

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI NAPOLI "FEDERICO II"



SCUOLA POLITECNICA E DELLE SCIENZE DI BASE

CORSO DI LAUREA IN INGEGNERIA PER
L'AMBIENTE E IL TERRITORIO

TESI DI LAUREA TRIENNALE

TECNOLOGIE A MEMBRANA INNOVATIVE PER
LA DISSALAZIONE E IL RIUTILIZZO DELLE ACQUE

RELATORE

Ch.mo Prof. Amedeo Lancia

CANDIDATA

Santaniello Vittoria

Matr. N49/137

CORRELATORI

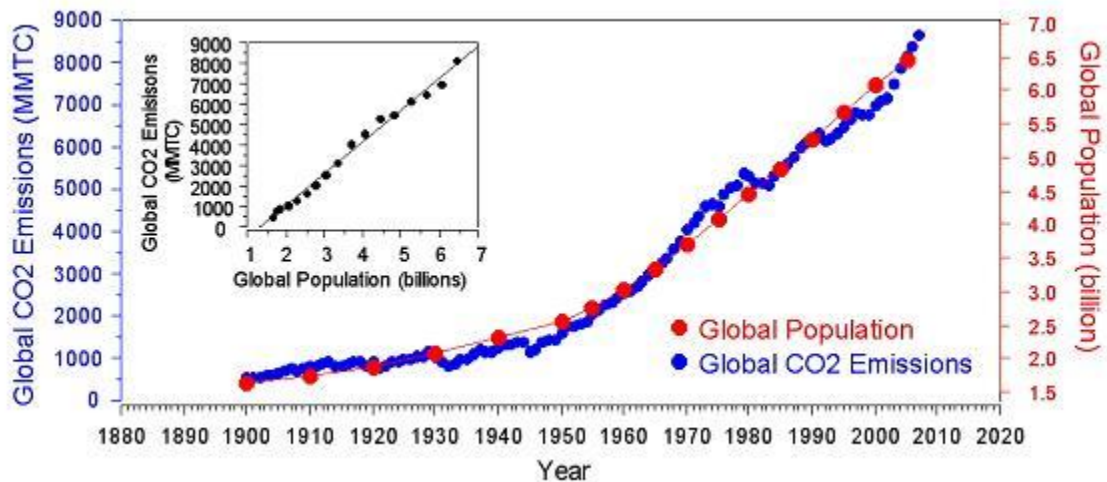
Dott. Marco Balsamo

Dott. Mauro Capocelli

ANNO ACCADEMICO 2014/2015

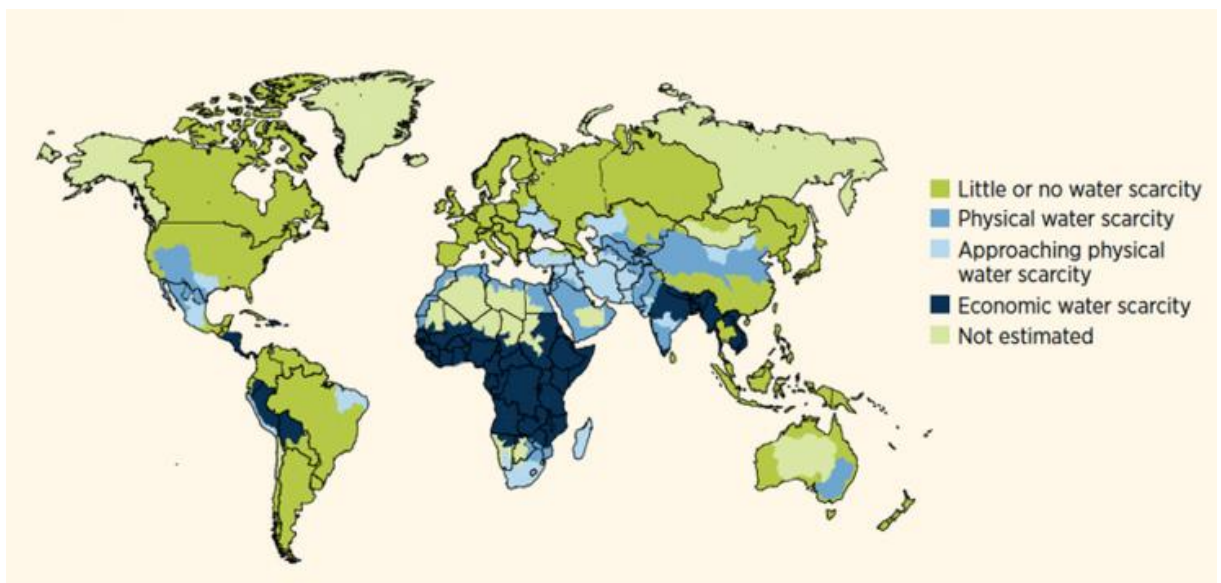
IL PROBLEMA DELL'APPROVVIGIONAMENTO IDRICO

- ❖ Aumento della popolazione mondiale ➡ Domanda crescente
- ❖ Industrializzazione ➡ Cambiamenti climatici



(World Climate Report (2012) <http://www.worldclimatereport.com/>)

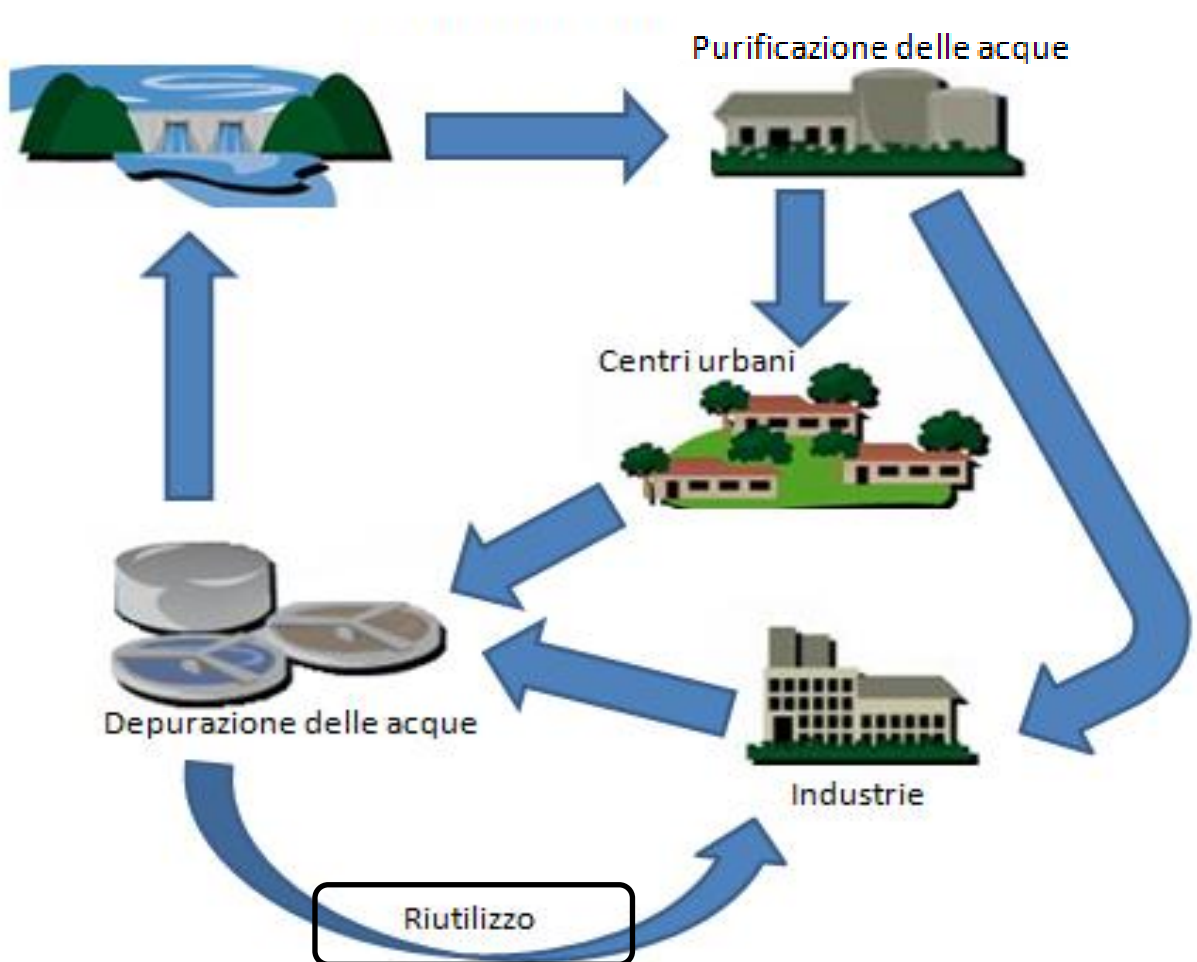
Drastica diminuzione a livello globale delle riserve di acqua dolce di facile potabilizzazione



(World Water Assessment Programme (2012)
<http://www.un.org/waterforlifedecade/scarcity.shtml>)

DISSALAZIONE E RIUTILIZZO ACQUE

- Prelievo da corpo idrico
- **Water treatment/desalination**
- Utilizzo in centri urbani o poli industriali
- **Wastewater treatment**
 - Scarico nel corpo idrico recettore
 - **Water reuse** ➡ **Zero Liquid Discharge**



SCOPO DEL LAVORO DI TESI

Questo lavoro di Tesi è focalizzato sull'analisi di:

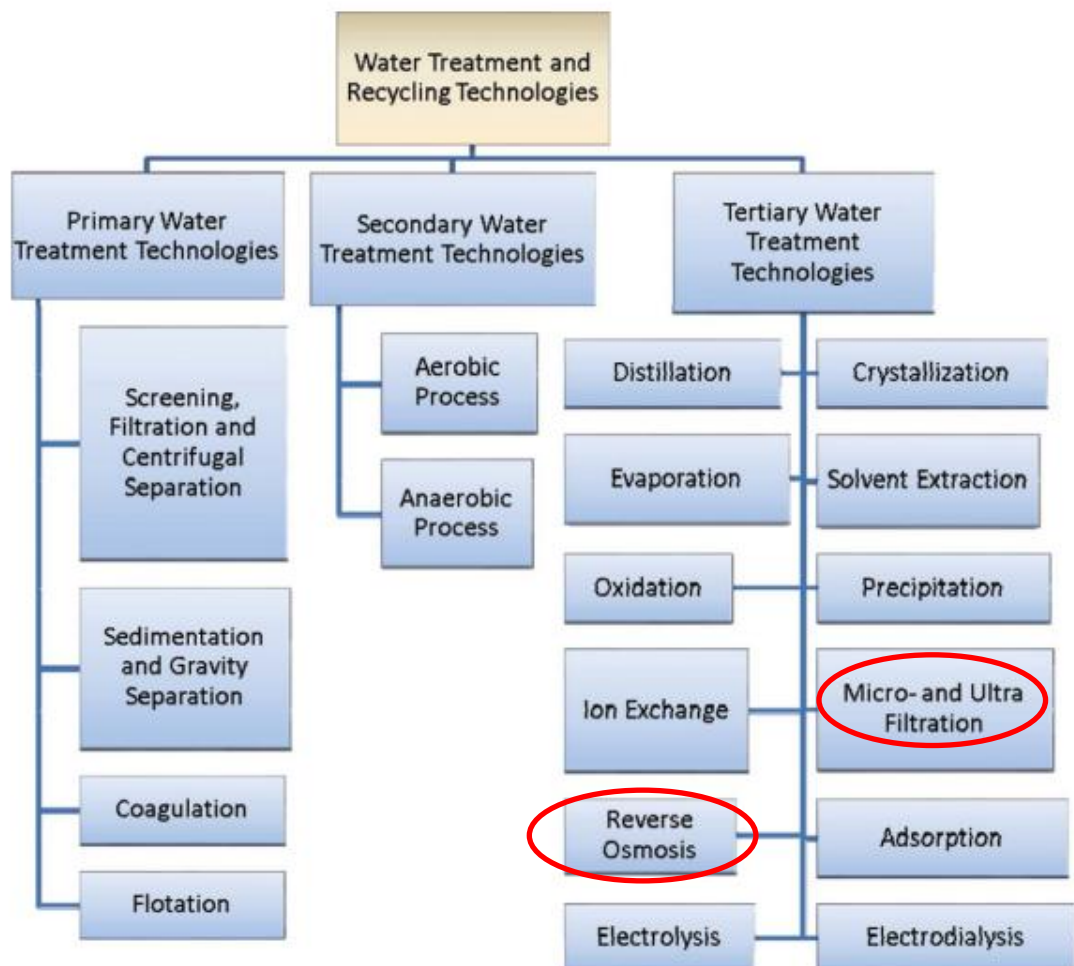
- ❖ tecniche di dissalazione/depurazione delle acque mediante membrane
- ❖ tecnologie a membrana innovative
- ❖ l'utilizzo delle membrane a nanotubi di carbonio (CNT)

TRATTAMENTI DI DEPURAZIONE DELLE ACQUE

In Italia si fa riferimento al D.Lgs. 152/2006 “Norme in materia ambientale”, il quale fissa i valori limite degli inquinanti che devono essere garantiti a valle di un impianto di trattamento delle acque.

I trattamenti depurativi sono finalizzati alla rimozione di:

- Solidi sospesi
- Oli ed emulsionanti
- Sostanze organiche e organismi patogeni
- Metalli pesanti



(Gupta et al., RSC Advances 2 (2012) 6380–6388)

DISSALAZIONE DELLE ACQUE MARINE

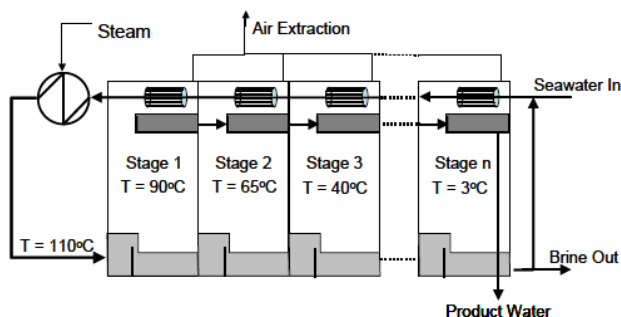


**Produzione annua
globale di acqua
mediante dissalazione:
38 miliardi di m³**

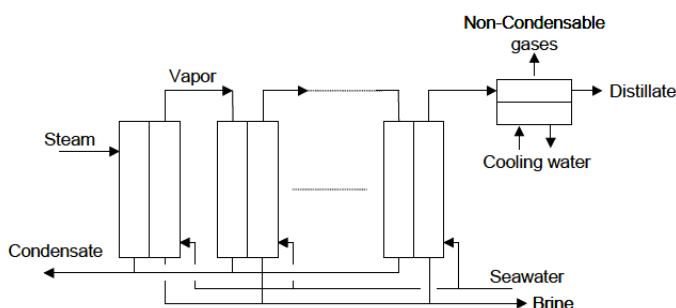
Processi termici



a stadi multipli (MSF)

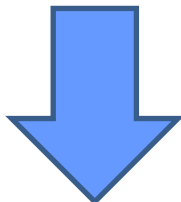


a multipli effetti (MED)



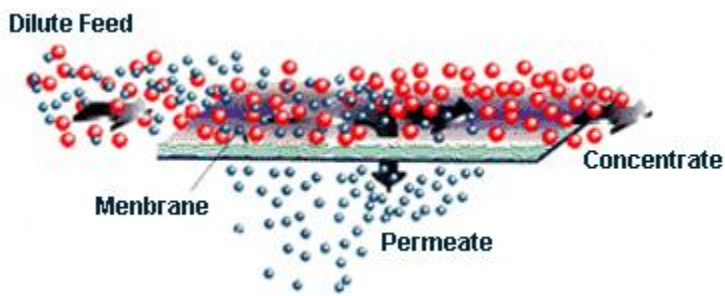
(UNESCO Organizzazione delle Nazioni Unite per l'Educazione, la Scienza e la Cultura (2008))

- ❖ Richiedono elevate portate di acqua di mare, anche pari a 10 volte quelle relative alla produzione finale di acqua dissalata.
- ❖ Necessitano di ingenti quantità di energia specifica per l'evaporazione dell'acqua.



Processi a membrana

LE MEMBRANE



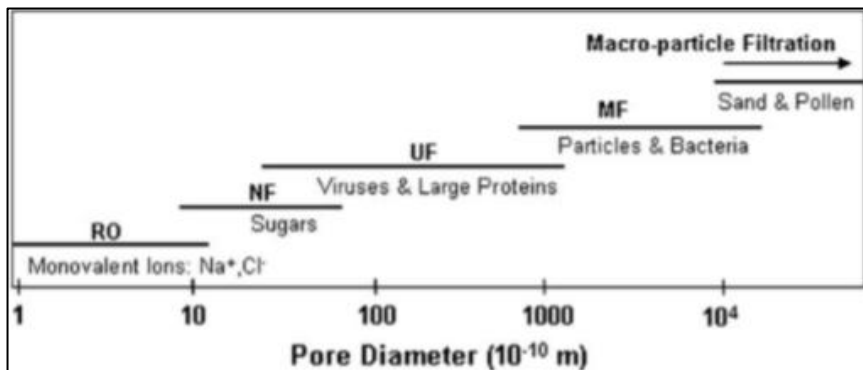
(<http://www.cleansep.com/crosflow-technologies.htm>)

✓ Comportano costi energetici specifici ($\text{€}/\text{m}^3$) minori rispetto ai processi termici

✓ Garantiscono elevata selettività dei contaminanti

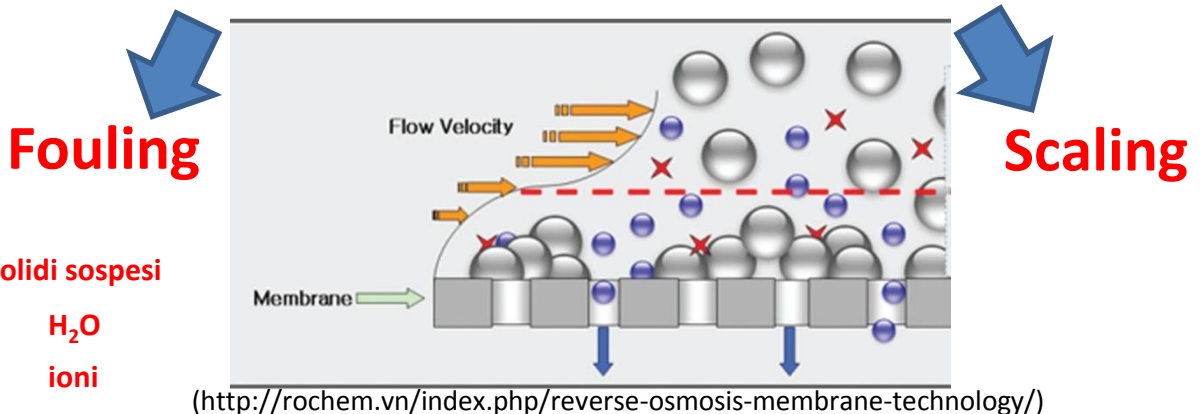
$$R = 1 - \frac{C_P}{C_F}$$

La reiezione, R , è funzione del tipo di materiale che costituisce la membrana, della sua struttura e del diametro dei pori:



(Perry's Chemical Engineers' Handbook(1997))

La riduzione del flusso transmembrana è dovuta all'occlusione dei pori della membrana



(<http://rochem.vn/index.php/reverse-osmosis-membrane-technology/>)

The Future of Seawater Desalination: Energy, Technology, and the Environment

Menachem Elimelech* and William A. Phillip†

In recent years, numerous large-scale seawater desalination plants have been built in water-stressed countries to augment available water resources, and construction of new desalination plants is expected to increase in the near future. Despite major advancements in desalination technologies, seawater desalination is still more energy intensive compared to conventional technologies for the treatment of fresh water. There are also concerns about the potential environmental impacts of large-scale seawater desalination plants. Here, we review the possible reductions in energy demand by state-of-the-art seawater desalination technologies, the potential role of advanced materials and innovative technologies in improving performance, and the sustainability of desalination as a technological solution to global water shortages.

5 AUGUST 2011 VOL 333 SCIENCE

Yale

(Elimelech, NWRI Clarke Prize Conference. California (November 2 2012))

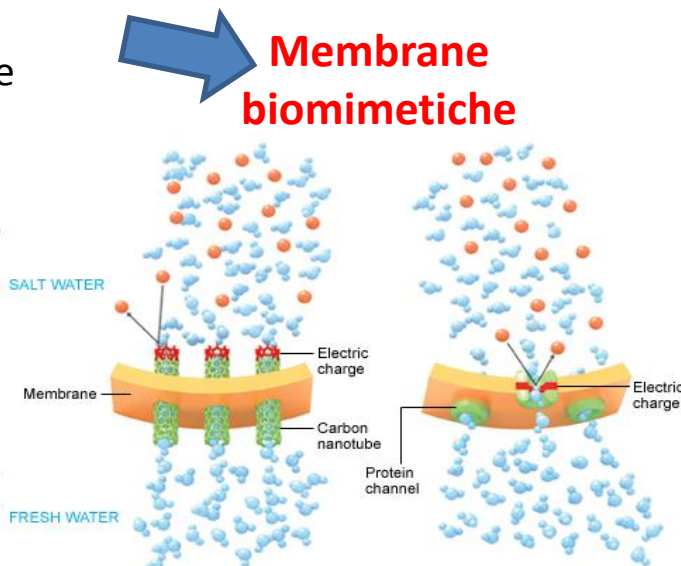
Gli **obiettivi** della comunità scientifica riguardano la ricerca di nuove membrane che permettano:

❖ Abbattimento dei costi energetici e di manutenzione delle membrane

❖ Aumento dell'efficienza di reiezione delle membrane

Membrane a nanotubi di carbonio

Membrane biomimetetiche

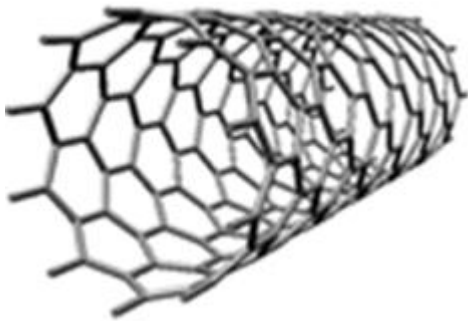


I NANOTUBI DI CARBONIO

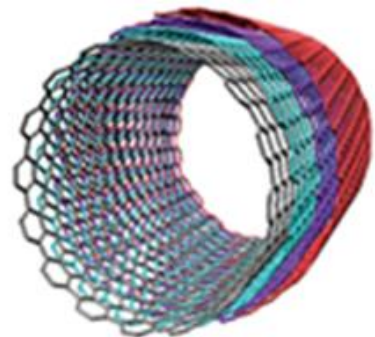
Il nanotubo di carbonio (CNT) corrisponde ad una struttura tubolare le cui pareti sono formate da un reticolo esagonale composto da atomi di carbonio, come piani di grafene arrotolati su loro stessi.

La **classificazione** dei CNT è basata sulla loro struttura, formata da uno o più strati coassiali di grafene:

Single walled carbon nanotube



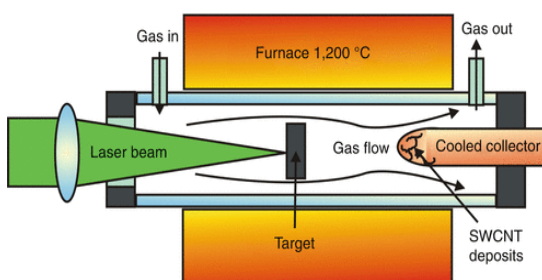
Multi walled carbon nanotube



(Cheran et al., *Advanced Synthetic Materials in Detection Science Chapter 1*, 1-25 (2014))

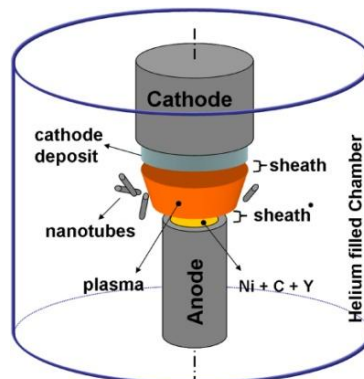
I metodi di sintesi

Ablazione laser della grafite



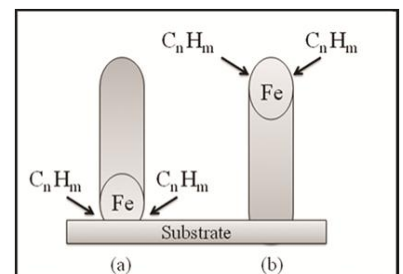
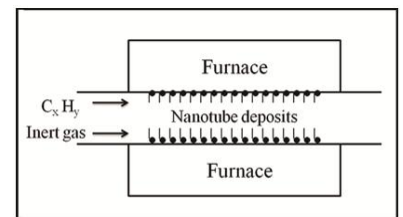
(Henley et al., *Encyclopedia of Nanotechnology* 2615-2621(2012))

Scarica ad arco



(Kundrapu et al., *Journal of Physics D: Applied Physics* 45 (2012))

Pirolisi degli idrocarburi



(Choudhary et al., (2011))

LE PROPRIETÀ DEI NANOTUBI DI CARBONIO

❖ Elevatissima **resistenza a trazione** e buona **flessibilità**

	Modulo di Young (GPa)	Resistenza a trazione (GPa)	Densità (g/cm ³)
MWNT	1200	~150	2.6
SWNT	1054	75	1.3
fascio di SWNT	563	~150	1.3
Grafite	350	2.5	2.6
Acciaio	208	0.4	7.8

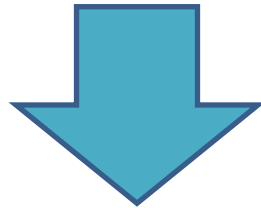
(Lu et al., Journal of High Speed Electronics and Systems 9 101-123 (1998))

❖ Elevata **densità** e buona **uniformità dei pori**

❖ **Superficie specifica** molto grande

❖ Possibilità di essere **funzionalizzati**, aumentandone la selettività

❖ Elevata **conducibilità termica**



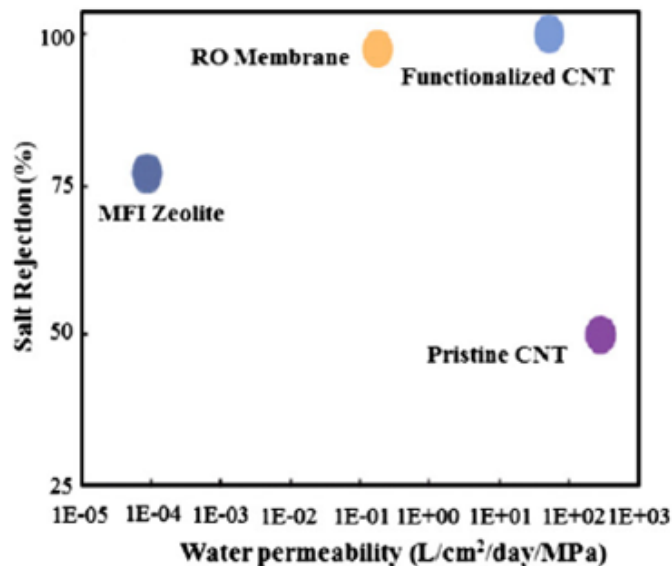
- Utilizzo in campo medico e dell'ingegneria biomedica
- Utilizzo nel campo elettrico ed elettronico
- Utilizzo nel campo dell'energia
- Utilizzo nel settore tessile
- Utilizzo per la salvaguardia ambientale
- Utilizzo nelle tecnologie di dissalazione a membrana

I CNT NELLE MEMBRANE

- ❖ Elevate percentuali di reiezione dovute dalle ridotte dimensioni dei pori
- ❖ Valori molto elevati della permeabilità rispetto alle membrane tradizionali

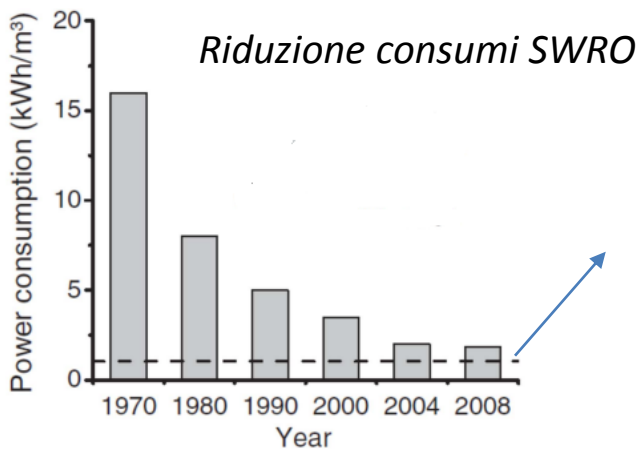
Pore diameters (nm)	Type of ions reject	Efficiency (%)
1.6	K ⁺ , Cl ⁻	40-60
0.8	Na ⁺⁺ , Cl ⁻	90
0.32	Na ⁺⁺ , Cl ⁻	100
0.49	Na ⁺⁺ , Cl ⁻	100
0.59	Na ⁺⁺ , Cl ⁻	95
0.75	Na ⁺⁺ , Cl ⁻	58
0.69	Na ⁺⁺ , Cl ⁻	84
0.96	Na ⁺⁺ , Cl ⁻	84
1.2	Na ⁺⁺ , Cl ⁻	83
1.5	Na ⁺⁺ , Cl ⁻	83
1.8	Na ⁺⁺ , Cl ⁻	82

(Das et al., Desalination 336 (2014) 97-109)



- ❖ Selettività incrementata dall'incorporazione di particolari gruppi funzionali, quali il gruppo carbossilato o amminico
- ❖ Capacità autopulenti della membrana (riduzione problemi di biofouling)

I CNT NELLE MEMBRANE



Limite termodinamico

$$E_{min} = 1 \text{ kWh/m}^3$$

(con efficienza di produzione di acqua potabile del 50% con salinità dell'alimentazione pari a 35000ppm)

(Elimelech 2012 NWRI Clarke Prize Conference. California, November 2 2012)

Qualsiasi miglioramento tecnologico nel settore della dissalazione va a scontrarsi con consumi energetici dell'osmosi inversa prossimi ai **limiti termodinamici**. Attualmente il minimo tecnologico è posizionabile sulla soglia dei 3 kWh/m³.

Le **membrane a nanotubi di carbonio** possono garantire una riduzione dei consumi energetici del processo grazie a permeabilità maggiori di 2/3 ordini di grandezza rispetto a quelle delle membrane convenzionali.

CONCLUSIONI

Le **membrane a nanotubi di carbonio** rappresentano una classe innovativa di membrane, in grado di garantire elevatissime efficienze di reiezione e al contempo di ridurre potenzialmente i costi energetici ed operativi del processo di purificazione.

Ciononostante si sottolinea che sono necessari studi più approfonditi per lo sviluppo di metodi di produzione dei nanotubi economicamente più competitivi, in maniera tale da favorirne la diffusione su scala industriale.