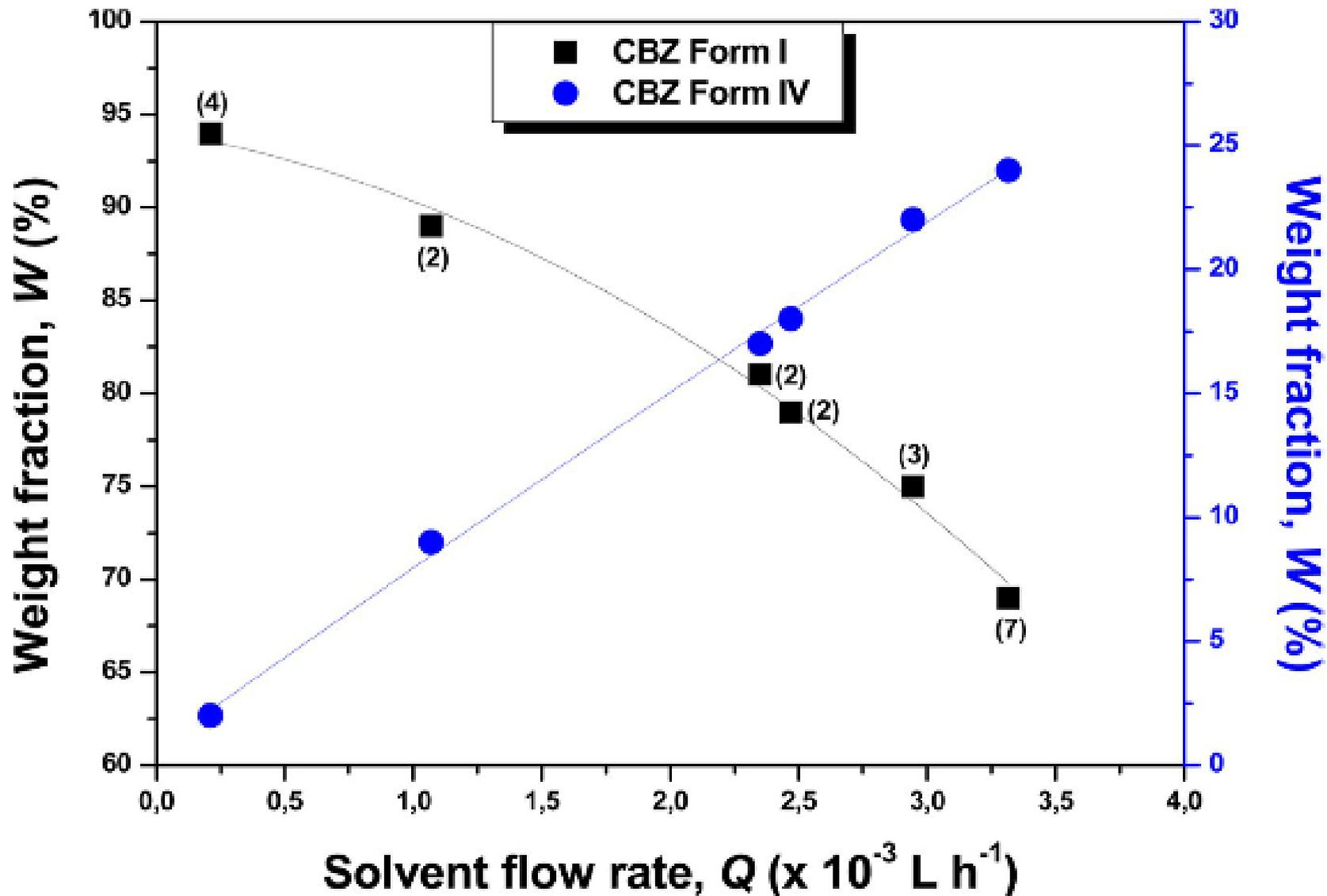


CRISTALIZZAZIONE MEDIANTE MEMBRANE

Carbamazepin (CBZ) – Saccarose (SAC) crystals from water/ethanol mixtures

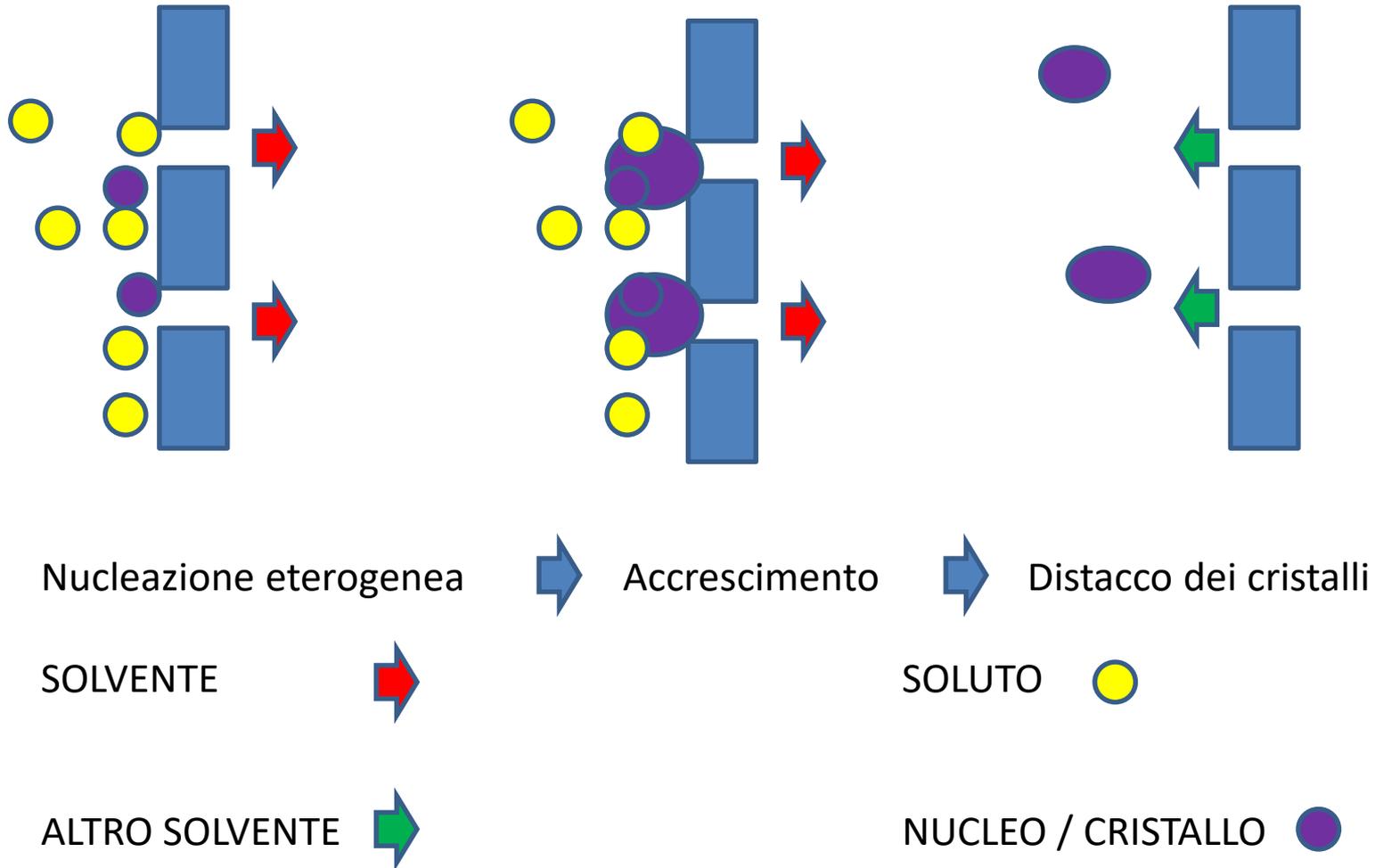


CRISTALIZZAZIONE MEDIANTE MEMBRANE



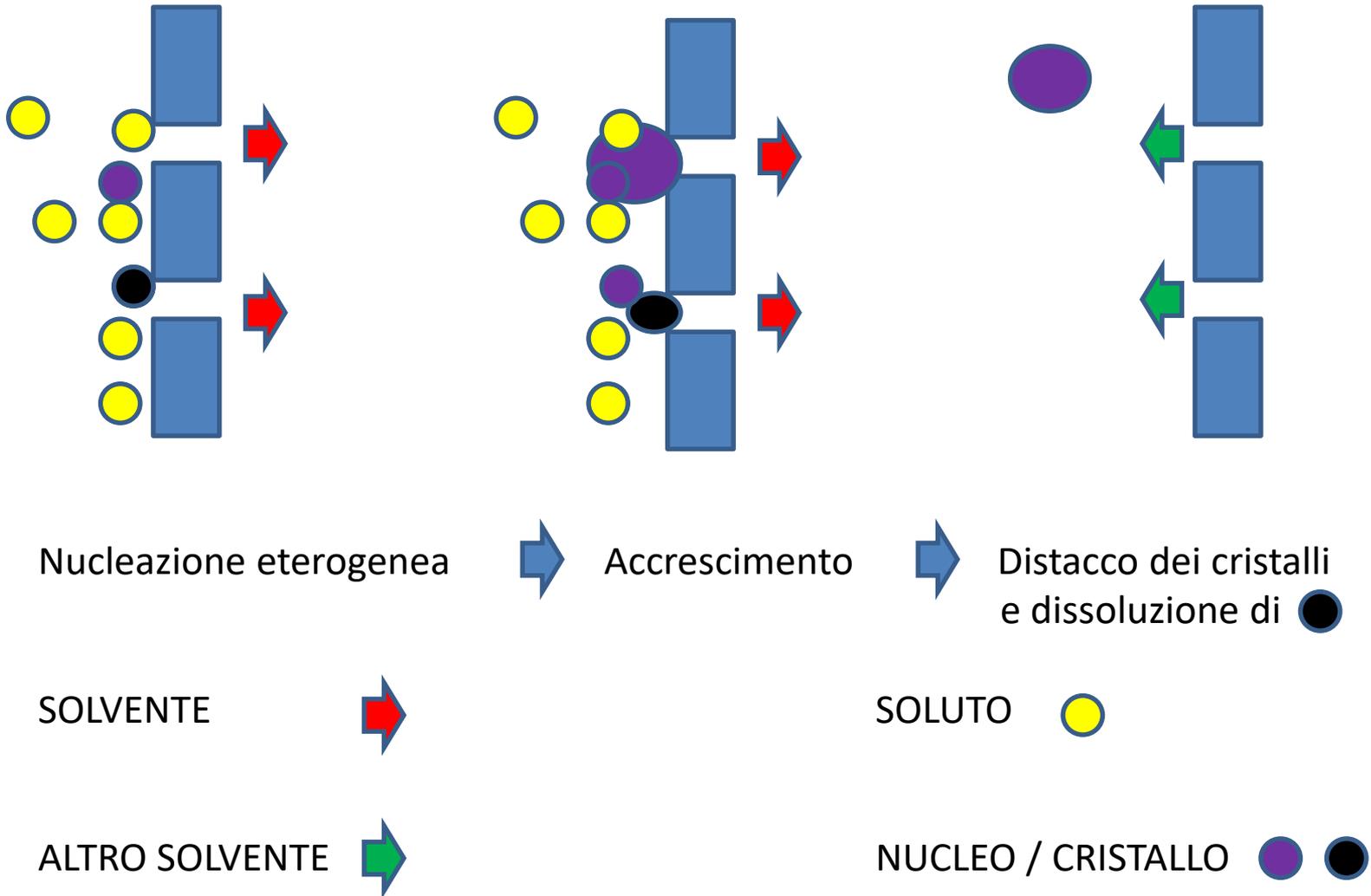
Membrane crystallizers (Eterogeneo)

Strategia a due solventi

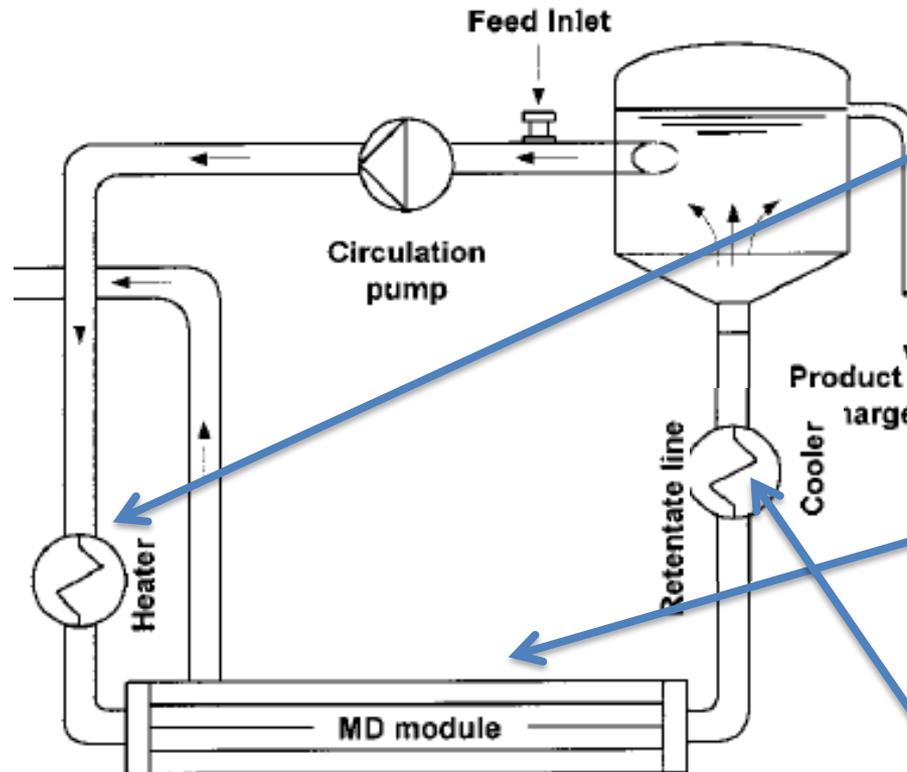


Membrane crystallizers (Eterogeneo)

Strategia a due solventi con selettività sul poliformismo



Membrane crystallizers (assistito)

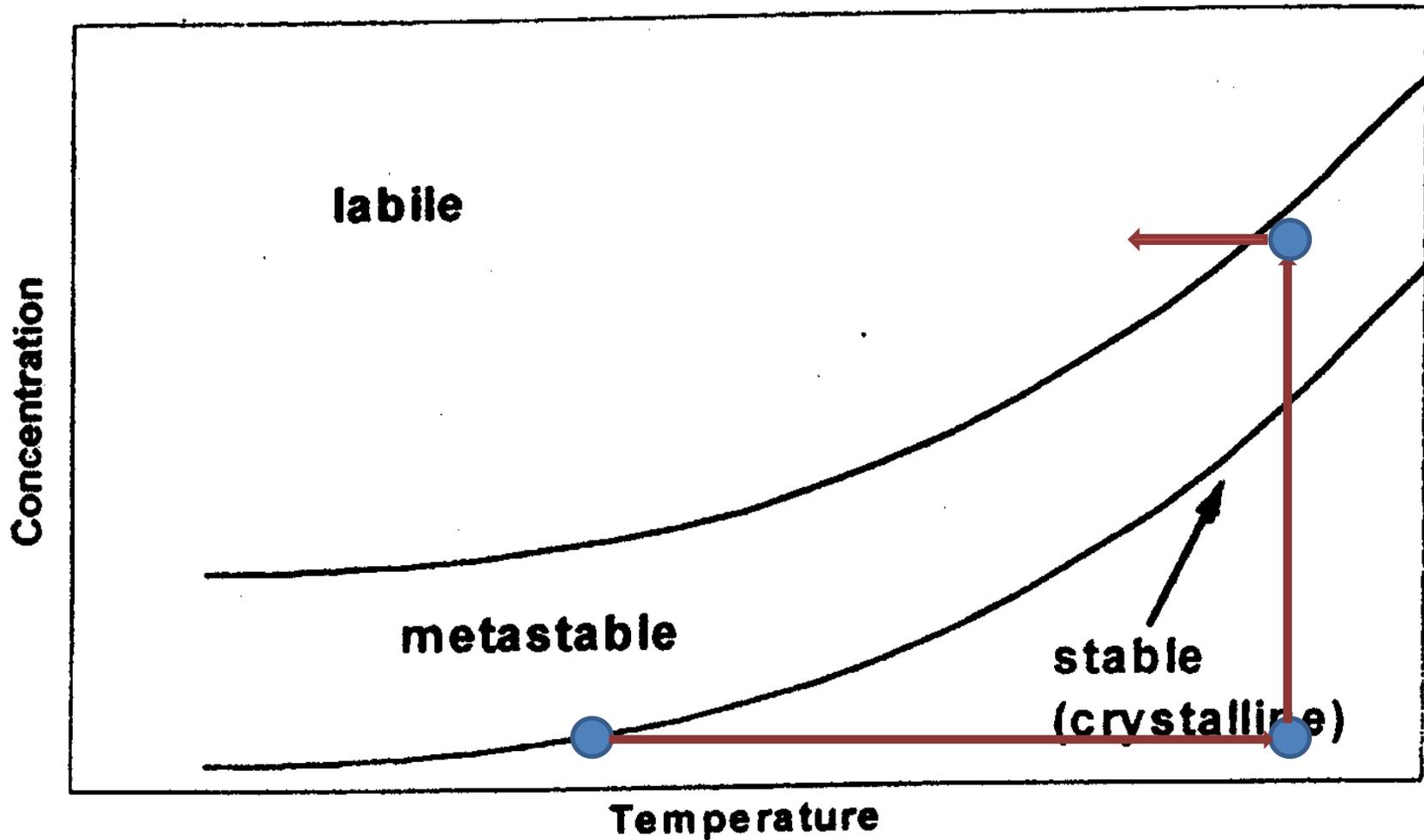


Scambiatore di calore assicura condizione sottosature.

La membrana rimuove il solvente fino al punto di nucleazione, che avverrà appena la corrente uscirà dal modulo a membrana.

La nucleazione e l'accrescimento viene promossa da T basse nel reattore.

Funzionamento



Membrane crystallizers (assistito)

Per la formazione di cristalli NaCl è stato trovato:

$$B_0 = 7.3 \cdot 10^{18} M^1 G^{2.08}$$

Confrontato con altri cristallizzatori, il processo MC è considerato nell'ambito della tecnica della «process intensification».

Table 3. Semiempirical Power Law Relations for Different Conventional Crystallizer Configurations (Impeller Speed N Generally Ranges from 10 to 30 rps)

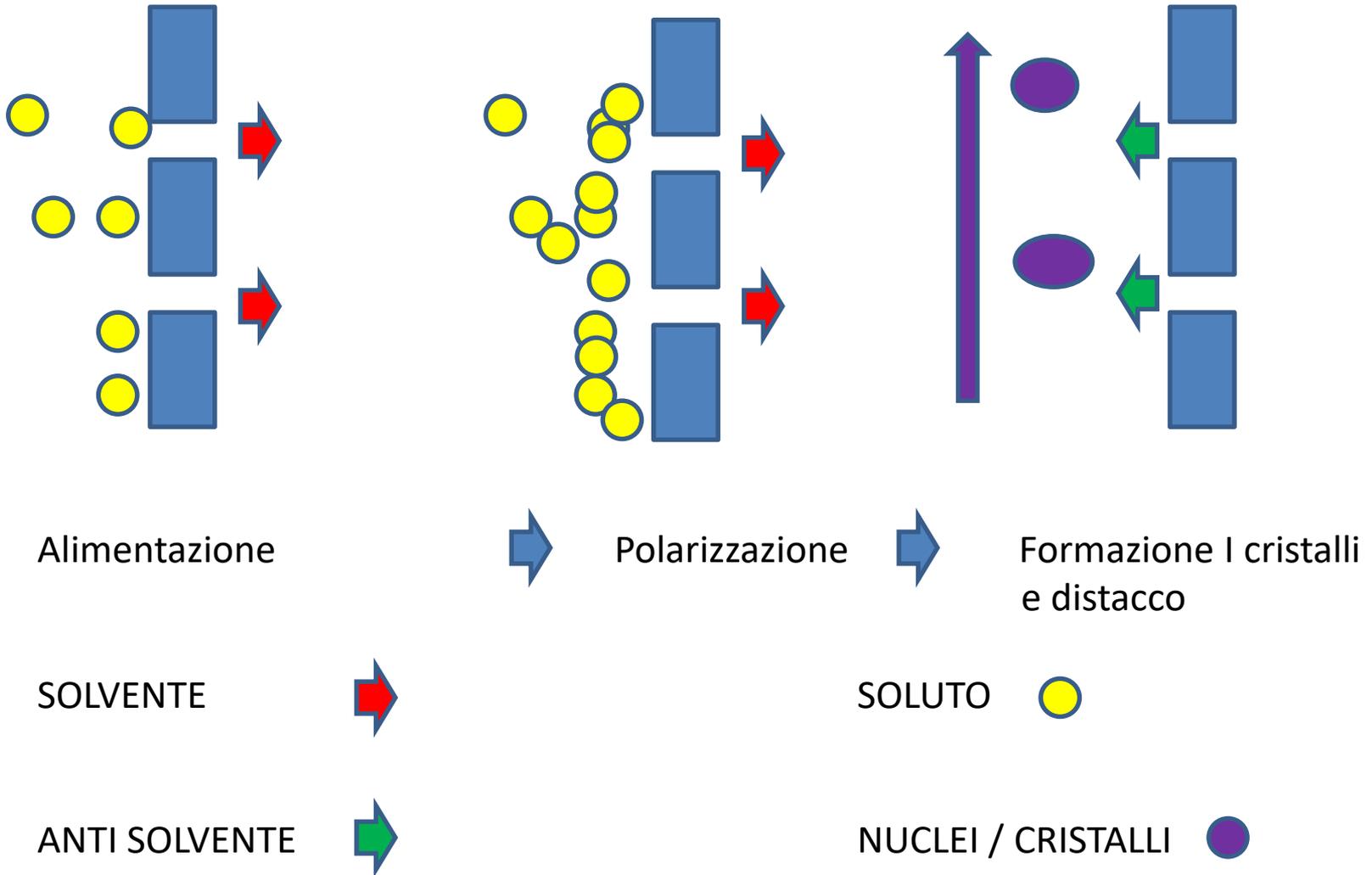
| crystallizer | volume (m ³) | correlation |
|---------------|--------------------------|--------------------------------------|
| MSMPR | 0.055 | $8 \times 10^{16} N^2 M G^2$ |
| MSMPR | 0.091 | $(3.5/11) \times 10^{16} N^2 M G^2$ |
| pilot unit | 1.33 | $(0.4/1.5) \times 10^{16} N^2 M G^2$ |
| pilot unit | 1.0–1.8 | $(0.5/1.5) \times 10^{16} N^2 M G^2$ |
| Weston Point | 280 | $2.5 \times 10^{16} N^2 M G^2$ |
| Swenson Evap. | 121 | $(10/20) \times 10^{16} N^2 M G^2$ |

Vantaggio: nessun fouling sulla membrana

Svantaggio: Le condizioni operative sono definite da design, limitata flessibilità di produzione per fase cristallina, abito cristallino e PSD/CSD.

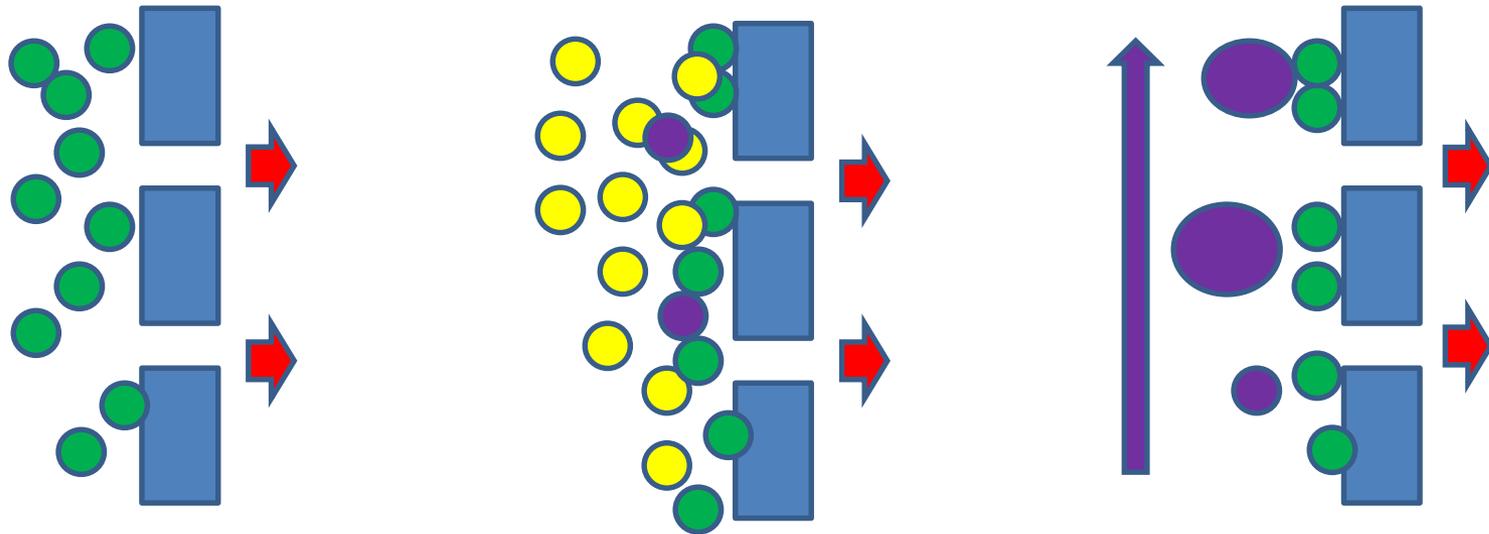
Membrane crystallizers

Strategia con antisolvente (BATCH)



Membrane crystallizers

Strategia con antisolvente (CONTINUO)



Polarizzazione del anti solvente → Polarizzazione del soluto → Formazione di cristalli

SOLVENTE →

SOLUTO ●

ANTI SOLVENTE ●

NUCLEI / CRISTALLI ●

CONCLUSIONI

I cristallizzatori a membrana generano supersaturazione mediante:

Nella cristallizzazione assistita a membrana il solvente è separato fino a quando, dopo raffreddamento, raggiunge una supersaturazione desiderata nel cristallizzatore;

Distillazione membrana o distillazione osmotica, dove il solvente passa la membrana in fase vapore, lasciando così i soluti asciutti sulla superficie della membrana stessa in forma solida;

Fibre cave impermeabili utilizzate come micro scambiatore di calore per la cristallizzazione per raffreddamento;

Antisolvente immesso nel flusso di alimentazione attraverso i pori della membrana;

Antisolvente dosato nella corrente di alimentazione e concentrato sulla membrane per differente selettività.