



FACOLTÀ DI AGRARIA, Università degli Studi della Tuscia, Viterbo

Dipartimento di Scienze e Tecnologie Agroalimentari

CORSO DI DOTTORATO DI RICERCA

Biotechnologie degli Alimenti - XX CICLO

TITOLO TESI DI DOTTORATO DI RICERCA

***STRATEGIA SPERIMENTALE PER LA PROGETTAZIONE
OTTIMALE DI UNITÀ DI ULTRAFILTRAZIONE PER IL
RECUPERO DI BIOPOLIMERI ALIMENTARI DA SOLUZIONI
MOLTO VISCOSE***

(AGR/15)

COORDINATORE:

Prof. Marco Esti

TUTOR:

Prof. Mauro Moresi

DOTTORANDO:

Dott. Ing. Ilio Sebastiani

- Indice -

- ABSTRACT -	I
- INTRODUZIONE -	1
<u>CAPITOLO 1</u>	
- PROCESSO DI ULTRAFILTRAZIONE -	7
1.1 CRONISTORIA DELLE TECNOLOGIE A MEMBRANA	8
1.2 GENERALITÀ SUI PROCESSI A MEMBRANA	13
1.3 PARAMETRI CARATTERISTICI.....	18
1.4 LE MEMBRANE.....	22
1.5 CONFIGURAZIONE DEI MODULI.....	23
1.6 MODELLI PER I PROCESSI A MEMBRANA	27
1.7 PRODUZIONE E CARATTERIZZAZIONE DELLE MEMBRANE DI UF	32
1.8 CONFIGURAZIONE DEL PROCESSO DI UF	40
1.9 COSTI	43
1.10 APPLICAZIONI DEL PROCESSO DI UF	45
<u>CAPITOLO 2</u>	
- MODELLI PER L'ULTRAFILTRAZIONE -	49
2.1 INTRODUZIONE.....	50
2.2 TEORIA DELLA FILTRAZIONE CONVENZIONALE.....	51
2.3 TEORIA DEL FILM - MODELLO DEL GEL DI POLARIZZAZIONE	54
2.4 TEORIA DEL FILM - MODELLO DELLO STRATO LIMITE.....	55
2.5 MODELLO DELLA PRESSIONE OSMOTICA	58
2.6 IL COEFFICIENTE DI TRASFERIMENTO DI MASSA	59
2.7 MODELLI SEMIEMPIRICI.....	60
2.8 APPROCCIO DEL NON EQUILIBRIO TERMODINAMICO	66
2.9 MODELLO EMPIRICO ADIMENSIONALE	72
2.10 MODELLI REOLOGICI.....	73
2.10.1 Premessa	73
2.10.2 Fluidi Newtoniani	73
2.10.3 Fluidi Non-newtoniani	75
2.10.3.1 Fluidi pseudoplastici.....	76
2.10.3.2 Derivazione dell'equazione di Rabinowitsch-Mooney.....	77

CAPITOLO 3

-CARATTERIZZAZIONE DEI BIOPOLIMERI DI RIFERIMENTO-	83
3.1 ALGINATI	84
3.1.1 Premessa	84
3.1.2 Composizione	87
3.1.3 Fonti	89
3.1.4 Processo di estrazione degli alginati	92
3.1.5 Massa molecolare	94
3.1.6 Disponibilità commerciale	97
3.1.7 Proprietà delle soluzioni acquose degli alginati	98
3.1.7.1 <i>Massa molecolare</i>	98
3.1.7.2 <i>Temperatura</i>	99
3.1.7.3 <i>Solventi solubili in acqua</i>	99
3.1.7.4 <i>Effetto del pH</i>	99
3.1.7.5 <i>Agenti chelanti</i>	99
3.1.7.6 <i>Sali monovalenti</i>	100
3.1.8 Proprietà del gel	100
3.1.9 Applicazioni	102
3.2 PECTINE	105
3.2.1 Premessa	105
3.2.2 Struttura	106
3.2.3 Fonti e Produzione	110
3.2.3.1 <i>Materie prime</i>	110
3.2.3.2 <i>Processo produttivo</i>	111
3.2.4 Disponibilità commerciali	113
3.2.4.1 <i>Definizioni e terminologia delle pectine commerciali</i>	113
3.2.4.2 <i>Purezza</i>	114
3.2.4.3 <i>Tossicologia</i>	115
3.2.4.4 <i>Stabilità della conservazione</i>	115
3.2.5 Proprietà delle soluzioni	115
3.2.5.1 <i>Solubilità</i>	115
3.2.5.2 <i>Reologia</i>	116
3.2.5.3 <i>Chimica delle soluzioni pectiche</i>	118
3.2.5.4 <i>Degradazione enzimatica</i>	119

3.2.6	Proprietà del gel	120
3.2.6.1	Preparazione di gel con pectine ad alto metossile	120
3.2.6.2	Preparazione di gel con pectine ad alto metossile	121
3.2.6.3	Fattori che influenzano il processo di gelificazione	122
3.2.6.4	Meccanismo di gelificazione	125
3.2.7	Applicazioni.....	127
3.2.7.1	Alimenti gelificati.....	127
3.2.7.2	Bevande.....	130

CAPITOLO 4

- MATERIALI E METODI -	133
4.1	MATERIE PRIME E SOLUZIONI MODELLO..... 134
4.2	IMPIANTO DA BANCO
4.2.1	Flussimetri digitali
4.2.2	Manometri digitali
4.2.3	Variatore di frequenza.....
4.2.3.1	Principio di funzionamento
4.2.4	Gestione remota della bilancia
4.3	PROCEDIMENTI OPERATIVI PER LA CARATTERIZZAZIONE DELLE SOLUZIONI.....
4.3.1	Determinazione della densità.....
4.3.2	Determinazione della viscosità intrinseca
4.3.3	Determinazione del comportamento reologico
4.3.3.1	Viscosimetri capillari.....
4.3.3.2	Viscosimetro a stress controllato.....
4.4	PROCEDURA OPERATIVA IMPIANTO DA BANCO
4.4.1	Determinazione della permeabilità idraulica della membrana
4.4.2	Studio del processo di concentrazione per UF a riciclo totale
4.4.3	Studio del processo di concentrazione per UF in batch.....
4.4.4	Lavaggio della membrana
4.5	METODO SPETTROFOTOMETRICO.....

CAPITOLO 5

- RISULTATI E DISCUSSIONE -	151
5.1 ALGINATO	152
5.1.1 Densità delle dispersioni acquose	152
5.1.2 Viscosità intrinseca	153
5.1.3 Determinazione del comportamento reologico	155
5.1.4 Processo di UF in modalità di ricircolo totale e modellizzazione	160
5.1.5 Test di validazione nell'impianto da laboratorio	168
5.1.6 Test di validazione nella scala di impianto pilota	170
5.2 PECTINA	173
5.2.1 Densità delle dispersioni acquose	173
5.1.2 Viscosità intrinseca	174
5.1.3 Determinazione del comportamento reologico	175
5.2.4 Processo di UF in modalità di ricircolo totale e modellizzazione	180
5.2.5 Test di validazione nell'impianto da laboratorio	186
5.3 DISCUSSIONE DEI RISULTATI	188
5.3.1 Confronto fra le correlazioni empiriche del flusso limite di permeazione	188
5.3.2 Procedimento operativo per lo studio dei processi di UF	191
5.3.3 Sporramento del modulo a membrana	192
5.3.4 Modello adimensionale dell'indice del film di polarizzazione	203
- CONCLUSIONI -	207
- BIBLIOGRAFIA -	211

- *ABSTRACT* -

Experimental Strategy for the Optimal Design of Ultrafiltration Units for the Recovery of Food Biopolymers from Highly-Viscous Solutions

Ilio SEBASTIANI (ilio_seb@yahoo.it)

Tutor: Prof. Mauro Moresi

This PhD thesis was directed to identify a comprehensive mathematical model of the ultrafiltration (UF) recovery of a couple of target food biopolymers (*i.e.* sodium alginate and pectin) from highly-viscous model solutions using a laboratory-scale plant, appropriately assembled and equipped with a ceramic UF tubular module. As the concentration of both solutes in the retentate (C_{BR}) increased up to 7-10 kg m⁻³, the limiting permeation flux ($J_{P_{\infty}}$) decreased to values of 25-40 dm³ m⁻² h⁻¹, that were quite independent of the feed superficial velocity (v_s). It was proved that the change in slope of the plot $J_{P_{\infty}}$ -vs.-log(C_{BR}) was due to the transition from turbulent to laminar flow regime. By resorting to two dimensionless empirical regressions among the modified Sherwood, Reynolds and Schmidt numbers, valid in the laminar or turbulent flow regime, it was possible to achieve quite a satisfactory simulation of a few independent validation tests performed in the batch mode in the laboratory-scale plant, as well as to reconstruct the $J_{P_{\infty}}$ values observed by other authors using commercial ceramic or polyethersulphone tubular modules. Thus, use of such empirical regressions might be recommended as design tools for further scaling-up exercises of these UF processes, whereas the experimental strategy here set up may be used to assess the basic parameters for designing or optimising UF units.

Strategia sperimentale per la progettazione ottimale di unità di ultrafiltrazione per il recupero di biopolimeri di interesse alimentare da soluzioni molto viscosi

Questa tesi di dottorato ha riguardato l'identificazione di un appropriato modello matematico del processo di recupero per ultrafiltrazione (UF) di due biopolimeri di interesse alimentare (alginato di sodio e pectina) da soluzioni acquose molto viscosi in un impianto da banco, appositamente allestito e provvisto di un modulo tubolare ceramico. All'aumentare della concentrazione di entrambi i soluti nel retentato (C_{BR}) a 7-10 kg m⁻³, il flusso di permeazione limite ($J_{P_{\infty}}$) si riduceva a valori di 25-40 dm³ m⁻² h⁻¹, indipendenti dalla velocità superficiale nel modulo (v_s). Si è verificato che la variazione di pendenza nel diagramma $J_{P_{\infty}}$ -log(C_{BR}) corrispondeva alla transizione fra regime di moto turbolento e laminare. Ricorrendo a due regressioni empiriche adimensionali fra i numeri modificati di Sherwood, Reynolds e Schmidt, valide nei regimi di flusso anzidetti, è stato possibile sia simulare abbastanza bene alcuni test di validazione condotti in modalità batch nell'impianto da laboratorio, sia ricostruire i valori di $J_{P_{\infty}}$ rilevati da altri ricercatori usando moduli commerciali tubolari ceramici od in polietersulfone. Queste regressioni empiriche potrebbero essere utilizzate come equazioni di progetto per ulteriori esercizi di scaling-up dei processi di UF esaminati, mentre la strategia sperimentale qui delineata permetterebbe di determinare facilmente i parametri basilari per progettare od ottimizzare unità di UF.

Key words: Flow regime, modelling; permeation flux, pectin; rejection coefficient; rheology, sodium alginate; ultrafiltration.

1. Introduction

This PhD thesis was directed to:

- A1) determine the main physical properties (*i.e.*, density, intrinsic viscosity and rheological behaviour) of the solutions undergoing UF processing as functions of the solute concentration (c_B);
- A2) establish an experimental procedure to characterise the performance of the UF recovery of two food biopolymers from aqueous solutions in terms of permeation flux (J_P) vs. c_B , transmembrane pressure difference (ΔP) and feed superficial velocity (v_s) under constant process temperature (T) using a bench-top plant, appropriately assembled and equipped with a ceramic mono-tubular UF module;
- A3) define the most appropriate model of the UF process and assess what engineering parameters are needed to design or optimise industrial-scale UF units.

Table 1 Main applications of UF membrane processes in the food sector (Moresi and Lo Presti, 2003).

Application	Example	Membrane module characteristics				
		Type	Material	Cut-off (kDa)	J_P ($\text{dm}^3 \text{m}^{-2} \text{h}^{-1}$)	r_a (%)
Fractionation	Milk or whey (protein from lactose and minerals)	PF, SW, T	C, PS, PES	10-100	5-100	70-97
	Oil fractions from oil-in-water emulsions	SW	TFC	8	10-13	70-90
Clarification	Alcoholic juices and beverages	HF, SW, T	PAN, PS, PES	10-100	5-100	70-97
	Removal of colloids, pigments	HF, T	PAN, PES	10-50	5-50	70-83
Concentration	Albumin and proteins	PF, SW, T	C, PS, PES	10-100	5-30	70-83
	Polysaccharides (carrageenan, xanthan)	HF	PS	500	5-10	-

C: Ceramic; HF: Hollow-Fibre; PS: Polysulfone; PES: Polyethersulfone; PAN: Polyacrylonitrile; PF: Plate-and-Frame; SW: Spiral-Wound; T: Tubular; TFC: Thin Film Composite.

2. Ultrafiltration Applications

Ultrafiltration (UF) is a pressure-driven membrane process used for purifying, concentrating and fractionating macromolecules (*i.e.*, proteins or polysaccharides) or fine colloidal suspensions (*e.g.* solutes with molecular masses of 0.3-500 kDa).

Among the food and beverage industries, dairy applications probably account for the largest share of UF membrane applications (Moresi and Lo Presti, 2003). The fermentation industry is also interested to recover enzymes or polysaccharides by UF (Cheryan, 1998; Daufin *et al.*, 1998; Nielsen, 2000). Table 1 summarises the main industrial UF applications in the food and beverage sector together with specific membrane type and configuration, range of solvent permeation flux (J_P) and solute apparent rejection (r_a).

3. Mathematical Modelling

Formation of a polarised layer onto the membrane surface, as well blocking of membrane surface pores or fouling of support materials, results in a more or less pronounced permeation flux decay, that is difficult to assess precisely at the design stage. To overcome such uncertainties, as well as lack of reliable design equations, long-term laboratory- and pilot-scale experiments are therefore needed to determine the effects of the main operating parameters (*i.e.* membrane constitution, porosity and configuration; feed superficial velocity, v_s , input pressure, density, pH and temperature) on membrane process performance. Thus, this PhD thesis was directed to select which mathematical model allows the best reconstruction of UF membrane process performances.

The permeation flux (J_P) decline observed throughout the UF of highly viscous solutions is mainly attributed to changes in viscosity and diffusivity in the boundary layer and formation of a polarization layer onto the membrane surface, since the contribution of a high osmotic pressure at the membrane surface that decreases the effective transmembrane pressure difference (ΔP) seems of minor importance with respect to that of internal and external fouling of the membrane. More specifically, J_P is generally controlled by pressure or mass transfer below or above a critical value of ΔP , respectively. In the first region, J_P is independent of the feed superficial velocity (v_s), whereas in the second one J_P tends to an asymptotic value called *limiting permeation flux* ($J_{P\infty}$), that increases as v_s and/or process temperature (T) is increased or feed solute concentration (C_B) is decreased.

A modelling of such phenomena can be obtained by resorting to the conventional filtration (or generalized Darcy law) or film theory (Cheryan, 1998):

$$J_P = \Delta P / [\eta_P (R_m + R_f + R_p)] \quad (1)$$

$$J_{P\infty} = k \ln [(C_{Bm} - C_{Bp}) / (C_{BR} - C_{Bp})] \quad (2)$$

where all symbols are listed in the Nomenclature section.

Whereas Eq. (1) is capable of describing the effect of ΔP on J_P in both pressure- and mass-transfer controlled regions, Eq. (2) is able to predict $J_{P\infty}$ only.

In accordance with the film theory model, UF trials performed at $v_s = \text{const}$ are commonly used to establish an empiric relationship between k and v_s on two basic hypotheses. The first one is that k is implicitly independent of the flow conditions at $v_s = \text{const}$, while the second one implies that all $[J_{P\infty} - \log(C_{BR})]$ data converge to one point on the concentration scale, which represents the so called *gel concentration* (C_{Bm}). Both hypotheses should hold true regardless of the flow regime in the membrane module. However, the type of flow may change from turbulent to laminar as C_{BR} is increased, while C_{Bm} may vary depending on the experimental C_{BR} range examined. Moreover, as C_{BR} approached or advanced C_{Bm} , $J_{P\infty}$ was found to tend to a value definitively different from zero, which remained practically constant or increased up to a maximum value before ultimately decreasing as C_{BR} was further increased, as in the case of pectin or xanthan concentration in a tubular or flat-sheet module under laminar flow, respectively (Pritchard *et al.*, 1995).

By resorting to the resistance model and assuming that R_p is a linear function of ΔP via a proportionality coefficient Φ , called *resistance index* (Masciola *et al.*, 2001), a series of linear relationships between $[\Delta P / (\eta_P J_P)]$ and ΔP may be observed for any series of UF trials carried out at prefixed C_{BR} and v_s values. Once the corresponding intercepts ($=R_m + R_f$) and slopes ($=\Phi$) are related to the operating conditions, it is in principle possible to assess whether the total resistance to solvent flow is controlled by R_p or R_f .

For these reasons, both models are used to design or optimise UF units (Cheryan, 1998).

4. Experimental Procedure

In this PhD thesis the following seven-step experimental procedure was set up: i) determine the main physical properties (*i.e.*, density, intrinsic viscosity and rheological behaviour) of the solutions undergoing UF processing; ii) perform a water permeation test to measure the intrinsic membrane resistance (R_m) in a laboratory-scale membrane plant; iii) measure the permeation flux (J_P) and apparent retention coefficient (r_a) *versus* ΔP under different C_B , v_s and T values in the total recycle mode; iv) perform another water permeation test to measure the increase in the membrane total resistance to flow; v) assess the main engineering parameters describing the UF process under study; vi)

perform a series of UF recovery processes in the batch mode under selected values of ΔP , v_s , or T , as validation tests in the laboratory-scale plant; vii) scale-up the UF process in pilot-scale plants equipped with commercial UF membrane modules to validate prior modelling.

5. Materials and Methods

Commercial samples of sodium alginate (SA) $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6\text{Na}]_n$ type LF 10/60 L from *Lessonia nigrescens*, characterised by 60% of mannuronic residues and kindly provided by Claudio Savini & Figli S.r.l. (Milan, I), or citrus pectin (CP) (*Sigma*, EC n° 232-553-0, batch n° 900-69-5), characterised by a galacturonic acid content of 93.5% with a degree of methyl esterification (DE) of 63-66% and a methoxy content of 9.4%, were dissolved in 0.1 kmol m^{-3} NaCl. The density (ρ_B) at 25°C and kinematic viscosity (ν) at 25 and 50°C of several SA or CP solutions (0-25 kg m^{-3}) in 0.1 kmol m^{-3} NaCl were determined using volumetric flasks and #50 capillary Cannon-Fenske viscometers (ASTM, 1964), respectively. The rheological behaviour of several SA or CP solutions (0-56 kg m^{-3}) in 0.1 kmol m^{-3} NaCl at 50°C was studied by using a dynamic stress rheometer type RS200 (*Rheometric Scientific Inc.*, Piscataway, NJ, USA) equipped with plate and cone sensors with smooth surfaces (type LS-PELT-IC40.04), and cone diameter and angle of 40 mm and 0.0405 rad, respectively. After a 2-min delay, the dynamic stress sweep tests were performed by applying a shear stress increasing exponentially with time from 0.02 to 70 Pa.

A typical temperature- and pressure-controlled bench-top UF plant was assembled and used. It was equipped with a tubular, 20 kDa NMWCO α -alumina UF membrane module, provided by US Filter (Warrendale, PA, USA), with 6-mm inside diameter (d), 500-mm length, and 94.2- cm^2 effective membrane surface area. The stainless steel centrifugal pump (type HMS, *Lowara*, Montecchio Maggiore, Italy) was piloted using a 0.75 kW electric motor via a frequency inverter Commander SK (Control Techniques, Powys, UK) so as to vary ΔP under constant v_s . The process temperature was monitored and automatically controlled by an on-off temperature-controller. A digital flowmeter transducer (TF) was used to measure the retentate flow rate (0.2-0.9 $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$).

A series of total recycle runs was carried out under different c_B , v_s and ΔP values in the ranges of 2.5-25 kg m^{-3} , 4-10 m s^{-1} and 0.1-4.5 bar, respectively, and $T=50.0\pm0.5^\circ\text{C}$. By using a technical-grade scale (B), type Europe 4000 AR (*Gibertini, Elettronica Srl*, Novate, Milan, I), interfaced to a personal computer (PC) via a RS-232 serial port, it was possible to estimate the permeation flux (J_P). A few validation tests were carried out in the batch mode at $v_s=5$ or 6 m s^{-1} , $\Delta P\approx 3$ bar, $T=50\pm0.5^\circ\text{C}$.

The SA or CP concentration in both permeate (c_{BP}) and retentate (c_{BR}) samples was spectrophotometrically determined at 210 or 285 nm by using 1-cm quartz cuvettes, respectively.

Figure 1. Plot of the mean consistency coefficient (K : $\square$) and flow behaviour index (n : $\blacksquare$) versus sodium alginate (a) or pectin (b) concentration (c_B) in 0.1 kmol m^{-3} NaCl at 50°C .

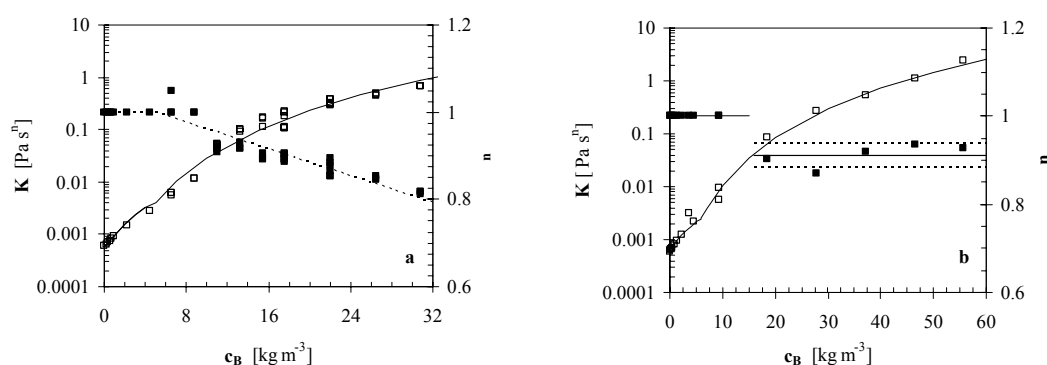


Figure 2. Recovery of sodium alginate by UF in the total recycle mode at $c_{BR}=5 \text{ kg m}^{-3}$, $v_s=6 \text{ ms}^{-1}$, and $T=50^\circ\text{C}$: effect of the mode of increasing (mode 1) or decreasing (mode 2) transmembrane pressure difference (ΔP) on permeation flux (J_P).

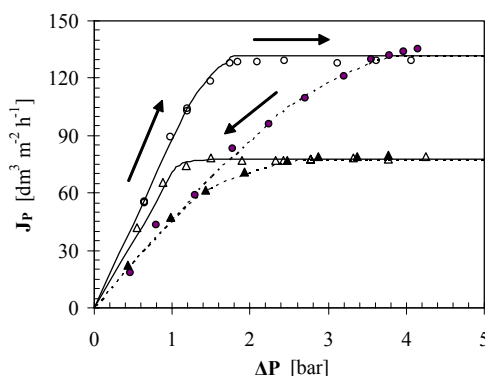
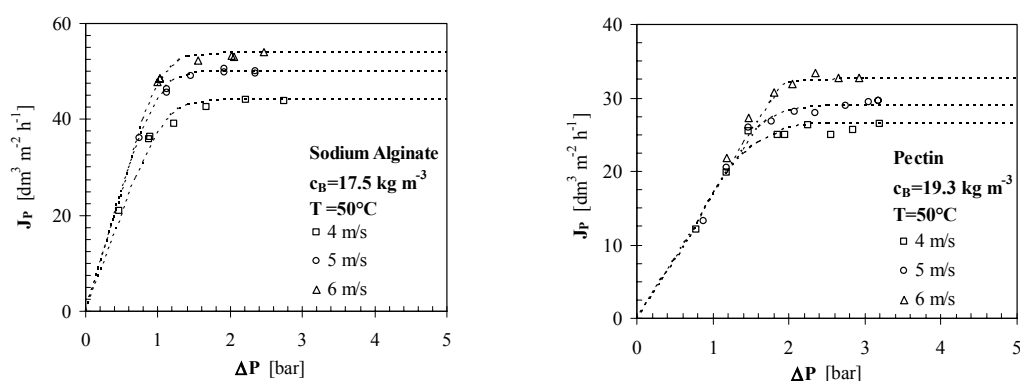


Figure 3. Recovery of sodium alginate or citrus pectin by UF in the total recycle mode: effect of transmembrane pressure difference (ΔP) on permeation flux (J_P) as a function of feed superficial velocity (v_s) under constant c_{BR} and T .



6. Results and discussion

6.1 Determination of the main physical properties

The density of the aqueous solutions tested was correlated to c_B as follows:

$$\rho = \rho_S + c_B (1 - \rho_S / \rho_B) \quad (3)$$

where ρ_S ($=1001.2 \text{ kg m}^{-3}$) and ρ_B ($=2478$ or 1766 kg m^{-3}) are the densities of pure solvent ($0.1 \text{ kmol NaCl m}^{-3}$) and SA or CP, respectively, each ρ_B value being estimated by fitting the experimental relative density ($\rho_r = \rho / \rho_S$) against c_B by means of the least squares method ($r^2 \sim 0.998$).

The intrinsic viscosity of both solutes at 25°C ($[\eta]_{SA} = 0.566 \pm 0.002 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$; $[\eta]_{CP} = 0.369 \pm 0.003 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$) was determined by the double Huggins and Kraemer extrapolation (Launey *et al.*, 1986) and used to estimate the number-average molecular mass of SA (69.8 kDa) (Clementi *et al.*, 1998), and CP (108.3 kDa) (Garnier *et al.*, 1993).

The rheological behaviour of both solute dispersions was of the pseudoplastic type. Fig. 1 shows the effect of c_B on the estimated values of the consistency coefficient (K) and flow behaviour index (n) at 50°C for SA and CP dispersions.

6.2 UF recovery process in the total recycle mode

Before assessing the effect of ΔP on J_P , the membrane module was thoroughly cleaned and, for any trial, ΔP was step by step increased from 0.5-0.7 bar to 4.1-4.5 bar (mode 1), and after that decreased back to about 0.5 bar (mode 2). As an example, Fig. 2 shows that J_P increased linearly with ΔP in accordance with Eq. (1) up to $\Delta P \approx 2$ bar; afterwards it remained almost constant as ΔP was further increased to 4.1 bar. In the mode 2, probably because the concentration polarisation layer had consolidated itself, J_P did not turn back, thus giving rise to the so called *hysteresis effect* (Altmann and Ripperger, 1997). Hence, the mode 1 was used to determine the experimental J_P -vs.- ΔP curves and assess quickly the limiting permeation flux ($J_{P\infty}$).

Fig. 3 shows the typical effect of ΔP on J_P for a SA or CP dispersion under constant c_{BR} , as well as the pressure- and mass transfer-controlled regions.

In Fig. 4 $J_{P\infty}$ was plotted against $\log(c_{BR})$, this confirming the change in slope especially for $c_{BR} > 10 \text{ kg m}^{-3}$. By plotting $J_{P\infty}$ versus the modified Reynolds number $\{Re' = 8^{1-n} [4n/(3n+1)]^n \rho d^n (v_S)^{n-2}/K\}$ (Cheryan, 1998), it was possible to prove that such a change in slope was due to the transition from turbulent to laminar regime as a result of the effective viscosity increase (Fig. 5).

To circumvent the difficulty of determining accurately c_{Bm} , and reconcile all data into the classic relationships between Sh, Re' , and modified Schmidt number $\{Sc' = [(6n+2)/n]^n K (d)^{1-n} (v_S)^{n-1} / (8 \rho D_B)\}$, it was assumed to estimate a modified Sherwood number (Sh') by confounding k with $J_{P\infty}$ in virtue of Eq. (2). Thus, the least squares fitting yielded the following two empirical relationships:

$$Sh' = J_{P\infty} d / D_B = \begin{cases} 0.285 (Re')^{0.48} (Sc')^{1/3} & \text{for } Re' < 2380 \\ 0.005 (Re') (Sc')^{1/3} & \text{for } Re' > 2380 \end{cases} \quad (4)$$

which allowed the limiting permeation flux observed in the total recycle mode to be reconstructed with an average percentage error of 20% (see the broken lines in Fig. 5). It is worth noting that the exponents of Re' agree quite well with those assessed in the laminar (0.5) and turbulent (0.91) flow regimes by Harriott and Hamilton (1965).

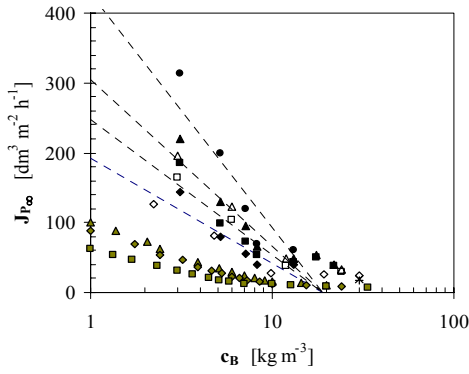


Figure 4. Recovery of SA (closed symbols) or CP (open or green symbols) by UF in the total recycle mode at 50°C: effect of solute concentration in the retentate (c_B) on the limiting permeation flux ($J_{P\infty}$) at different feed superficial velocities (■, 1.3 m/s; ◆, 2.0 m/s; ▲, 2.7 m/s; ○, 1.6 m/s; ×, 2.85 m/s; ◆, ◇, 4 m/s; ■, □, 5 m/s; ▲, △, 6 m/s; ●, 8 m/s). The closed and open symbols refer to the data collected here at 50°C, while the green ones to those observed at 45°C by Pritchard et al. (1995).

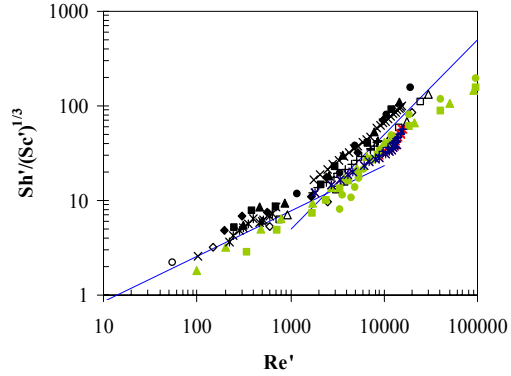


Figure 5. SA (closed or black symbols) or CP (open, green or blue symbols) recovery by UF in the total recycle or batch (*, ×, +, *, +) mode: $[Sh'/(Sc')^{0.333}]$ against Re' . Other symbols as in Fig. 4. The broken lines were plotted using Eq.s (4) and (5).

As concerning the apparent rejection coefficient ($r_a = 1 - c_{BP}/c_{BR}$) observed in the total recycle mode, it was roughly regarded as practically independent of $J_{P\infty}$ and equal to 0.87 ± 0.04 or 0.85 ± 0.02 for SA or CP, this being further confirmed by the validation tests carried out in the batch mode.

By resorting to the generalised Darcy model and expressing the polarisation layer resistance as ΔP times a resistance index Φ , another empiric relationship between a modified polarisation resistance index $[\Phi' = \Phi \eta_{Re^2}/(d \rho_R)]$ and Re' was established, that, similarly to Eq.s (4) and (5), corroborated the change in Φ' for $Re' > 2,100$, as shown in Fig. 6. Thus, both Eq.s (1) and (2) appears to be useful to assist food engineers in designing or optimising UF units.

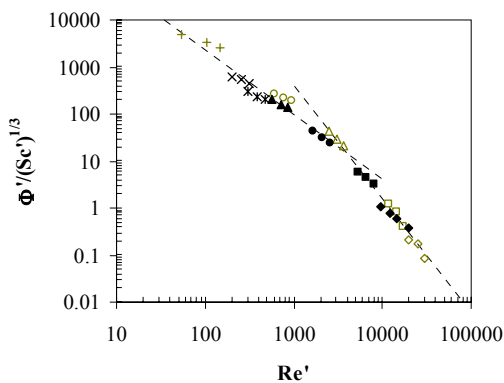


Figure 6. Effect of modified Reynolds number (Re') on $(\Phi')/(Sc')^{1/3}$ as referred to SA (closed black symbols) and CP (open green symbols) recovery by UF in the total recycle mode. Same symbols as in Fig. 4.

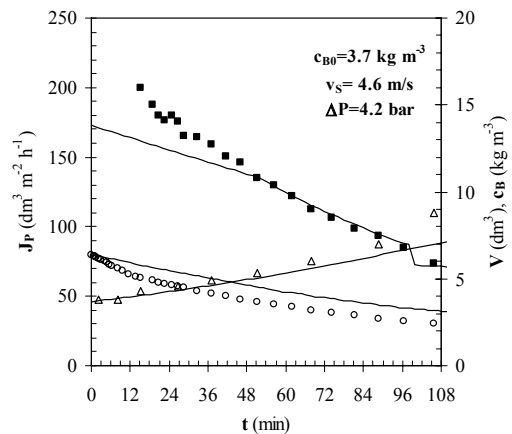


Figure 7. Time course of SA recovery by UF in a pilot-scale plant (Moresi et al., 2006) in the batch mode at 60°C: experimental J_P (■), c_{BR} (△) and V_R (○) against time (t). The continuous lines were calculated as reported in the text.

6.3 Validation tests

As an example, Fig. 7 shows the time course of an independent validation test, performed in the batch mode under constant ΔP , v_s and T in the pilot-scale plant previously described (Moresi *et al.*, 2002) and equipped with a commercial α -alumina, 19-channel tubular membrane module (25.4-mm in external diameter, 900-mm in module length, 3.3-mm channel diameter, 10-kDa cut-off and 0.177-m² effective surface area; *US Filter*, Warrendale, PA, USA) (Moresi *et al.*, 2006), were taken into account.

Once the tank had been charged with 80 dm³ of an alginate solution at $c_{B0} \approx 3.7$ kg m⁻³, the UF process was carried out up a volumetric concentration ratio (VCR) of 2.67. The congruency between the permeation flux (J_P) measured in the batch mode and $J_{P\infty}$ detected in the total recycle mode towards c_{BR} and Re' was directly verified, as shown in Fig. 5. Then, the experimental values of J_P , c_{BR} and V_R observed in the batch mode were quite satisfactorily reconstructed (see continuous lines in Fig. 7), by solving numerically the differential solute mass and retentate volume balances:

$$\frac{dc_{BR}}{dt} = \frac{c_{BR}}{V_R} \frac{r_a}{J_{P\infty}} J_{P\infty} A_m \quad \frac{dV_R}{dt} = -J_{P\infty} A_m \quad (6)$$

with the following initial conditions ($c_{BR}=c_{B0}$; $V_R=V_0$, for $t=0$) and expressing $J_{P\infty}$ via Eq. (4) or (5) depending on the flow conditions.

6. Conclusions and future perspectives

A great number of problems limit UF membrane sale growth, like membrane resistance to solvent, fouling problems, design considerations for the incomplete comprehension of mass transfer mechanisms in membrane systems, cleanability, investment and membrane replacement costs, as well as competing technologies, such as coagulation, flocculation, and chromatographic techniques. To overcome such uncertainties, long-term lab- and pilot-scale experiments are needed to assess membrane process performance.

However, the assessment of the limiting permeation flux as a unique function of the modified Reynolds number in the laminar or turbulent flow regime appears to be of paramount importance. Even if its general reliability has to be further checked for other food biopolymers not only in the bench-top laboratory-scale plant used here, but also in pilot-scale plants using commercial membrane modules, the sequence of independent experimental trials outlined here can be recommended to design or optimise industrial-scale UF units. In this way, such an optimal strategy is expected to foster novel UF applications in the food biotechnology sector, such as the recovery of microbial polysaccharides or enzymes from fermentation media.

7. Nomenclature

A_m , membrane surface area (m²); c_B , solute concentration (kg m⁻³); d , channel diameter (m); J_P , permeation flux (m s⁻¹); $J_{P\infty}$, limiting permeation flux (m s⁻¹); K , fluid consistency coefficient (kg m⁻¹ s⁻ⁿ); k , mass transfer coefficient (m s⁻¹); n , flow behaviour index; R_f , membrane resistance due to fouling layer (m⁻¹); R_m , intrinsic membrane resistance (m⁻¹); R_p , membrane resistance due to polarisation layer (m⁻¹); r^2 , coefficient of determination; r_a , apparent rejection (%); Re' , modified Reynolds number; Sc' , modified Schmidt number; Sh' , modified Sherwood number; T , process temperature (°C); t , process time (h); V , volume (dm³); v_s , feed superficial velocity (m s⁻¹); ΔP , transmembrane pressure difference (bar); η , dynamic viscosity (Pa s); $[\eta]$, intrinsic viscosity (kg m⁻³); η_r , relative viscosity; η_{red} , reduced viscosity (kg m⁻³); ν , kinematic viscosity ($=\eta/\rho$) (m² s⁻¹); ρ , density (kg m⁻³); ρ_r , relative density; Φ , polarization layer resistance index (s² kg⁻¹); Φ' , dimensionless polarization layer resistance index [$=\Phi \eta_{Re}^{2/3}/(d \rho_r)$]. Subscripts: B, solute; m, membrane; R, retentate; P, permeate; S, solvent.

8. Selected References

- Altmann J, Ripperger S (1997) Particle deposition and layer formation at the crossflow microfiltration, *J Membr Sci* **124**: 119-128.
- ASTM (1964) Standard method of test for kinetic viscosity (ASTM D445-IP 71). In ASTM Standards - Electrical Insulating Materials - Part 29, Baltimore (USA): American Society for Testing and Materials, pp. 312-363.
- Cheryan M (1998) Ultrafiltration and Microfiltration Handbook, Lancaster (USA): Technomic Publ. Co.
- Clementi F, Mancini M, Moresi M (1998) Rheology of alginate from *Azotobacter vinelandii* in aqueous dispersions, *J Food Eng* **36**: 51-62.
- Daufin G, René F, Aimar P (1998) Les Séparations par Membrane dans les Procédés de l'Industrie Alimentaire. Paris: Technique & Documentation Lavoisier.
- Garnier C, Axelos MAV, Thibault JF (1993) Phase diagrams of pectin-calcium systems: Influence of pH, ionic strength, and temperature on the gelation of pectins with different degrees of methylation, *Carb Res* **240**: 219-232.
- Kennedy JF, Bradshaw IJ (1984) A rapid method for the assay of alginates in solution using polyhexamethylenetri-guanidinium chloride, *Brit Polymer J* **16**: 95-101.
- Launey B, Doublier JL, Cuvelier G (1986) Flow properties of aqueous solutions and dispersions of polysaccharides, in Functional properties of food macromolecules (JR Mitchell, DA Ledward, ed.s). London: Elsevier Applied Sci. Publ.s, p. 1-78.
- Masciola DA, Videro RC, Jr, Reed BE (2001) Tubular ultrafiltration flux prediction for oil-in-water emulsions: analysis of series resistances, *J Membr Sci* **184**: 197-208.
- Moresi M, Ceccantoni B, Lo Presti S (2002) Modelling of ammonium fumarate recovery from model solutions by nanofiltration and reverse osmosis, *J Membr Sci* **209**: 405-420
- Moresi M, Ceccantoni B, Lo Presti S, Sebastiani I (2006) Recupero di alginati algali da soluzioni modello mediante ultrafiltrazione, in Ricerche e innovazioni nell'industria alimentare (S Porretta, ed), Vol. 7, . Pinerolo (Italy): Chiriotti Editori, p. 183-188.
- Moresi M, Lo Presti S (2003) Present and potential applications of membrane processing in the food industry, *It J Food Sci* **15**: 3-34.
- Nielsen WK (2000) Membrane Filtration and Related Molecular Separation Technologies, Silkeborg (DK): APV Systems.
- Pritchard M, Howell JA, Field RW (1995) The ultrafiltration of viscous fluids, *J Membr Sci* **102**: 223-235.

- *INTRODUZIONE* -

I primi studi sistematici sulle membrane semipermeabili risalgono al XVIII secolo. Nel secolo successivo si definì un'interpretazione chimico-fisica e termodinamica dei fenomeni associati al mass-transfer e sorsero i primi modelli completi. I processi a membrana cominciarono a trovare le prime coraggiose applicazioni a partire dal '900, ma con un modesto livello di diffusione, indice che, malgrado fosse ancora necessario uno sviluppo tecnologico, in termini di materiali e innovazioni tecniche, si intravedeva già in questi processi la loro potenzialità applicativa.

La chiave del successo dei processi a membrana si deve a seguito delle ricerche di *Loeb* e *Sourirajan* (1963), i quali, focalizzandosi sul processo di osmosi inversa, intuirono nelle membrane anisotrope una migliore efficienza in termini di flusso di permeazione e di coefficiente di reiezione, a parità di differenza di pressione transmembrana.

I processi a membrana presentano numerosi vantaggi, quali il ridotto consumo energetico rispetto ai processi convenzionali, l'assenza di additivi, moderate condizioni di esercizio, migliore qualità dei prodotti finali e semplice scaling-up per l'intrinseca modularità. Per contro, nonostante la loro semplicità funzionale, i processi a membrana risultano molto complessi e delicati nella progettazione. L'interpretazione dei parametri che controllano il mass transfer deve prendere in considerazione numerosi fattori, come il fenomeno di polarizzazione, l'eventuale formazione di un gel-layer (in soluzioni molto viscosi), il fouling reversibile e irreversibile, oltre che le condizioni fluidodinamiche, le caratteristiche chimico-fisiche del soluto trattato e la tipologia di membrana (materiale e configurazione).

L'introduzione dei processi a membrana permette di formulare una nuova strategia di progettazione; infatti, la loro integrazione e/o combinazione con i tradizionali schemi di processo industriali permette di ottenere un risparmio energetico globale ed una migliore qualità dei prodotti finali.

Il processo di ultrafiltrazione (UF) rientra nei processi a membrana, dove la forza motrice è rappresentata dalla differenza di pressione tra le due superfici della membrana semipermeabile. Le specie tipiche trattate nell'UF sono i biopolimeri (proteine, polisaccaridi), le particelle colloidali, gli enzimi e le emulsioni. La natura dei soluti trattati rende questo processo adatto in

molteplici applicazioni nel settore delle industrie alimentare, bevande comprese, fermentativa, farmaceutica e biochimica.

L'importanza tecnologica e scientifica del processo di ultrafiltrazione (UF), sebbene evidente nel settore della ricerca, per i numerosissimi lavori pubblicati negli ultimi decenni, relativamente allo studio dei fenomeni controllanti il mass-transfer, alla modellizzazione ed allo studio di specifiche applicazioni, non trova un contemporaneo riscontro applicativo nel settore industriale. L'introduzione di nuove tecnologie nel settore industriale è sempre avvenuto con un intrinseco ritardo, ma nell'ambito dell'UF sembra influire ulteriormente l'incompleta comprensione del mass-transfer e la mancanza di adeguate equazioni di progetto. Infatti, il processo di UF affianca ad una efficacia ed a un basso costo operativo una particolare sensibilità di progettazione, che deve tener conto dei problemi di fouling irreversibile, fouling rapido, adeguate procedure di lavaggio e sostituzione periodica della membrana. L'introduzione delle membrane ceramiche di UF appare essere la migliore risposta al fenomeno del fouling irreversibile, permettendo lavaggi a pH più acidi e/o basici e a temperature più elevate, rispetto alle membrane polimeriche. Peraltro, le membrane polimeriche sono più suscettibili ad interazione chimico-fisiche irreversibili con i soluti trattati (*Moresi et al.*, 2006).

Settori ove l'introduzione dei processi di separazione a membrana di UF appare di potenziale interesse sono quelli del recupero di polisaccaridi estratti da alghe marine (agar, alginati) o da mezzi di fermentazione (gomma xanthan, destrani, acido ialuronico) (*Álvarez, Álvarez, Rius, Riera e Coca*, 1998), in quanto l'uso di membrane di UF permetterebbe di migliorare la qualità finale del prodotto, allontanando con il permeato la maggior parte dei pigmenti, dei sali e degli zuccheri residui. Al tempo stesso, il frazionamento con membrane aventi un dato cut-off permetterebbe di eliminare i polisaccaridi con massa molecolare minore; inoltre pre-concentrare la soluzione significherebbe ridurre i costi delle operazioni di precipitazione e di distillazione del solvente impiegato.

Ad esempio, la conduzione della fase di estrazione dell'agar dalle alghe rosse è particolarmente critica, in quanto le condizioni di estrazione possono provocare l'idrolisi più o meno spinta del polisaccaride, riducendo la consistenza del gel. Inoltre, all'aumentare della concentrazione del biopolimero

può verificarsi la gelificazione della sospensione *tout court*, rendendo difficile il recupero del biopolimero. *Álvarez et al.*, (1998) sono riusciti a concentrare l'agar dall'1-2% al 5-7% (p/p), ricorrendo a moduli tubolari ceramici (cut-off nominale di 50 kDa) ed operando a temperature di 95-100°C con flussi di permeazione del solvente dell'ordine di 8-25 dm³ m⁻² h⁻¹. Analogamente, *Lo et al.* (1997) sono riusciti a concentrare lo xantano, prodotto da *Xanthomonas campestris* a partire da sciroppi di glucosio, dal 3% al 7% (p/p) con membrane di UF con cut-off di 500 kDa, riducendo il volume di alcool etilico necessario per insolubilizzare il biopolimero e, quindi, il vapore necessario per ridistillare l'etanolo dalle soluzioni acquose residue.

Gli *alginati* sono una famiglia di polisaccaridi di origine naturale copolimeri binari non ramificati formati da unità monometriche, quali l'acido β -D-mannuronico e l'acido α -L-guluronico uniti con legami α (1-4) e β (1-4), aventi composizione e struttura sequenziale differenziate. Questi biopolimeri vengono attualmente estratti dalle alghe brune appartenenti alla famiglia delle *Phaeophyceae* e rientrano nella categoria degli "additivi alimentari", in quanto coadiuvanti, gelificanti o addensanti, in base alla direttiva CE 95/2 del Parlamento Europeo e del Consiglio dell'Unione Europea (UE) del 20/2/1995.

Da tempo è stata rilevata la possibilità di ottenerli anche per via fermentativa da batteri dei generi *Pseudomonas aeruginosa* ed *Azotobacter vinelandii*. Studi precedenti eseguiti con *Azotobacter vinelandii* DSM 576 hanno permesso di trasferire il processo fermentativo nella scala di fermentatore da laboratorio, accumulando nel mezzo di coltura 3-4 kg di alginato m⁻³ (*Clementi et al.*, 1999; *Parente et al.*, 2000). Studi di prefattibilità economica hanno rilevato la necessità di incrementarne la concentrazione di un fattore pari almeno a due. La fattibilità tecnica di concentrare l'alginato di Na per UF è stata dimostrata da *Moresi et al.* (2006).

La *pectina* ad uso commerciale composta da acido poligaratturonico esterificato totalmente o parzialmente da esteri metilici e loro sali di potassio, sodio, calcio e ammonio (*Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives*, FAO, 1984). Essa viene principalmente estratta da bucce di agrumi secche o fresche e da polpa di mela, lavate con acqua demineralizzata a pH 2 a 70°C per non meno di 3 h (*Rolin e De Vries*, 1990). Dopo rimozione delle bucce esauste e della polpa, ad es. per filtrazione sotto vuoto, all'estratto chiarificato si

aggiungono precipitanti organici, esclusivamente metanolo, etanolo o isopropanolo (FAO, 1984), il cui titolo alcolico finale deve essere maggiore del 45% (p/v). Il precipitato viene poi lavato per la rimozione di contaminanti, quali metalli pesanti, acidi, zuccheri, polifenoli e pigmenti (*Voragen, Pilnik, Thibault, Axelos e Renard, 1995*) ed infine, essiccato e macinato o de-esterificato in sospensione. L'estratto può essere concentrato mediante evaporazione o per UF, al 3-5% del contenuto di pectina, al fine di ridurre la quantità di alcole, di vapore vivo, usati, rispettivamente, per flocculare il biopolimeri e per ridistillare il solvente dalla soluzione alcolica esausta da ridistillare, minimizzando così i costi specifici del recupero di pectina (*Álvarez et al., 1998; Voragen et al., 1995*).

Questa tesi di dottorato ha avuto l'obiettivo di identificare un appropriato modello matematico del processo di recupero per UF di alcuni biopolimeri di interesse alimentare (alginato di sodio e pectina) da soluzioni acquose altamente viscosi, attraverso la messa a punto di una procedura sperimentale generalizzata, a riciclo totale e in batch, su un impianto da banco, appositamente allestito e munito di un modulo ceramico tubolare, al fine di determinare i parametri caratteristici per la progettazione e l'ottimizzazione di unità di UF.

CAPITOLO 1

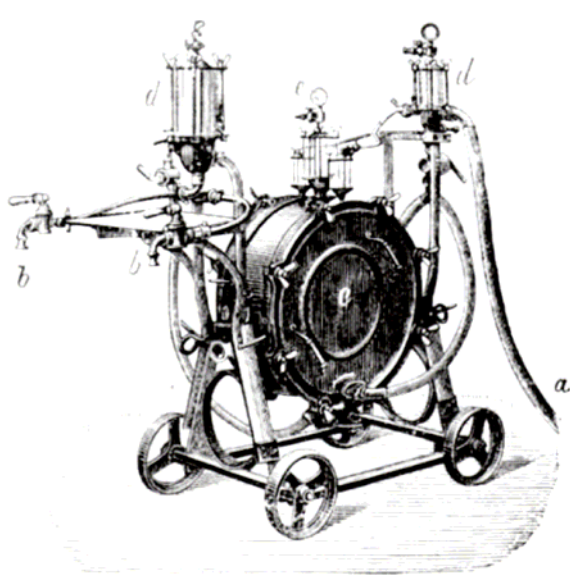
- PROCESSO DI ULTRAFILTRAZIONE -

1.1 CRONISTORIA DELLE TECNOLOGIE A MEMBRANA

I primi studi sistematici sulle membrane semipermeabili risalgono al XVIII secolo. Fu proprio in tale periodo che l'abate *J.A. Nollet* coniò per la prima volta il termine osmosi (dal greco *osmòs* – spinta), all'interno di un suo studio in cui osservò che una vescica immersa in una soluzione alcolica si rigonfiava (*Nollet*, 1748). Probabilmente, *Nollet* fu il primo ad associare il fenomeno della pressione osmotica alla semipermeabilità delle membrane. Una prima applicazione industriale risale al 1863 e riguarda la dialisi delle melasse zuccherine per la rimozione di sali. Le prime membrane sintetiche di nitrocellulosa risalgono al 1865. Grazie a queste membrane cominciarono i primi studi quantitativi sul mass transfer e venne percepita la possibilità di produrre reni artificiali. *Pfeffer* condusse i primi fondamentali lavori sull'osmosi, utilizzando membrane semipermeabili sintetiche prodotte con il metodo da lui stesso ideato (*Pfeffer*, 1877). Queste erano ottenute per deposizione di rame-ferrocianidina su un supporto sottile di ceramica. A tale periodo risalgono le prime teorie chimico-fisiche. Molte delle interpretazioni dei fenomeni si basavano sulla legge della diffusione dei liquidi o seconda legge di *Fick* (1855). Nello stesso periodo, *J.C. Maxwell*, basandosi sul concetto di membrana perfettamente semipermeabile sviluppò la teoria cinetica dei gas (*Maxwell*, 1860). *J.H. van't Hoff*, utilizzando i risultati ottenuti da *Pfeffer*, elaborò la ben nota equazione di *van't Hoff* per la pressione osmotica, fornendo un'interpretazione termodinamica del fenomeno (*van't Hoff*, 1887). Poco dopo *Nerst* (1888) e *Planck* (1890) introdussero l'equazione di trasporto degli elettroliti, dove la forza motrice era il gradiente di concentrazione o un potenziale elettrico. La prima teoria sull'equilibrio delle membrane e il potenziale delle membrane in presenza di elettroliti è dovuta a *Donnan* (1911), cui si deve un'interpretazione completa del fenomeno. In questo periodo la scienza delle tecnologie a membrana entra in una nuova fase. *Bechhold* (1908) mise a punto una tecnica per la preparazione di una membrana di nitrocellulosa (*collodion*) con porosità e permeabilità variabili in base al rapporto di tra acido acetico e nitrocellulosa utilizzati. Lo stesso *Bechhold* condusse su queste membrane le prime sperimentazioni coniando il termine di ultrafiltro. *Zsigmondy* e *Bachmann* (1918) effettuò i primi importanti studi di

microfiltrazione (MF) e di ultrafiltrazione (UF) per recuperare macromolecole e particelle fini da soluzioni acquose. Già a metà degli anni 20 erano commercialmente disponibili membrane di UF e MF in collodion. Successivi lavori sono stati poi condotti da *Elford* (1931), *McBain* (1931) e *Ferry* (1936). Basandosi sul brevetto di *Zsigmondy* (1922), la Sartorius GmbH iniziò nel 1937 la produzione in serie di membrane con diversi diametri medi dei pori. Queste membrane divennero oggetto di numerose applicazioni nel settore della ricerca microbiologica. Lo sviluppo del primo emodializzatore da parte di *Kolff et al.* (1944) fu la chiave del successo nelle applicazioni biomediche. Il maggiore impulso allo sviluppo delle tecnologie a membrane giunse (come in altri settori) durante il secondo conflitto mondiale e fu dovuto alla loro applicazione per la produzione di acque potabili. Sulla spinta di queste ricerche, sponsorizzata anche dall'esercito USA, nacque la Millipore Corporation, la prima e ancora oggi maggiore produttrice di membrane. Il governo degli Stati Uniti attraverso l'OSW (*Office of Saline Water*) e poi successivamente con l'OWRT (*Office of Water Research and Technology*), finanziarono risorse per lo sviluppo della desalinizzazione delle acque, una significativa porzione era dedicata allo sviluppo delle membrane. Il risultato fu uno dei più promettenti impianti in larga scala di osmosi inversa (OI) per la desalinizzazione di acqua marina e salmastra (Fig. 1.1).

Fig. 1.1 Primo impianto di osmosi inversa.



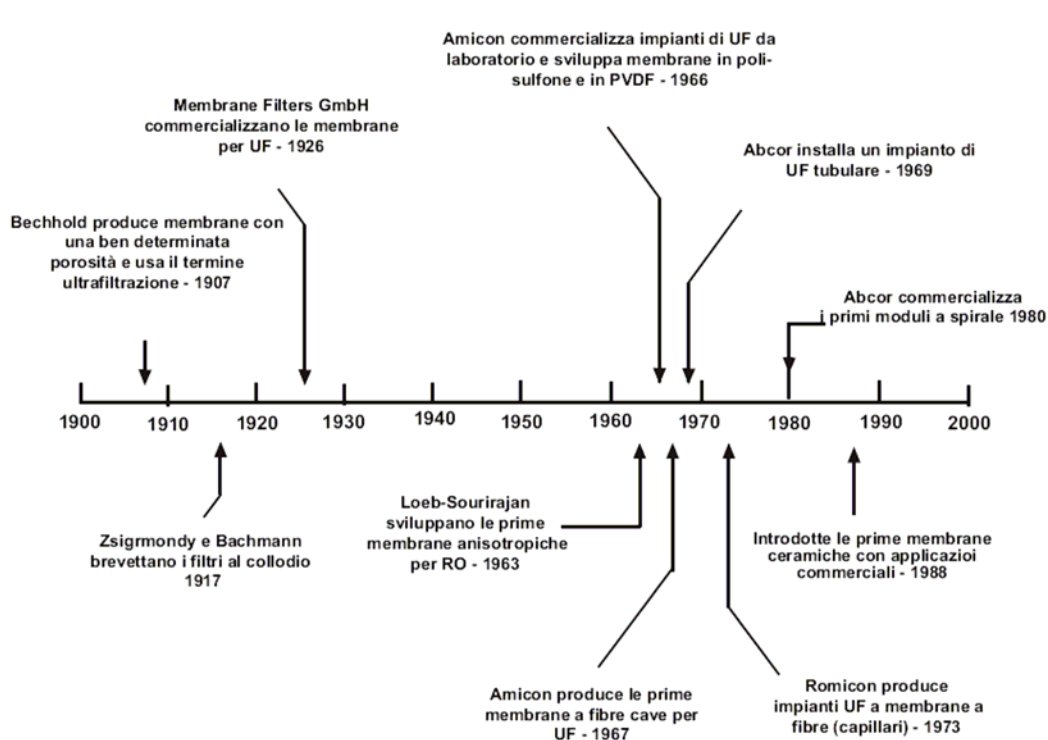
Il passo tecnologico fondamentale per lo sviluppo dei processi a membrana si deve all'introduzione delle membrane "anisotrope", grazie all'intuizione di *Loeb* e *Sourirajan* (1963). Il primo lavoro sull'OI applicata alla desalinizzazione dell'acqua marina è di *Reid* (1959), ove dimostrò l'efficacia delle membrane di acetato di cellulosa, anche se i flussi di permeazione erano ancora troppo bassi per eventuali impieghi pratici. Simultaneamente, presso l'UCLA (*University of California, Los Angeles*), *Sourirajan* riscontrava le stesse problematiche e con il suo collaboratore *Loeb* cominciò a testare nuove membrane commerciali da laboratorio di acetato di cellulosa di tipo asimmetrico, prodotte da *Schleicher & Schuell*, che evidenziarono flussi di permeazione maggiori rispetto alle tradizionali isotrope. *Loeb* e *Sourirajan*, attraverso i risultati ottenuti da *Dobry* (1936), svilupparono un protocollo per la produzione di membrane asimmetriche di membrane in acetato di cellulosa in laboratorio attraverso il metodo dell'inversione di fase. La soluzione standard usata da *Loeb* era composta da acetato di cellulosa, acetone, acqua e perclorato di magnesio con percentuali rispettivamente di 22.2, 66.7, 10.0 e 1.1. In acqua ghiacciata si otteneva una membrana ad alto flusso di permeazione e con bassa reiezione salina (tipicamente del 5% o meno); invece, riscaldando la membrana a 80°C, si otteneva una reiezione dei sali intorno al 99%. Questa importante scoperta rivelò che queste membrane, trattate termicamente, avevano un flusso 300 volte più grande delle membrane prodotte da *Sourirajan* e 5 volte più grande delle membrane prodotte da *Schleicher & Schuell*. Per spiegare i risultati ottenuti, *Loeb* postulò l'esistenza di una struttura asimmetrica costituita da una densa pellicola, spessa meno di 1 μm , che ne minimizzava la resistenza idraulica, supportata su un substrato relativamente poroso, che fungeva da supporto meccanico della membrana. Nel lavoro pubblicato nel 1963 si mostrava che le membrane prodotte avevano un coefficiente di reiezione del 99% e a pressioni di 75 bar si ottenevano flussi di circa $15 \text{ dm}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. I lavori di *Loeb* e *Sourirajan*, oltre gli ingenti capitali di ricerca apportati dal Dipartimento delle acque saline dell'UCLA, portarono allo sviluppo commerciale dei processi a membrana per osmosi inversa e, di conseguenza, per ultrafiltrazione e microfiltrazione. A seguito degli studi di *Loeb* e *Sourirajan* e allo sviluppo delle tecnologie di produzione di membrane asimmetriche per OI, vennero prodotte

membrane per ultrafiltrazione ad alto rendimento (pori da 1 a 100 nm), utilizzabili a basse pressioni (inferiori a 6 bar) e con elevata reiezione.

Le prime applicazioni industriali di ultrafiltrazione hanno avuto inizio intorno al 1962, per poi essere largamente commercializzate soltanto a partire dai primi anni '70. In quegli anni la DDS (*De Danske Sukkerfabriker/Danish Sugar Corporation*) cominciò a sviluppare un sistema piastre e telaio. Le membrane comunque presentavano flussi troppo bassi, durata limitata, erano poco selettive ed inoltre troppo costose per consentirne un ampio utilizzo nell'industria delle separazioni. Nel periodo tra il 1965 ed il 1975 si introdussero nuovi polimeri per la produzione di membrane sintetiche, quali polisulfone, polivinildiene, fluoruri di polivinilidene, ecc.. Questi polimeri conferivano alle membrane migliore resistenza meccanica, termica e stabilità chimica rispetto a quelle a base degli esteri di cellulosa. Nel 1965 entrò in commercio il primo impianto di UF per laboratori. I primi moduli a spirale per OI e UF furono prodotti da *Bray* (1968) e *Westmoreland* (1968). Nel 1969 *Abcor* (ora una divisione delle *Koch Industries, Massachusetts, USA*) installò il primo sistema commerciale per ultrafiltrazione equipaggiato con moduli tubolari per il recupero dell'acqua di lavaggio nella verniciatura delle carrozzerie delle automobili (*electrocoat painting*). Nel 1970 fu installato il primo sistema di ultrafiltrazione per siero di latte e altri 100 simili impianti furono venduti nella stessa decade. Se a *Loeb* e *Sourirajan* va il merito di aver aperto la possibilità di ottenere membrane ad alto flusso di permeazione, a *Michaels* (società *Amicon*, 1971) quello di aver messo a punto una tecnica generale di produzione. L'*Amicon* produsse membrane per ultrafiltrazione utilizzando, oltre acetato di cellulosa, molti altri polimeri, incluso i copolimeri di poliacrinolite, poliammidi aromatiche, polisulfone e poliviniliden fluoruro con dimensione media dei pori compresa tra 50 nm e 100 μm , ancora adesso ampiamente utilizzati per la fabbricazione di membrane per UF. Nel 1973 *Romicon* comincia a commercializzare i primi moduli a fibre cave e a spirale per UF, l'*Abcor* cominciò a commercializzarli per applicazione di UF dal 1979. Sebbene negli ultimi 20 anni il processo di UF sia cresciuto costantemente nelle applicazioni industriali, il suo potenziale appare non completamente espletato. Il problema principale che ne limita una più ampia applicazione è legata allo sporcamento (*fouling*) delle membrane e alla non completa comprensione di tutti i fattori che controllano il mass-transfer. Il

problema del fouling viene controllato, attraverso l'utilizzo di membrane più performanti e specifiche, oltre che da idonei protocolli di pulizia. Nell'ultimo decennio alcune compagnie hanno introdotto membrane ceramiche che, sebbene più costose delle polimeriche, presentano numerosi vantaggi: maggiore durata, resistenza ad alte temperature e a lavaggi con soluzioni acide e/o basiche forti. In Fig. 1.2 si sintetizzano i passi fondamentali dello sviluppo delle membrane.

Fig. 1.2 *Principali innovazioni tecnologiche del processo a membrana.*



1.2 GENERALITÀ SUI PROCESSI A MEMBRANA

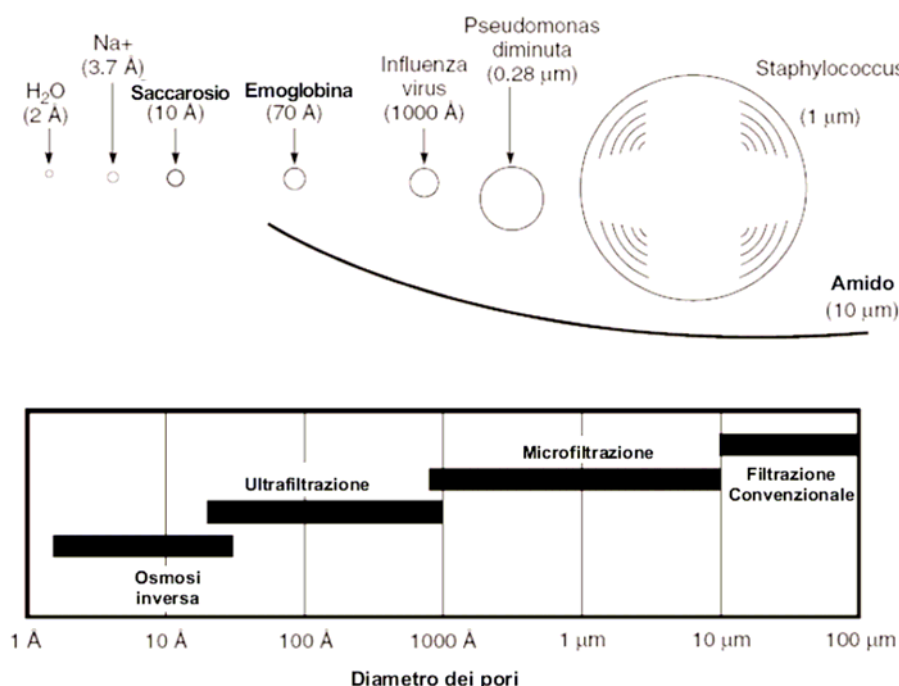
I processi a membrana possono essere distinti in *elettrodialisi*, *dialisi*, *pervaporazione* o *processi di filtrazione* (Tab. 1.1) a seconda che la forza motrice utilizzata per separare le specie chimiche di interesse sia un gradiente di potenziale elettrico (grad E), chimico (grad C), di tensione di vapore (grad Ps) o di pressione (grad P). I processi di filtrazione a membrana vengono ulteriormente distinti in *microfiltrazione* (MF), *ultrafiltrazione* (UF), *nanofiltrazione* (NF) ed *osmosi inversa* o *iperfiltrazione* (OI) a seconda della dimensione dei pori della membrana e, quindi, della natura del soluto trattato, della differenza di pressione transmembrana applicata (ΔP) e del flusso di permeazione (J_P). In Tab. 1.1 si riporta una sintesi sulle caratteristiche principali dei processi di separazione a membrana ed in Fig. 1.3 una classificazione dei principali processi a gradiente di pressione.

Tab. 1.1 *Principali processi di separazione a membrana.*

Processo di separazione	Tipo di membrana	Forza motrice	Meccanismo di separazione	Campo di applicazione
Elettrodialisi ED	A scambio anionico e cationico	grad E	Elettrochimico	Separazione ioni
Dialisi D	Simmetrica microporosa	grad C	Diffusione	Separazione sali e microsoluti
Per vaporazione PV	Polimeriche non porose	grad Ps	Solubilità Diffusione	Separaz. miscele organiche, azeotropiche
Microfiltrazione tangenziale MF	Simmetrica Porosa	grad P 0,3-4 bar	Setacciamento molecolare	Separaz. part. sospese Filtr. sterile, chiarificazione (0.1-100 μm)
Ultrafiltrazione UF	Asimmetrica microporosa	grad P 0,5-10 bar	Setacciamento molecolare	Separazione macromolecole (10-100 nm)
Nanofiltrazione NF	Asimmetrica microporosa	grad P 15-40 bar	Solubilità Diffusione	Separaz. ioni bivalenti, acidi dissociati e microsoluti (1-10 nm)
Osmosi Inversa OI	Asimmetrica <i>skin-type</i>	grad P 20-100 bar	Solubilità Diffusione	Separaz. ioni monovalenti e microsoluti (< 1 nm)

Negli ultimi decenni le tecnologie di separazione a membrana stanno crescendo nelle applicazioni industriali con un importante impatto tecnologico e commerciale. Oggi, queste tecnologie, sono utilizzate in grande scala per la produzione di acqua potabile da acqua di mare e acque salmastre (attraverso osmosi inversa), per il trattamento degli scarichi industriali ed al recupero di composti importanti (elettrodialisi). Nelle applicazioni mediche attraverso la dialisi è possibile rimuovere urea e tossine dal sangue (rene artificiale), permettendo così il rilascio controllato di principi attivi e l'ossigenazione del sangue. Attraverso l'UF è possibile trattare un gran numero di soluti (come macromolecole, enzimi, colloidi). Altri settori applicativi riguardano la separazione di gas (H_2 , N_2 , O_2 , CO_2), soprattutto nell'industria metallurgica, e di isotopi dell'uranio nell'industria nucleare.

Fig. 1.3 *Classificazione dei processi di membrana a gradiente di pressione in base alla dimensione media dei pori e alla grandezza di alcuni soluti trattati.*



Le motivazioni che consigliano lo sviluppo applicativo dei processi a membrana sono molteplici e possono essere così sintetizzate:

- a) i processi a membrana operano, contrariamente ad altre operazioni di separazione (quali la centrifugazione, la filtrazione, la vagliatura, la sedimentazione con aggiunta di flocculanti), con ridotti consumi energetici e/o senza l'ausilio di coadiuvanti di filtrazione;
- b) per l'intrinseca modularità non presentano problemi di scaling-up;
- c) le condizioni operative sono moderate in paragone ai processi convenzionali;
- d) migliore qualità dei prodotti (nessuna degradazione termica e purificazione);
- e) le membrane possono essere selezionate in base alle più disparate esigenze separative, rendendo possibile sia il recupero del soluto di interesse che l'allontanamento di componenti indesiderati (ad es. colloidi nelle settore dell'enologia) oltre la formazione di effluenti a carico organico praticamente nullo da riciclare nel processo o da smaltire senza ulteriori trattamenti.

In molti casi, i processi a membrana sono più veloci, efficienti ed economici rispetto alle tecniche di separazione convenzionali, la separazione è spesso effettuata a temperature moderate, senza così alterare i composti termolabili (aspetto molto importante nelle industrie alimentari, farmaceutiche e biotecnologiche).

I vantaggi precedentemente annoverati vanno visti non solo nell'ottica di sostituire *in toto* i processi convenzionali, ma anche di combinarli o affiancarli in modo da sviluppare nuovi schemi di processo per minimizzare i consumi energetici, i costi operativi e garantire il rispetto ambientale. Il perché del mancato o tardivo ingresso dei processi a membrana, sicuramente, è anche intrinseco della grande industria, che mostra una scarsa apertura all'introduzione di nuovi schemi di processo e/o tecnologie rispetto a quelli consolidati negli anni sia in termini di progettazione che di funzionalità. Infatti, per tradizione l'aggiornamento tecnologico dei processi per la trasformazione primaria delle materie prime di interesse alimentare è sempre proceduto piuttosto lentamente con ritardi medi dell'ordine di 20-30 anni rispetto all'aggiornamento dei settori chimico e farmaceutico (Cantarelli, 1987): vale la

pena di menzionare il fatto che lo scambiatore di calore a piastre venne industrialmente realizzato e brevettato da *Seligman*, fondatore e direttore dell'APV Co., nel 1923 (*Müller-Steinhagen*, 1997) ed in Italia iniziò a diffondersi solo verso la fine degli anni '50.

Altri fattori sono associati alla incompleta familiarità delle società di ingegneria nei confronti dei processi a membrana già esaminati a causa della incompleta conoscenza del meccanismo del mass-transfer e quindi dell'assenza di equazioni di progetto affidabili. La formazione di uno strato polarizzato sulla superficie della membrana, l'eventuale formazione di un gel-layer, unitamente all'eventuale ostruzione dei pori del film superficiale della membrana o al fouling della matrice di supporto provoca il decadimento più o meno pronunciato del flusso di permeazione, che è difficile da valutare con la dovuta significatività statistica in sede di progetto e con i conseguenti preconcetti che ne derivano.

Gli utilizzatori infine presentano un certo scetticismo a causa dell'elevato costo specifico delle membrane (da 1.3 a 2.5 k€ per modulo industriale a seconda della configurazione della membrana selezionata) e della loro relativa breve vita media (in un impianto ben progettato e ben gestito può raggiungere i 3-5 anni; in caso contrario, si può ridurre a meno di un anno), che rende necessaria una loro periodica sostituzione.

Si può comunque ascrivere il recente rinnovato interesse per questi processi a diversi fattori, quali la riduzione fino al 50% del costo specifico delle membrane (soprattutto nel caso dei moduli a spirale), l'aumento delle potenzialità operative dei moduli in commercio e lo sviluppo di nuove membrane in grado di resistere meglio ai solventi chimici, a temperature di esercizio più elevate, a più ampi intervalli di pH, con un prolungamento della loro vita media fino a 5 o 10 anni nel caso rispettivamente delle membrane polimeriche o ceramiche. Negli ultimi anni le aziende che producono e commercializzano membrane o sistemi a membrana hanno riscontrato un incremento costante del 10% nelle vendite. L'analisi del mercato mostra comunque uno sbilanciamento delle applicazioni nel settore del trattamento delle acque salmastre e dei reflui per OI o nell'emodialisi.

I processi a membrana stanno iniziando a diffondersi, soprattutto all'estero, nel settore alimentare e in altre applicazioni, che dovrebbero essere

suscettibili nel breve termine di ulteriore diffusione su scala industriale, quali l'impiego dei processi di filtrazione a membrana nelle industrie delle acque minerali e delle bevande analcoliche, dello zucchero, del mais e derivati, dell'albume d'uovo (per il recupero del lisozima), per la chiarificazione dell'aceto, per la dealcolizzazione del vino e della birra.

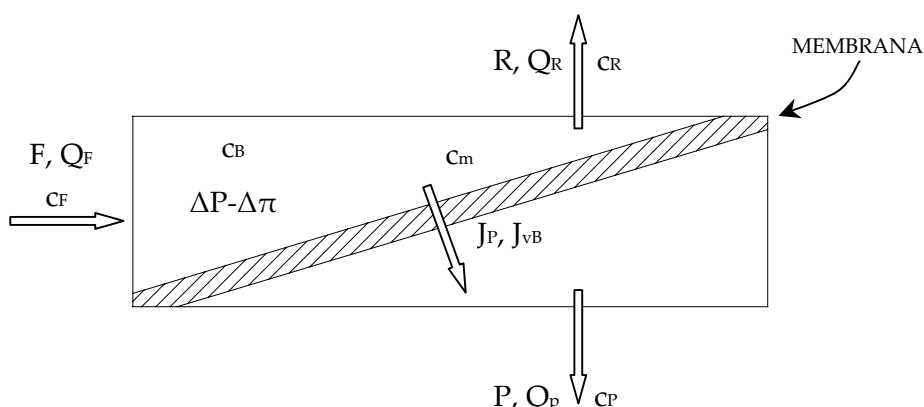
Interessante è annoverare l'applicazione del fenomeno osmotico, associato all'uso di membrane semipermeabili di OI, nel settore energetico. L'energia potenziale di soluzioni a differente concentrazione salina può essere utilizzata attraverso metodi di conversione idro-osmotici o altri tipi di sistemi (*Wick et al.*, 1975,1976; *Lee et al.*, 1981); alcuni prototipi hanno dimostrato la fattibilità tecnica e la competitività economica, rispetto a quelle tradizionali (*Loeb*, 1998). Appare evidente che applicazioni di questo tipo hanno un'elevata potenzialità se si va a considerare i grandi quantitativi di acqua dolce che si riversano quotidianamente negli oceani, con dissipazione irreversibile dell'energia. In Norvegia studi preliminari hanno ritenuto il potenziale applicativo dei gradienti di salinità simile a quello eolico. Quindi il settore delle membrane dovrebbe avere un ruolo fondamentale nel settore energetico, non solo nella filosofia del risparmio energetico rispetto ai metodi convenzionali usati nell'industria, ma anche come risorsa per la produzione di energia rinnovabile.

1.3 PARAMETRI CARATTERISTICI

Per caratterizzare la capacità filtrante di una membrana si fa riferimento al cosiddetto *cut-off* della membrana, che rappresenta il peso molecolare di una specie di riferimento (quale una proteina globulare od un polisaccaride lineare, tipo albumina o destrano) che è trattenuta al 90% dalla membrana in condizioni standard. A volte il *cut-off* viene anche indicato come NMWCO (*nominal molecular weight cut-off*), oppure NMWL (*nominal molecular weight limit*). I valori più piccoli del *cut-off* si riferiscono alle membrane per OI, mentre quelli più grandi (per dimensioni delle particelle nell'intervallo 0.1-100 μm) sono relativi a processi di MF. Il valore del NMWCO è spesso solo indicativo, poiché, soprattutto nel caso delle macromolecole, hanno notevole importanza la stechiometria, l'orientazione e la natura chimica della molecola. Infatti, a parità di peso molecolare, utilizzato come parametro caratteristico delle dimensioni di una molecola, le molecole di forma lineare avranno maggiore probabilità di permeare attraverso la membrana di molecole globulari; analogamente, molecole che tendono ad agglomerarsi saranno ritenute più facilmente. Infatti nel campo della MF la capacità filtrante di una membrana viene data direttamente in termini di dimensioni medie dei pori. Come conseguenza del maggiore taglio molecolare, il flusso di permeazione dell'acqua nelle membrane di MF risulta mediamente più alto (500-1000 $\text{dm}^3 \text{m}^{-2} \text{h}^{-1}$) di quello riscontrato in quelle di OI (16-60 $\text{dm}^3 \text{m}^{-2} \text{h}^{-1}$). Anche la pressione di esercizio (indicata come la differenza di pressione transmembrana, ΔP) è diversa e varia da 20-100 bar nell'OI (in quanto occorre contrastare la pressione osmotica della soluzione che si concentra), a 0.3-4 bar nella MF.

La terminologia in uso per descrivere i processi a membrana è stata esaminata da Gekas (1988), i principali parametri operativi sono: la portata volumetrica e la concentrazione del soluto dell'alimentazione, il tipo di soluto in esame, la differenza di pressione transmembrana (ΔP), la temperatura (T), il pH e l'eventuale concentrazione in solidi sospesi.

Qualsiasi processo a membrana dà origine a due correnti: il *permeato* ed il *retentato* o *concentrato*, che rappresentano, rispettivamente, quella frazione dell'alimentazione che riesce a fluire attraverso la membrana o ne è trattenuta (Fig. 1.4).



a) *Reiezione del soluto (r)*: è espressa dal rapporto fra la massa del soluto trattenuta nel retentato e la massa del soluto presente nell'alimentazione:

$$r = \frac{R C_R}{F C_F} \quad (1.1)$$

$$R = F \frac{C_F - C_P}{C_R - C_P} \quad (1.2)$$

$$P = F \frac{C_R - C_F}{C_R - C_P} \quad (1.3)$$

$$r = 1 - \frac{P_C P_F}{F C_F} = 1 - \frac{C_P}{C_F} \frac{C_R - C_F}{C_P - C_P} \quad (1.4)$$

In maniera approssimata, viene definito un coefficiente di *reiezione apparente* (r_a), o di *reiezione intrinseco* o *vero* (r_t) pari a:

$$r_a = 1 - \frac{C_P}{C_R} \quad , \quad r_t = 1 - \frac{C_P}{C_m} \quad (1.5)$$

- b) *Flusso volumetrico* (J_P) o *ponderale* (J_{pw}) di permeazione, definito come la portata, rispettivamente, volumetrica (Q_P) o ponderale (P) del permeato per unità di superficie effettiva della membrana (A_m):

$$J_P = \frac{Q_P}{A_m} \quad , \quad J_{pw} = \frac{P}{A_m} \quad (1.6)$$

- c) *Recupero del solvente* (SR), espresso, nei sistemi discontinui, come il rapporto tra il volume di solvente permeato nell'intervallo di tempo (Δt) ed il volume dell'alimentazione e, nei sistemi continui, come il rapporto tra il volume di solvente permeato nell'unità di tempo e la portata di alimentazione:

$$SR_b = \frac{\sum J_v A_m \Delta t}{V_F} \quad , \quad SRc = \frac{J_v A_m}{Q_F} \quad (1.7)$$

Altre volte, i dati sono presentati come rapporto di concentrazione volumetrica (VCR, *volume concentration ratio*):

$$VCR = \frac{\text{Volume iniziale dell'alimentazione (V}_F\text{)}}{\text{Volume del retentato (V}_R\text{)}} \quad (1.8)$$

oppure come rapporto di concentrazione ponderale (WCR, *weight concentration ratio*):

$$WCR = \frac{\text{Massa iniziale dell'alimentazione (F)}}{\text{Massa del retentato (R)}} \quad (1.9)$$

In letteratura, i rapporti VCR e WCR vengono anche denominati rispettivamente *fattori di concentrazione volumetrico* e *di massa*.

Qualche volta, i dati sono presentati sotto forma di *riduzione volumetrica percentuale* o come *percentuale di acqua rimossa*:

$$VR = \frac{V_F - V_R}{V_F} \times 100 = \frac{V_P}{V_F} \times 100 \quad (1.10)$$

Tab. 1.2 *Principali parametri indicatori della risposta dei processi a membrana.*

Parametro	Equazione
Reiezione del soluto (r)	$r = \frac{R \ C_R}{F \ C_F} \left\{ \begin{array}{ll} \text{reiezione apparente:} & r_a = 1 - \frac{C_P}{C_R} \\ \text{reiezione intrinseca o vera:} & r_t = 1 - \frac{C_P}{C_m} \end{array} \right.$
Flusso volumetrico (J_P) o ponderale (J_{Pw}) di permeazione	$J_P = \frac{Q_P}{A_m} \qquad J_{Pw} = \frac{P}{A_m}$
Recupero del solvente (SR)	$SR_b = \frac{\sum J_P \ A_m \ \Delta t}{V_F} \qquad SR_c = \frac{J_P A_m}{Q_F}$
Rapporto volumetrico (VCR) o ponderale (WCR) di concentrazione	$VCR = \frac{\text{Volume iniziale dell'alimentaz. (V}_F\text{)}}{\text{Volume del retentato (V}_R\text{)}}$ $WCR = \frac{\text{Massa iniziale dell'alimentaz. (F)}}{\text{Massa del retentato (R)}}$
Riduzione volumetrica percentuale o Percentuale di acqua rimossa	$VR = \frac{V_F - V_R}{V_F} \times 100 = \frac{V_P}{V_F} \times 100$

1.4 LE MEMBRANE

Le membrane utilizzate nei processi a membrana possono presentare strutture dense omogenee od anisotrope. Queste ultime, dette anche asimmetriche, constano di uno strato superficiale (membrane TFC, *thin film composite*; *skin*, per separazione di gas, GS) denso e omogeneo di spessore pari a 0.1-0.5 μm attaccato ad uno strato poroso da 50-200 μm , che ha la funzione di supporto e che conferisce al complesso una adeguata resistenza meccanica. I materiali utilizzati variano dall'acetato di cellulosa (CA) a diversi polimeri come il poliammide (PA), usato nelle fibre cave per i processi di OI, UF e MF; il polisulfone (PS), largamente usato come polimero di base per membrane di UF o come supporto in membrane TFC per OI o NF; i fluoruri di polivinilidene (PVDF), usato in membrane di UF e MF, per la maggiore resistenza al cloro delle membrane PS; politetrafluoroetilene (PTFE), principalmente usato in specifiche membrane di MF e GS; il polietersulfone (PES), il poliacrilonitrile (PAN), il poliestere (PE), il polipropilene (PP), ecc. Membrane omogenee a base di cellulosa (10-100 μm) sono usate nella dialisi, mentre membrane non-porose, usualmente omogenee, in polistirene o divinilbenzene (100-500 μm) sono quelle monopolari per ED. Membrane inorganiche (ceramiche o minerali) sono molto diffuse in applicazioni di MF e UF, queste sono costituite dalla combinazione di metalli, quali alluminio, titanio o zirconio, sotto forma di ossido, nitrato o carburo (Moresi e Lo prestì, 2003).

Le caratteristiche delle membrane sono determinate dalla: (1) porosità, (2) morfologia, (3) proprietà chimico-fisiche superficiali, (4) resistenza meccanica e (5) resistenza agli agenti chimici. Tali caratteristiche sono strettamente dipendenti, oltre che dal materiale, dal metodo e dalla modalità di realizzazione. Proprietà importanti sono anche la temperatura operativa, la resistenza alla degradazione batterica, al compattamento sotto pressione e al lavaggio chimico. Le proprietà superficiali e dei pori influiscono sullo sporco, sul flusso di permeazione e sulla separazione dei soluti. Le proprietà più importanti di una membrana sono la permeabilità e la selettività, cioè rispettivamente un indice del flusso globale di permeazione e un indice di separazione rispetto a due soluti presenti nell'alimentazione.

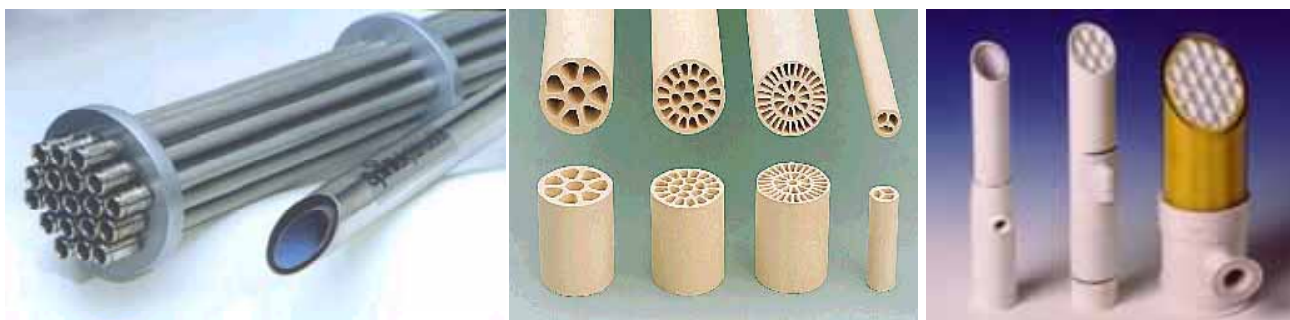
1.5 CONFIGURAZIONE DEI MODULI

Le membrane vengono poi assemblate in strutture multiple più o meno complesse sotto forma di moduli *tubolari*, a *fibre cave* (o capillari), a spirale e a piastra e telaio.

I sistemi *tubolari* (Fig. 1.5) possono consistere in uno o più monoliti ceramici alloggiati all'interno dell'*housing*, o membrane polimeriche a forma di tubo (diametro 6-25 mm), ciascuna racchiusa all'interno di un supporto poroso in resina epossidica rinforzata con fibre di vetro e fissata a due piastre terminali, come i tubi di un tipico scambiatore di calore a fascio tubero. I monoliti sono costituiti in genere da più canali interni con diametro variabile tra 6 a 25 mm. La geometria tubolare trova maggiore applicazioni nei processi di MF e UF. Questi moduli possono poi essere posizionati in serie o in parallelo, rispettivamente, in caso di basse portate di alimentazione o di elevate concentrazioni dei solidi sospesi.

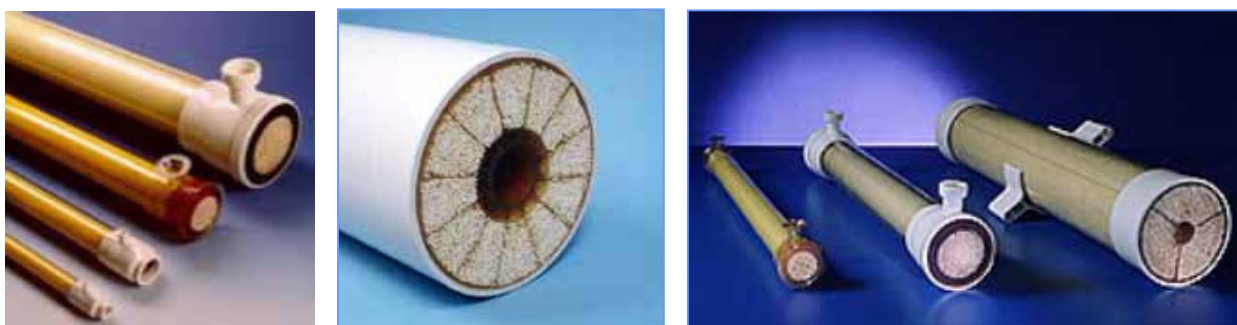
La rimozione del fouling reversibile può essere effettuata per azione meccanica (grazie allo sfregamento esercitato da numerose sferette di spugna di diametro leggermente superiore a quello del tubo sospese nel liquido di lavaggio) o con agenti chimici, quest'ultima viene effettuata rispettando i limiti di resistenza ad agenti acidi e/o basici della membrana. Il principale vantaggio di questi moduli è che sono poco sensibili allo sporcamento e, quindi, possono trattare correnti ad elevata concentrazione di solidi sospesi (es. passata di pomodoro), mentre il principale svantaggio è il costo specifico più elevato (il costo di sostituzione dei tubi porosi non deve più essere considerato, in quanto, una volta che la membrana si è sporcata irreversibilmente oppure si è lesionata, possono essere rinviati al fornitore e riutilizzati con una nuova membrana).

Fig. 1.5 Esempi di moduli tubolari ceramici e polimerici.



I sistemi a *fibre cave* (Fig. 1.6) differiscono dalle tubolari per il diametro interno di molto inferiore, in genere compreso tra 0.2 a 1 mm. La dimensione delle fibre consente di realizzare una densità di impaccamento molto elevata, compensando così i più bassi flussi specifici di permeazione con una maggiore superficie di permeazione. I moduli variano in numero, dimensione e densità di impacchettamento delle fibre polimeriche. Questi moduli, essendo particolarmente sensibili al fouling ed all'ostruzione del canale, sono raccomandati per alimentazioni con concentrazione in solidi sospesi inferiore all'1% p/p. Il fouling irreversibile può essere contrastato con lavaggi periodici in controcorrente. Se le fibre cave sono in PES, queste possono essere sterilizzate con acqua a circa 100°C.

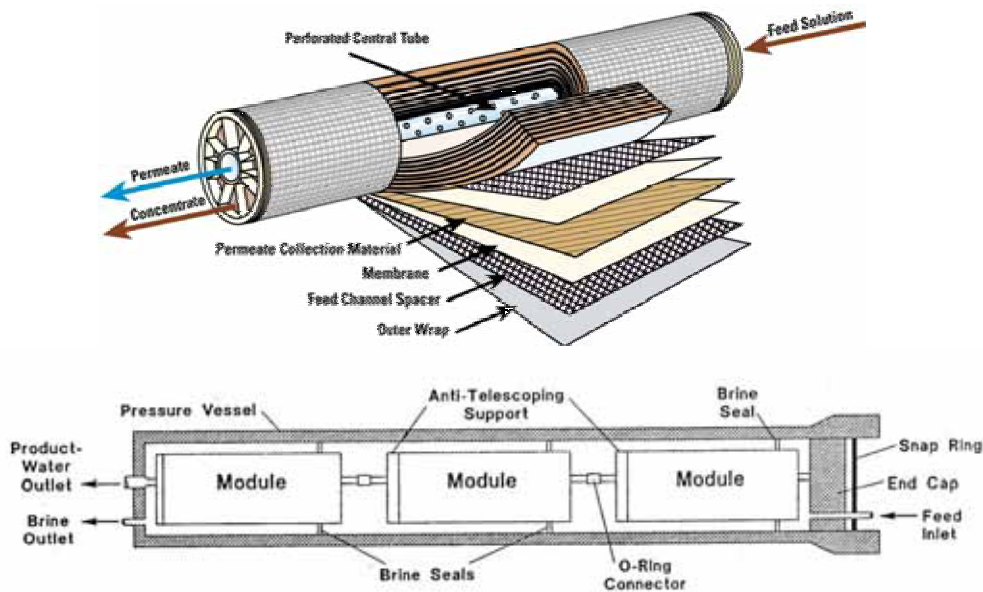
Fig. 1.6 *Esempi di moduli a fibre cave.*



I moduli *a spirale* sono attualmente quelli più competitivi nel costo specifico ed i più compatti. Sono costituiti da due fogli di membrana polimerica separati da un distanziatore (in genere una maglia di polipropilene di diversa configurazione), incollati fra di loro su tre lati ed infine avvolti a spirale intorno ad un cilindro centrale poroso (Fig. 1.7). Questi sistemi abbinano i vantaggi delle strutture tubolari (elevate velocità superficiali) e di quelle a piastra e telaio (facilità costruttiva), mentre gli svantaggi sono nell'impossibilità di trattare soluzioni viscosi o soluzioni con un elevato contenuto di solidi sospesi. I moduli a spirale vengono poi posizionati sia singolarmente che a gruppi di 2 o 6, posti in serie in un'unica cartuccia di contenimento. Le perdite di carico nel modulo possono essere controllate usando spaziatori di diverso spessore (0.76-2.29 mm) ed agendo sulla portata di ingresso.

In genere, detti moduli sono oggi dotati di dispositivi atti ad evitarne la telescopizzazione, nel caso in cui la portata di alimentazione superi quella consigliata. I principali svantaggi di questi moduli sono che l'intero elemento filtrante deve essere sostituito una volta sporcato irreversibilmente e che non sono adatti a trattare soluzioni viscosi o ad elevata concentrazione di solidi sospesi.

Fig. 1.7 Modulo a fibre cave e cartuccia con 3 moduli.



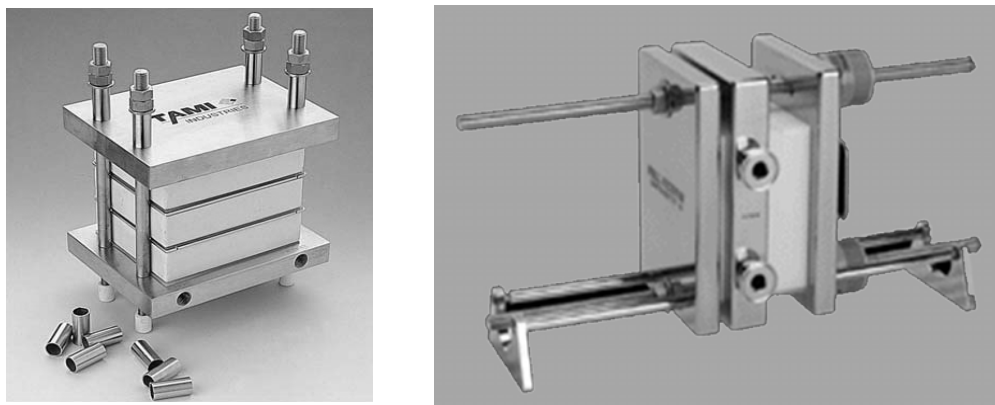
I moduli a *piastre e telaio* (Fig. 1.8) constano di una serie di piatti piani sui quali vengono adagiati i fogli di membrana polimerica, separati da un setto per il flusso del permeato (Ho e Sirkar, 1992; Cheryan, 1998).

Per limitare lo sporco delle membrane sono state messe a punto nuove tecniche di backwashing mediante insufflaggio di aria compressa in luogo del riciclo di parte del permeato, onde evitare la riduzione del flusso netto di permeazione. Le problematiche maggiori di questi moduli sono nelle basse velocità superficiali, che non permettono un controllo del fouling e dello strato polarizzato.

La De Danske Sukkerfabriker (DDS) negli anni 70-80 produsse molti impianti a piastre e telaio per il settore dell'industria alimentare e casearia, bloccandone poi definitivamente la produzione. Il sistema Pleiade® sviluppato

da Orelis S.A. (Miribel, France) consiste in piatti ceramici a membrana (area 0.35 m²) assemblati in posizione orizzontale come uno scambiatore a piastre, con ausilio di guarnizioni per resistere a pressioni fino a 6 bar (Moresi e Lo prestì, 2003).

Fig. 1.8 *Esempio di modulo a piastre e telaio.*



Nei sistemi a piastra e telaio, lo sporcamento delle membrane può essere evitato o meglio limitato applicando pulsazioni periodiche - come nel cosiddetto *Vibratory Shear-Enhanced Processing* offerto da New Logic International (Emeryville, Ca, USA) e da Pall Corp. (East Hills, NY, USA) o ruotando la membrana rispetto ad una serie di elementi raschianti atti a limitare l'accrescimento dello strato polarizzato come nei cosiddetti *Cross Rotational Membrane System* e nel *Centrifugal Membrane Filtration* prodotto da SpinTek Filtration Systems (Huntington Beach, Ca, USA). Questi ultimi sistemi trovano principalmente applicazione in MF ed UF e, se realizzati, in ceramica possono operare anche a 90°C e a contatto di reattivi estremamente alcalini. Nel settore alimentare sono adatti a recuperare il 90% delle sieroproteine dal siero di latte e a concentrare il lievito del pane fino al 35% (p/p).

1.6 MODELLI PER I PROCESSI A MEMBRANA

I numerosi modelli di trasporto citati in letteratura (*Bhattacharyya* e *Williams*, 1992) possono essere divisi in tre categorie distinte: 1. modelli di membrane non porose od omogenee (es. soluzione-diffusione, soluzione-diffusione esteso e soluzione-diffusione-imperfezione); 2. modelli basati sui pori (adsorbimento-capillare preferenziale, pori fini, interazione tensione superficiale-poro); 3. modelli fenomenologici della termodinamica irreversibile (come i modelli di *Kedem-Katchalsky* e *Spiegler-Kedem*); 4. modelli legati al mass-transfer come nella teoria del film. Si riportano in Tab. 1.3 i modelli più largamente utilizzati per descrivere i flussi di permeazione, rispettivamente, del solvente (J_P) e del soluto (J_B) attraverso membrane semipermeabili. Tutti questi modelli, escluso il modello della teoria del film, sono casi speciali del modello descritto da *Mason e Lonsdale* (1990). In tali modelli il permeato ed il retentato possono essere descritti da non più di 4 diversi parametri che hanno valori costanti, se il sistema di separazione riguarda la stessa soluzione e la stessa membrana ed opera a temperatura e a velocità superficiale costanti. La temperatura, così come velocità superficiale, è spesso costante nei processi a membrana industriali e soltanto la pressione e la concentrazione sono generalmente considerate come variabili di processo. Tuttavia, per i casi in cui si ha $\sigma = 1$, ossia quando non si verifica alcuna interferenza soluto-solvente, il modello *Kedem-Katchalsky* si riduce al modello di soluzione-diffusione, che è caratterizzato da appena 2 parametri A_D e B (Tab. 1.3). Per B tendente a zero, il coefficiente di ritenzione del soluto tende ad essere unitario; quindi, il processo a membrana può essere descritto tramite un unico parametro, che è la costante di permeazione dell'acqua attraverso la membrana (A_D). *Niemi e Palosaari* (1993) hanno descritto un metodo per valutare statisticamente gli unici parametri significativi del trasporto effettuando un numero minimo di esperimenti.

Nell'UF l'interpretazione del declino del flusso è particolarmente complessa, oltre gli effetti di polarizzazione, di fouling, sembra intervenire la formazione di un gel layer aderente la membrana, come anche la natura dei soluti che, ad elevate concentrazione, portano a soluzioni altamente viscosi con comportamento non-newtoniano. È proprio la natura dei soluti trattati che rende questo processo molto delicato nella modellizzazione a causa del forte

scostamento delle soluzioni dall'idealità. Sono, infatti, presenti fenomeni come quelli di isteresi che devono essere presi in considerazione per un'adeguata procedura sperimentale. Anche l'interpretazione stessa del fenomeno della polarizzazione e del fouling risulta poco maneggevole e deve essere necessariamente posta in relazione alla natura e al comportamento reologico delle soluzioni. Questi fattori diventano predominanti nel trasporto del soluto nelle condizioni di raggiungimento della zona controllata dal mass-transfer. I modelli presenti in letteratura devono essere quindi considerati con particolare attenzione; questi, infatti, sebbene forniscano informazioni utili dal punto di vista chimico-fisico e termodinamico, devono essere opportunamente generalizzati e modificati in un modello semi-empirico per tener conto della non idealità del processo di UF. Si riportano di seguito i modelli teorici più utilizzati nell'ambito dei processi a membrana, molti dei quali hanno permesso di ricostruire bene i dati sperimentali per l'OI (processo con comportamento dei soluti prossimo all'idealità), ma solo parzialmente i dati dell'UF, soprattutto a bassa concentrazione (Tab. 1.3).

Tab. 1.3 *Principali modelli utilizzati per descrivere il flusso di permeazione del solvente (J_P) e del soluto (J_B) attraverso l'uso di membrane semi-permeabili (Moresi e Lo Presti, 2003).*

MODELLO	EQUAZIONE	Ref.
	$J_P = A_D (\Delta P - \Delta \pi)$	
<i>Soluzione- diffusione</i>	$J_B = B (C_{Bm} - C_{Bp})$	<i>Lonsdale et al. (1965)</i>
	$r_t = \left[1 + \frac{B}{A_D} \frac{1}{\Delta P - \Delta \pi} \right]^{-1}$	
<i>Soluzione- diffusione- imperfezione</i>	$J_P = A_D (\Delta P - \Delta \pi) + A_P \Delta P$	
	$J_B = B (C_{Bm} - C_{Bp}) + A_P \Delta P C_{Bm}$	<i>Sherwood et al. (1967)</i>
	$r_t = \left[1 + \frac{B}{A_D} \frac{1}{\Delta P - \Delta \pi} + \frac{A_P}{A_D} \frac{\Delta P}{\Delta P - \Delta \pi} \right]^{-1}$	

<i>A pori medi</i>	$J_p = \frac{\varepsilon d_p^2 (\Delta P - \Delta \pi)}{32 \eta \Delta x}$	<i>Bird et al. (1960)</i>
<i>Modello a pori fini</i>	$J_p = \frac{(\Delta P - \Delta \pi)}{A_1 C_{BP} + A_2 \eta}$ $r_t = 1 - \left[C_1 - (1 - C_1) e^{-\frac{C_2 J_{vW}}{D_{SW}}} \right]^{-1}$	<i>Jonsson e Boesen (1975)</i>
<i>Teoria della filtrazione convenzionale</i>	$J_p = \frac{\Delta P - \Delta \pi}{\eta (R_m + R_f + R_g)}$	<i>Cheryan (1998)</i>
<i>Termodinamica irreversibile</i>	$J_p = L_p (\Delta P - \sigma \Delta \pi)$ $J_B = B (C_{Bm} - C_{Bp}) + c'_{Bm} J_{vW} (1 - \sigma)$ $c'_{Bm} = (C_{Bm} - C_{Bp}) / \ln(C_{Bm} / C_{Bp})$ $r_t = \frac{\sigma (e^{Pe} - 1)}{e^{Pe} - \sigma}$ $Pe = \frac{(1 - \sigma) J_{vW}}{D_p}$	<i>Kedem e Katchalsky (1958)</i> <i>Spiegler e Kedem (1966)</i> <i>Mason e Lonsdale (1990)</i>
<i>Teoria del film</i>	$J_{p\infty} = k \ln \left(\frac{c_m - c_p}{c_b - c_p} \right)$	<i>Cheryan (1998)</i>

Malgrado il fatto che nessun sistema a membrana commerciale per l'industria alimentare sia stato progettato e installato sulla base di un approccio teorico, tutte le prove sperimentali su impianti in scala di laboratorio e pilota riportate in letteratura sono state simulate tramite uno dei modelli di trasporto riportati in Tab. 1.3, il che ne dimostra una primaria utilità come strumenti di analisi per poi essere opportunamente modificati in modelli semiempirici in sede progettuale dei sistemi a membrana.

Nel caso dei processi a membrana di OI, caratterizzati di solito da una reiezione del soluto non inferiore a 0.99, il modello della filtrazione

convenzionale (*Cheryan, 1998*), modificata sostituendo la viscosità del solvente puro con quello del retentato, appare essere il modello più semplice e il più accurato per correlare il flusso del solvente alla pressione di alimentazione in entrata, alla temperatura ed alla concentrazione del soluto, come osservato nel recupero dei sali di sodio degli acidi citrico, gluconico, itaconico e lattico da soluzioni modello (*Moresi e Lo Presti, 2000*).

Nel caso dei processi a membrana di NF con coefficienti di reiezione del soluto minori di 0.95, il modello di *Kedem-Katchalsky* come modificato da *Spiegler e Kedem (1966)* appare appropriato: ha consentito, ad esempio, una simulazione abbastanza accurata del flusso di permeazione del solvente e del coefficiente di reiezione del soluto durante il recupero del fumarato d'ammonio da soluzioni modello (*Moresi et al., 2002*).

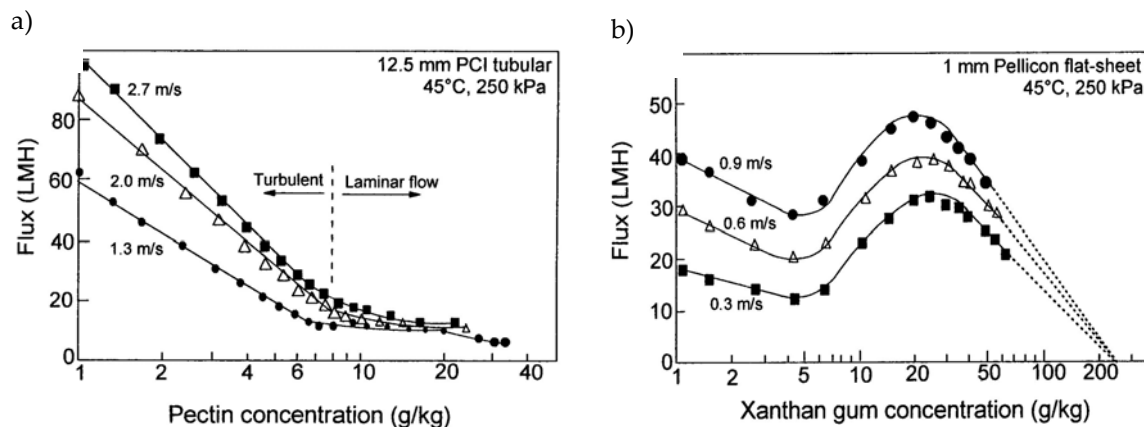
Nel caso di membrane ceramiche tubolari di MF o UF, il modello della filtrazione convenzionale (*Cheryan, 1998*), ove la resistenza di fouling (R_f) varia con legge di potenza con la velocità superficiale dell'alimentazione o con la pressione, è in genere appropriato: ha, ad esempio, permesso di descrivere accuratamente il recupero di lievito di pane o di sodio alginato da soluzioni modello (*Moresi e Lo Presti, 2002*).

A complicare la progettazione degli impianti a membrana e, quindi, la loro diffusione concorre la difficile comprensione dei meccanismi di trasporto di materia in questi sistemi. Questa difficoltà è stata chiaramente rilevata da *Dream (2000)*, che ha proposto un approccio unitario per i processi di filtrazione a membrana dove l'effetto dello strato di polarizzazione può essere dapprima trascurato, semplificando il progetto dell'unità di processo a membrana, e poi riconsiderato per valutare se il grado di sovradimensionamento rientra nelle normali regole di progetto degli impianti dell'industria chimica. Più specificatamente, nel settore della MF la pletora di modelli disponibili presenta alcuni elementi comuni, quali la determinazione della permeabilità specifica della membrana nei confronti dell'acqua demineralizzata e del flusso di permeazione del solvente in condizioni pseudo-stazionarie onde stimare la resistenza dello strato polarizzato in dette condizioni. Tuttavia, le regole empiriche proposte per predire l'effetto dei principali parametri operativi (velocità tangenziale, pressione applicata, temperatura) e delle proprietà chimico-fisiche (natura, densità e comportamento reologico) della sospensione

in esame appaiono diverse, in quanto si traducono in modelli puramente empirici (Baker *et al.*, 1985; Riesmeier *et al.*, 1990; Schneider e Klein, 1982) oppure pseudo-teorici (Davies, 1992).

Nel campo dell'UF, all'aumentare di c_B , si è infatti osservato che l'andamento del flusso di permeazione limite in funzione del logaritmo della concentrazione del soluto devia dal modello lineare decrescente, tipico dell'OI, per tendere a valori praticamente costanti, ma nettamente diversi da zero (Pritchard *et al.*, 1995). Ciò si è ad es. osservato durante la concentrazione della pectina in moduli tubolari da 12.5 mm di diametro interno con cut-off 65 kDa in condizioni laminari per concentrazioni di pectina comprese fra 8 e 20 g/kg (Fig. 1.9a). In altre esperienze si è notato che J_P può addirittura incrementare con l'aumento di c_B , come ad es. per lo xantano, dove J_P tende ad incrementare fra 5 e 20 g/kg per raggiungere un valore massimo leggermente superiore al valore iniziale per poi decrescere all'aumentare della concentrazione fra 20 e 50 g/kg (Fig. 1.9b). Questo effetto singolare appare dovuto all'elevato aumento dello sforzo di taglio alla parete (proporzionale alla viscosità) che, assottigliando lo strato di polarizzazione, provoca un maggior flusso di permeazione.

Fig. 1.9 Effetto della concentrazione del soluto (a) pectina; (b) xantano sul flusso volumetrico di permeazione del solvente (J_P) in moduli a membrane rispettivamente tubolare e piana (Pritchard *et al.*, 1995)



Per superare queste incertezze, che di fatto hanno limitato e limitano la diffusione dei processi a membrana, unitamente alla carenza di equazioni di progetto affidabili, occorre dunque riferirsi ad esperimenti su impianti in scala

da laboratorio o pilota della durata di diversi mesi, che spesso il cliente finale rifiuta. Ne consegue, dunque, la necessità di ricorrere ai modelli indicati in Tab. 1.3 cercando di valutare accuratamente la significatività statistica dei parametri indipendenti nelle condizioni operative di interesse ed opportunamente modificarli in modelli semiempirici.

1.7 PRODUZIONE E CARATTERIZZAZIONE DELLE MEMBRANE DI UF

Le membrane di UF si distinguono in polimeriche e ceramiche, i cui materiali tipici sono riportati in Tab. 1.5. La formazione di strutture asimmetriche sono un importante elemento di successo per l'UF, in quanto tali strutture permettono di avere dal lato di alimentazione una sottile pelle selettiva e una interna più porosa con funzione di supporto meccanico. Le membrane polimeriche più diffuse sono quelle in polisulfone, acetato di cellulosa, poliammide e vari tipi di fluoropolimeri. Queste membrane sono tipicamente prodotte con il metodo di inversione di fase, nella quale la soluzione omogenea del polimero è convertita in polimero a struttura porosa attraverso agenti precipitanti.

La formazione della struttura asimmetrica è stata spiegata da *Wijmans et al.* (1985) attraverso due fasi di separazione:

1. gelificazione e formazione dello strato microporoso;
2. smescolamento in fase liquida seguita dalla gelificazione per lo strato poroso.

Tab. 1.5 *Principali materiali utilizzati per la realizzazione di membrane per l'UF.*

Polimeriche	Ceramiche
Polisulfone	γ -Allumina/ α -Allumina
Polietersulfone	Vetro borosilicato
Acetato di cellulosa	Carbone pirolizzato
Cellulosa rigenerata	Zirconia
Poliammide	(94-96% ZrO ₂ ,
Poliacrilonitrile	4-6 % CaO o altri ox)
Fluoruro di Polivinilidene	

La gelificazione è indotta allontanando il solvente con l'aggiunta di agenti precipitanti. Sulla gelificazione del corpo influisce la formazione dello strato microporoso che agisce da barriera alla diffusione (*Strathmann e Kock, 1977*). Il diagramma ternario (polimero, solvente, non-solvente) è uno strumento utile per conoscere la struttura della membrana in funzione della concentrazione della colata (*Lonsdale e Kock, 1977*). Il diagramma di fase ternario è noto per diversi sistemi, come l'acetato di cellulosa, il polisulfone e l'ossido di polietilene.

I polimeri idrofobici, come il polisulfone o il fluoruro di polivinilidene (PVDF), possono essere modificati per aumentare il flusso di permeazione, diminuire lo sporcamento od ottenere altre desiderate caratteristiche.

1. *Reazione del polimero di base con gruppi idrofili sospesi*: un comune es. è la solfatazione del polisulfone con acido clorosolfonico (*Quentin, 1973*);
2. *Innesto di specie idrofile sulla superficie di una membrana*: tale metodo è critico in quanto la membrana di base non deve essere danneggiata dal trattamento chimico. *Cobasso (1980b)* descrive la solfonazione di membrane a fibre cave di polisulfone usando l'acido solforico. Il fluoruro di polivinilidene può essere fatto reagire con composti come etere di cellulosa o inositolo in ambiente mediamente alcalino (*Madsen, 1989*). Il trattamento del polisulfone con plasma di NH_3 , con altre reazioni di clorazione in ambiente mediamente acido sono state descritte da *Wolff, Steinhäuser e Ellinghorst (1988)*. Una semplice tecnica è quella di rivestire la membrana polimerica; per es. la membrana in PVDF può essere rivestita con il copolimero alcol di vinile-acetato di vinile (*Kasai e Kojama, 1986*). Il polivinilpirrolidone, inglobato in una matrice di polietereammide durante la colata, permette di incrementare l'idrofilicità della membrana (*Smolders 1989*);
3. *Miscela di polimeri*: quali ad es. le miscele di acetato di cellulosa con polistirene e ossido di polietilene esterificato (*Cobasso, 1980b*) e di fluoruro di polivinilidene con polielettroliti cationici (*Mir, 1983*). Membrane sono state anche prodotte mescolando un materiale inorganico in una matrice polimerica, consentendo miglioramenti nella resistenza meccanica (*Kulprathipanja et al., 1988*).

Le membrane polimeriche, prodotte con lo stesso materiale e nella stessa concentrazione della soluzione di colata, possono presentare porosità superficiali diversificate in base alle condizioni di colata e al tipo di solvente utilizzato. Nella membrana dal lato del permeato è possibile creare una struttura con macrovuoti che permettono di ridurre la resistenza al trasferimento di massa, ma possono limitare la pressione operativa del lato del retentato.

Sebbene l'acetato di cellulosa, rispetto al polisulfone, presenti a parità di reiezione un flusso di permeazione maggiore, quest'ultimo viene utilizzato in molti processi di separazione per la sua maggiore stabilità. Il polietersulfone è utilizzato in sostituzione del polisulfone nel settore dell'industria alimentare, dove si richiede sterilizzazione con acqua a circa 100°C. *Hvid et al.* (1990) hanno discusso la preparazione di membrane composite a film sottile (TFC), tipicamente usate nell'ambito dell'osmosi inversa e nella nanofiltrazione, utilizzando poliurea/poliuretano con cut-off (basato su destrano) compreso fra 3 e 500 kDa. *Di Leo et al.* (1991) hanno sviluppato una membrana composita asimmetrica, con una struttura lato alimentazione microporosa e una zona intermedia con diametro medio dei pori minore del substrato di supporto (c.a. 0.2 μm). Questa membrana è particolarmente utilizzata per trattenere selettivamente virus da soluzioni contenenti proteine.

Membrane inorganiche per UF, costituite da allumina, hanno un diametro dei pori compresi tra 1-100 nm e sono prodotte con il metodo "*slip-casting*", che consiste nel rivestire un supporto poroso di $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ con strati ripetuti di particelle di $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, aventi dimensioni uniformi, con diametri via-via decrescenti (*Hsieh*, 1988; *Hsieh, Bhawe e Fleming*, 1988; *Bhawe*, 1989). Le membrane di MF sono costituite solo da particelle $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (supporto e rivestimento), che le rendono più stabili rispetto alle membrane di UF.

La permeabilità dell'acqua in una membrana con diametro medio dei pori pari a ~4 nm è di 0.01 $\text{dm}^3 \text{m}^{-2} \text{h}^{-1} \text{bar}^{-1}$. Tecniche particolari di "*slip-casting*" sono state usate per creare una struttura a nido d'ape con diametro dei pori di 5 nm, questo approccio permette di abbassare i costi delle membrane per unità di superficie e ottenere delle strutture più compatte. Commercialmente sono disponibili membrane in zirconia, supportate su diversi materiali, quali carbone, acciaio inox e allumina.

Le caratteristiche della membrana sono conferite, oltre che dal materiale costituente, dalla porosità e morfologia della struttura e dalle proprietà superficiali. Le principali tecniche per determinare il diametro dei pori sono le seguenti:

1. Determinazione della pressione di gorgogliamento (BP);
2. Porosimetro al mercurio (MP);
3. Microscopio elettronico (SEM o TEM);
4. Variazione della reiezione del soluto (Ra);
5. Metodi basati sull'assorbimento;
6. Misurazione NMR.

Dai primi tre si hanno buone risposte per diametro dei pori maggiori di 10 nm, sebbene con procedure particolari possano misurare diametri dell'ordine di 1 nm.

Il metodo BP misura la pressione richiesta per spingere un liquido, attraverso i pori di una membrana, con un fluido di servizio immiscibile con il precedente. Inizialmente tale prova era condotta riempiendo la membrana di acqua e insufflando dal basso aria. Le bolle d'aria penetrano nella membrana e aprono i pori a partire da quelli di dimensione maggiore, incrementando la pressione ad una velocità di 1 bar/min. Dal monitoraggio del flusso di aria e della pressione si stima la distribuzione dei pori. Quando tutti i pori sono aperti, l'aumento del flusso è proporzionale all'incremento della pressione.

Il problema di tale metodo è nell'elevata pressione richiesta per una tipica distribuzione del diametro dei pori nelle membrane di UF, a causa dell'elevata tensione d'interfaccia aria/acqua (73 dyn/cm). La pressione può essere ridotta con l'aggiunta di alcoli, come isopropanolo o isobutano. Il valore del punto di *gorgogliamento* dipende anche da altri parametri come la velocità di incremento della pressione, la lunghezza dei pori e la temperatura (tutti questi parametri influenzano la tensione interfacciale). *Bechhold et al.* (1931) hanno sviluppato la seguente equazione tenendo in considerazione suddetti parametri:

$$d_p = \frac{a\gamma}{P} \left[1 + \frac{2\ell}{\gamma} \left(\frac{dP}{dt} \frac{\eta_1 + \eta_2}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (1.11)$$

dove P è la pressione, γ è la tensione interfacciale, ℓ la lunghezza del poro e η_i la viscosità dei due fluidi immiscibili. Il metodo BP è descritto nelle norme ASTM F316-80 e British Standard 6410.

Il metodo MP è una variante del precedente, dove il mercurio è utilizzato per riempire la membrana asciutta, il diametro dei pori è così espresso:

$$d_p = -4\gamma \cos \theta / P \quad (1.12)$$

dove θ è l'angolo di contatto mercurio/polimero. La tensione superficiale del mercurio è 485 dyn/cm; quindi si richiedono elevate pressioni che possono comprimere la membrana o distorcere l'imbocco del poro (*Liasbrastre e Orr, 1978*).

La scansione con microscopio elettronico (SEM) permette la misura diretta della porosità totale e del diametro dei pori di membrane asciutte. Tale metodo è limitato ad un diametro dei pori maggiore di 5 nm. Il microscopio elettronico a trasmissione (TEM) ha una migliore risoluzione, ma presenta un procedimento più complesso.

Il metodo R_a è quello più comunemente utilizzato per caratterizzare la distribuzione del diametro dei pori nelle membrane di UF; si basa sulla misura della reiezione al variare di soluti con peso molecolare o diametro idrodinamico crescenti. La procedura standard del test non è stata ancora definita. Vari soluti sono stati utilizzati per il test di reiezione: sali, zuccheri, proteine purificate (albumina, γ -globulina), destrano e polietilenglicol. Dalla correlazione del peso molecolare con il diametro idrodinamico del soluto è possibile risalire al diametro dei pori una volta determinata la reiezione di vari soluti. *Sarbolouki (1982)* ha diagrammato il cut-off delle membrane in funzione del diametro medio dei pori. Naturalmente tale curva può essere utilizzata solo come una selezione primaria poiché la reiezione della membrana dipende principalmente dalla configurazione sterica della macromolecola. Le proteine globulari sono trattene più facilmente rispetto ai polisaccaridi ramificati o polimeri flessibili (*Porter, 1979; Cheryan, 1998*). Il test deve essere condotto in condizioni dove è minimizzata al massimo la formazione del gel-layer o dello strato polarizzato: bassa concentrazione del soluto ($\sim 0.1\%$ p/p), elevata agitazione o elevata velocità superficiale e bassa pressione.

Analisi della distribuzione dimensionale dei pori per mezzo dell'adsorbimento/desorbimento dei gas è basata sull'equazione di *Kelvin* che esprime la riduzione della tensione di vapore (P_s) di una goccia di liquido in equilibrio con il proprio vapore. La curvatura del menisco del vapore condensante in un poro dipende dalla dimensione del poro (r_p):

$$RT \ln \frac{P_s}{P_o} = - \frac{2\gamma \tilde{V}_\ell}{r_p - \Delta} \cos \theta \quad (1.13)$$

dove R è la costante universale dei gas, T la temperatura assoluta, γ la tensione superficiale, θ l'angolo di contatto, $\tilde{V}_\ell$ il volume molare del vapore condensante, P_o la tensione di vapore e Δ lo spessore del film di vapore adsorbito nei pori. Tale riduzione della tensione di vapore spiega perché la condensazione si ha prima nei pori di dimensione minore. La procedura è stata descritta da *Dollimore e Heal* (1964). Il metodo permette di caratterizzare i pori con diametro compreso tra 0.7 e 10 nm.

La spettroscopia ad elettroni per le analisi chimiche (ESCA), la spettroscopia ad infrarossi a riflessione totale attenuata (ATR-IR) e la misura dell'angolo di contatto sono metodologie utilizzate per la determinazione delle proprietà superficiali della membrana (*Fonteyn, Biysterbosch e Van't Riet, 1987; Oldani e Shock, 1989*). La determinazione delle proprietà superficiali, permette di individuare le caratteristiche intrinseche della membrana, gli effetti delle modifiche superficiali, come trattamenti chimici o rivestimenti, e la tipologia di sporcamento.

Si hanno diverse tipologie di configurazione dei moduli a membrana, dal tipo commerciale a quello di laboratorio. Le membrane polimeriche sono estruse secondo una geometria piana (poi utilizzata per i moduli a spirale e a piastre) o cilindrica (per moduli tubolari o a fibre-cave). Le membrane ceramiche sono generalmente di tipo tubolare o monolitico; dischi piani sono disponibili per applicazioni di laboratorio. La scelta del modulo dipende dal tipo di alimentazione, valutando gli effetti di sporcamento od ostruzione dei pori. Altri criteri riguardano i costi per unità di superficie filtrante ed il volume di hold-up, quest'ultimo particolarmente importante per le applicazioni dove il fine è la concentrazione dei soluti. I moduli si possono classificare a flusso turbolento (generalmente di tipo tubolare) o a flusso laminare (moduli a spirale,

fibre cave e piastre e telaio). Il modulo a spirale è la configurazione più utilizzata quando l'alimentazione ha una bassa torbidità, in virtù del basso costo specifico, anche se ha una relativa facilità di intasamento.

Le strategie per il controllo della concentrazione di polarizzazione e dello sporcamento prevedono:

1. la scelta di appropriati materiali per la membrane;
2. la manipolazione del flusso;
3. l'applicazione di addizionali forze motrici;
4. l'uso di opportune procedure di lavaggio.

Il materiale costitutivo delle membrane influenza le caratteristiche dello sporcamento dei moduli in termini di adsorbimento del soluto.

Gli effetti dell'adsorbimento sono legati alle interazioni di *van der Waals*, ai legami idrogeno, agli effetti elettrostatici, al trasferimento di cariche, ai dipoli, ecc. Zuccheri e polisaccaridi sono caratterizzati da interazioni idrofile, mentre le proteine, tensioattivi, ecc. possono presentare interazioni sia idrofile che idrofobe. L'uso di membrane, caricate superficialmente con rivestimento catodico, presenta importanti effetti elettrostatici (*Mir*, 1983).

Le membrane commerciali consentono un controllo della concentrazione di polarizzazione attraverso due metodologie: incremento dello sforzo di taglio (canali di passaggio sottili, elevate velocità superficiali) o dispositivi che inducono maggiore turbolenza o l'uso di particolari modalità d'immissione dell'alimentazione (portata variabile o associata con fase gassose).

Belfort (1987; 1989) recensì le principali tecniche di controllo dei fenomeni di polarizzazione. In quest'ambito sono state introdotte alcune tecniche innovative, che non hanno purtroppo avuto finora alcuna applicazione su scala industriale. Si citano le tecniche più interessanti:

1. *Flusso Pulsato*: *Bauser et al.* (1982) riportano un incremento del 40% nel flusso di proteine, dopo 2-3 ore, con una frequenza del flusso di 1 Hz;
2. *Corrugazione della superficie*: sono dispositivi che canalizzano il flusso favorendo la formazione di vortici;
3. *Vortici di Taylor*: è un dispositivo costruito ponendo all'interno della membrana tubolare un cilindro coassiale che, posto in rotazione, dà origine ai vortici di Taylor, che permettono di controllare lo spessore dello strato polarizzato;

4. *Sospensioni di particelle*: è stato mostrato come l'aggiunta di particelle grossolane (diametro medio dell'ordine di decine di micron) influisce positivamente sul fouling reversibile, permettendo di ottenere, a parità di condizioni, flussi di permeazione maggiori (Noordman et al., 2002);
5. *Progettazione di nuovi moduli*: sono stati proposti sistemi di controllo dello strato polarizzato, di tipo meccanico (raschiatori, sistemi centrifughi, ecc...).

Le procedure di lavaggio ristabiliscono o migliorano la permeabilità della membrana. Non tutte intervengono chimicamente, ad es. periodiche inversioni di flusso prevengono particolari forme di intasamento, o periodiche riduzioni di pressione lato alimentazione permettono il controllo del *gel-layer* e stabilizzano il flusso nelle membrane a spirale.

La permeabilità delle membrane tubolari di diametro dell'ordine di 6-25 mm possono essere ristabilite tramite tecniche di lavaggio meccaniche, favorendo la ricircolazione di particolari spugne.

Lavaggi con l'utilizzo acidi minerali sono utilizzati per la risolubilizzazione di sali precipitati o minerali incrostanti. L'idrossido di sodio, spesso in combinazione con ipoclorito di sodio, solubilizza depositi di grassi e proteine. La soluzione di lavaggio è solitamente fatta ricircolare a bassa pressione per prevenire la penetrazione degli agenti sporcanti nella membrana.

1.8 CONFIGURAZIONE DEL PROCESSO DI UF

Gli schemi operativi base nei processi di UF sono i seguenti:

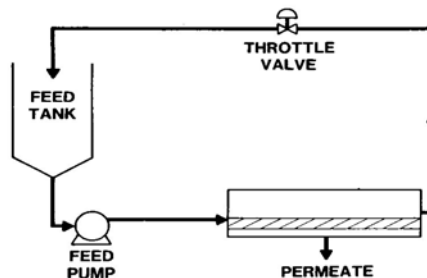
1. Discontinuo (batch);
2. Continuo con riciclo (*feed-and-bleed*);
3. Diafiltrazione.

Esempi di queste modalità e altre tipologie sono illustrate da Cheryan (1998). L'operazione in batch (Fig. 1.10) è la più semplice modalità operativa ed è quella che ha maggiori efficienze a parità di superficie di permeazione. Esso consiste nel concentrare una soluzione allontanando continuamente il permeato. Le equazioni che descrivono l'operazione batch sono analoghe a quelle usate per il reattore *plug-flow*:

$$\frac{dV_R}{dt} = -J_P (c_R) A_m \quad (1.14)$$

$$V_o c_{Ro} = V_t c_R + A_m \int_0^t J_P (c_R) c_P(t) dt \quad (1.15)$$

Fig. 1.10 Schema della configurazione in batch.



Il termine V rappresenta il volume istantaneo dell'alimentazione, J_P il flusso di permeazione, c_R la concentrazione del retentato, c_P la concentrazione del permeato e t il tempo. La relazione tra il flusso e la concentrazione al variare delle variabili operative è esprimibile con uno dei modelli precedentemente riportati (Tab. 1.3).

Nel caso in cui la reiezione sia indipendente dalla concentrazione dell'alimentazione, c_R è funzione della concentrazione iniziale per mezzo del

coefficiente di reiezione apparente (r_a) e dal rapporto di concentrazione volumetrico VCR ($=V_o/V_R$) (Cheryan 1998):

$$c_R = c_o(VCR)^{r_a} \quad (1.16)$$

Nei casi dove si ha l'immediata formazione del gel-layer anche in corrispondenza di un basso valore di VCR, l'ipotesi di reiezione costante è valida e l'Eq. (1.16) può essere utilizzata per stimare c_R .

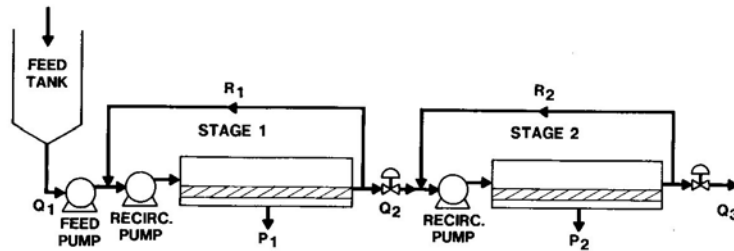
La modalità *feed-and-bleed* (Fig. 1.11) è comunemente usata nell'industria alimentare. L'incremento del numero di stadi incrementa l'efficienza del processo. Le equazioni che descrivono uno stadio sono analoghe a quelle del reattore a continuo a mescolamento perfetto (CSTR):

$$Q_{n-1} = A_n J_P(c_n) + Q_n \quad (1.17)$$

$$Q_{n-1}c_{n-1} = A_n J_P(c_n)c_{np} + Q_n c_n \quad (1.18)$$

dove Q_n rappresenta la portata di alimentazione allo stadio n con superficie pari ad A_n .

Fig. 1.11 Schema di un'operazione continua con due stadi a configurazioni *feed-and-bleed*.



Dall'Eq. (1.18) è evidente che gli stadi successivi al primo sono caratterizzati da portate minori. La velocità superficiale è mantenuta costante in ogni stadio, per permettere il controllo dello strato polarizzato, attraverso una configurazione a cascata (decremento del numero di moduli in parallelo per ogni stadio) o variando la configurazione/geometria del modulo. Maggiore è il numero degli stadi più l'efficienza approssima quella del sistema batch.

Solitamente, tre o quattro stadi sono sufficienti per simulare un'operazione batch. La concentrazione dell'effluente dallo stadio n è espressa dalla seguente:

$$c_n = c_{n-1} \frac{VCR_n}{VCR_n - r_a(VCR_n - 1)} \quad (1.18)$$

dove $VCR_n (=Q_{n-1}/Q_n)$ è il rapporto di concentrazione volumetrico relativo allo stadio n .

La diafiltrazione è un'alternativa alle precedenti configurazioni che permette superare i limiti dovuti ai bassi flussi di permeazione in corrispondenza di elevate concentrazioni o di migliorare la rimozione di specie attraverso il permeato. Il processo consiste nel diluire la soluzione da trattare, ad es. con acqua, ed è utilizzata principalmente nelle applicazioni dove si vuole massimizzare la purezza del prodotto da recuperare, che può essere confinato nel retentato o nel permeato.

La diafiltrazione può essere di tipo sequenziale, dove dopo ogni concentrazione segue una diluizione del retentato, la concentrazione di ogni specie nel retentato è così espressa:

$$c_R = c_o (VCR)^{1+n(r_a-1)} \quad (1.19)$$

dove n è il numero di stadi sequenziali.

La diafiltrazione in continuo consiste nell'aggiungere progressivamente il diluente. La concentrazione del retentato può essere espressa in termini di fattore di diluizione ($DF = \text{volume di diluente aggiunto}/\text{volume iniziale dell'alimentazione}$):

$$c_R = c_o \exp[-DF(1 - r_a)] \quad (1.20)$$

1.9 COSTI

L'elevato costo specifico delle membrane di fatto ne limita la diffusione, ma un'analisi dei costi di investimento e di gestione devono essere ben valutati, soprattutto in quei casi dove l'introduzione dell'UF può influenzare significativamente la qualità del prodotto finale e la riduzione dei costi globali del processo, grazie alla possibilità di operare con soluzioni più concentrate e più purificate.

Si riportano le spese tipiche di installazione e gestione di un processo a membrana:

1. Capitale di investimento per acquisto dei moduli a membrana e degli accessori ancillari;
2. Costo di sostituzione dei moduli a membrana;
3. Spese del lavaggio chimico;
4. Consumo energetico;
5. Costo del personale;
6. Ammortamento.

I primi due sono i fattori caratteristici dei processi a membrana, mentre gli altri sono tipici dei processi industriali. Questi costi possono essere controbilanciati da benefici economici come il recupero di prodotti, materiali ed energia, attraverso il riciclo delle correnti di processo, il miglioramento della qualità finale del prodotto e la riduzione della quantità di reflui. *Cheryan* (1998) afferma che la progettazione su scala industriale deve essere preceduta da una sperimentazione su impianto pilota, dove possono essere accuratamente valutate le problematiche legate al fouling ed eventuali fenomeni di deterioramento della membrana.

I costi energetici (raffreddamento, riscaldamento, pompaggio dei liquidi) rappresentano in genere il 10-15% dei costi operativi totali. Tipici consumi energetici per unità di volume di permeato sono compresi tra 0.3-1.5 kWh/m³ o in termini di unità di superficie installata 10-150 W/m².

Beaton e Steadly (1982) hanno effettuato un'analisi dei costi e proposto una ripartizione tipica dei costi (Tab. 1.6), anche se il contributo dei costi di investimento e quelli di sostituzione delle membrane sono fortemente legati al flusso di permeazione, alla durata e al costo di un singolo modulo.

Tab. 1.6 *Ripartizione dei costi fissi ed operativi in un impianto di UF (Beaton e Steadly, 1982)*

	%
Costo d'installazione	38
Sostituzione delle membrane	27
Consumo energetico	16
Manodopera	10
Soluzioni di lavaggio	5
Manutenzione	4

La discussione dei costi di un impianto di UF deve tener conto che è un processo relativamente nuovo e che l'economicità può variare da applicazione ad applicazione in base ad un'analisi dei benefici apportati rispetto al procedimento tradizionale.

La progettazione di un sistema di UF risulta molto complesso e richiede di conoscere tutte le specifiche del processo e gli obiettivi finali; inoltre, è indispensabile la conoscenza delle proprietà chimico-fisiche della soluzione da trattare e dei costi di acquisto, installazione ed operativi.

La prima considerazione entra nella scelta della membrana: materiale, dimensione media dei pori, caratteristiche superficiali, ecc...; tutti questi parametri critici influiscono sulla permeabilità e sulla selettività della membrana stessa. Sebbene la scelta della membrana sia basilare, è la configurazione del modulo che ne determina la risposta finale, in virtù delle condizioni fluidodinamiche, che come già evidenziato, influiscono sul mass transfer globale. Infine, l'attenzione va focalizzata sulla configurazione del processo, in continuo, in batch o nelle loro configurazioni intermedie. Il processo deve essere effettuato alla maggiore temperatura compatibile con i limiti termici della membrana e del soluto da trattare. La temperatura permette di abbassare la viscosità della soluzione ed eventualmente controllare i fenomeni di polarizzazione e di fouling, il che consente di ottenere maggiori flussi di permeazione e diminuire i costi di pompaggio.

1.10 APPLICAZIONI DEL PROCESSO DI UF

L'UF è un processo di separazione basato sul setacciamento molecolare, le membrane di UF presentano un diametro dei pori compresi tra 10-100 nm e trattengono specie con massa molecolare numero medio (M_n) comprese tra 0.3 e 500 kDa. Tipiche specie trattate sono i biopolimeri (proteine, polisaccaridi), le particelle colloidali, gli enzimi e le emulsioni, il che rende questo processo adatto in molteplici applicazioni del settore alimentare, bevande comprese, fermentativo, farmaceutico e biochimico, oltre che quello delle depurazione delle acque e degli effluenti.

L'UF può essere usata in luogo di processi di flocculazione, centrifugazione, separazione termica, filtrazione a letto di sabbia, adsorbimento su carbone attivo, scambio ionico, trattamenti biochimici, ecc.

L'elevata massa molecolare di queste specie comporta un valore della pressione osmotica molto basso e, simultaneamente, una bassa diffusività in fase liquida. Lo sporcamento della membrana e lo strato di polarizzazione sono quindi, i fattori che influenzano maggiormente il decadimento del flusso di permeato. La selezione della membrana, la progettazione del modulo e la scelta delle condizioni operative devono mirare a ridurre le resistenze al trasferimento di massa nella fase liquida e nell'eventuale strato gelificato aderente alla membrana (*gel-layer*). La scelta della membrana è principalmente legata alla tendenza a sporcamento.

Le principali applicazioni dell'UF riguardano:

- il frazionamento;
- la chiarificazione;
- la concentrazione;
- la rimozione di cariche batteriche.

Nella Tab. 1.4 si riporta una sintesi delle principali applicazioni nel settore alimentare, unitamente alle caratteristiche delle membrane (materiale, configurazione, cut-off), ai flussi di permeazione ed ai coefficienti di reiezione apparente (r_a).

Tab. 1.4 Recensione delle caratteristiche delle membrane [materiale, cut-off, configurazione, J_p e coefficiente di reiezione apparente (r_a)]. C: Ceramic; HF: Hollow-Fibre; PS: Polysulfone; PES: Polyethersulfone; PAN: Polyacrylonitrile; PF: Plate-and-Frame; SW: Spiral-Wound; T: Tubular; TFC: Thin Film Composite.

Application	Example	Membrane module characteristics				
		Type	Material	Cut-off (kDa)	J_p ($\text{dm}^3 \text{m}^{-2} \text{h}^{-1}$)	r_a (%)
Fractionation	Milk or whey (protein from lactose and minerals)	PF, SW, T	C, PS, PES	10-100	5-100	70-97
	Oil fractions from oil-in-water emulsions	SW	TFC	8	10-13	70-90
Clarification	Alcoholic juices and beverages	HF, SW, T	PAN, PS, PES	10-100	5-100	70-97
	Removal of colloids, pigments	HF, T	PAN, PES	10-50	5-50	70-83
Concentration	Albumin and proteins	PF, SW, T	C, PS, PES	10-100	5-30	70-83
	Polysaccharides (carrageenan, xanthan)	HF	PS	500	5-10	-

Fra le applicazioni dell'industria alimentare i processi di UF più promettenti riguardano l'industria casearia (Cheryan, 1998; Daufin et al. 1998; Nielsen, 2000), ossia:

- la sanitizzazione del latte scremato e del siero (rimozione batteri e spore);
- la concentrazione e il frazionamento delle sieroproteine (es. purificazione α -lattoalbumine e β -lattoalbumine);
- la preconcentrazione del latte nella produzione di formaggi freschi;
- il trattamento dei reflui nei processi caseari.

Nel settore dell'industria delle bevande e delle fermentazioni, l'UF trova interessanti applicazioni nella:

- chiarificazione dei succhi di frutta;
- chiarificazione e stabilizzazione dei mosti d'uva e del vino;
- dealcolizzazione della birra;
- rimozione di polifenoli e altri specifici composti dai mosti d'uva e dal vino;
- recupero di polisaccaridi microbici;
- recupero di enzimi da brodi fermentazioni.

Altre applicazioni importanti si hanno in campo biotecnologico, farmaceutico e nel trattamento delle acque reflue.

I procedimenti di estrazione dei polisaccaridi sono in genere basati sulla loro solubilizzazione in acqua calda a pH leggermente acido o alcalino. Per eliminare le impurezze (sali, proteine, pigmenti, etc.) si opera in genere una filtrazione. Il polisaccaride si recupera dal filtrato per gelificazione ricorrendo all'aggiunta di additivi, per sineresi o per evaporazione. L'impiego dei processi di UF permette di ridurre i consumi energetici da 30-50 kWh/m³ di acqua evaporata a 10-25 kWh/m³ (Álvarez *et al.*, 1998).

Questi processi permettono di migliorare la qualità finale del prodotto, allontanando con il permeato la maggior parte dei pigmenti, dei sali e degli zuccheri residui. Al tempo stesso, il frazionamento con membrane aventi un dato cut-off permette di eliminare i polisaccaridi a minor massa molecolare; inoltre, pre-concentrare la soluzione significa ridurre i costi delle operazioni di precipitazione e di distillazione del solvente impiegato. Infine, le acque madri e gli effluenti da smaltire possono essere ulteriormente trattate con membrane di UF, aumentando così la resa finale del processo di estrazione e minimizzando il carico organico degli affluenti da smaltire.

Nel caso della produzione di alginato di sodio tramite *Azotobacter vinelandii* DSM 576, ove il mezzo di coltura a fine fermentazione contiene non più di 4 kg di alginato m⁻³ (Clementi *et al.*, 1999), l'impiego di membrane di UF potrebbe consentire l'ispessimento delle soluzioni, riducendo in tal modo la quantità di alcool (etilico od isopropilico) necessario per provocarne la flocculazione e, di conseguenza, i costi di recupero dell'alcool dalle acque madri per distillazione.

Il siero di latte è il principale sottoprodotto della produzione di formaggi o di caseina e rappresenta il 90% circa in volume del latte. Il siero di latte di mucca ha un contenuto proteico pari al 10% p/p su base secca, mentre il restante 90% p/p è costituito soprattutto da lattosio, grassi e sali minerali.

Incrementando il contenuto proteico fino al 35%, il successivo essiccamento del siero permette di ottenere un prodotto in polvere arricchito in proteine utilizzabile come integratore alimentare nell'allevamento del bestiame. Con l'uso della diafiltrazione l'arricchimento delle proteine può raggiungere l'80% e le sieroproteine possono essere utilizzate nell'industria alimentare come gelificanti, emulsionanti, ecc... Processi relativamente recenti sono stati sviluppati per la produzione di varie tipologie di formaggi (Rosemberg, 1995).

L'uso della UF per preconcentrare il latte di un fattore di concentrazione volumetrico compreso tra 1.2 e 2 permette non solo di variare la composizione, ma anche di incrementare il contenuto proteico al 4-5% (p/v). Il retentato così ottenuto, definito LCR, è usato per la produzione di Cheddar, Cottage cheese, Mozzarella, Edam e Quarg. Il latte concentrato con fattori di concentrazione volumetrici tra 2 e 6 è definito MCR ed è utilizzato per la produzione di Cheddar, Gouda, Blue cheese e Feta. Se la concentrazione del retentato supera quella della cagliata drenata si può procedere con la tecnologia del pre-formaggio liquido per ottenere diversi tipi di formaggi freschi (Camembert, Quarg, Cream cheese, Mascarpone, Mozzarella e Feta) (Rosemberg, 1995). Il vantaggio di tale metodologia è nella minore perdita di proteine nel siero e nella minor scala di progettazione dell'impianto di produzione.

Un settore rilevante dell'UF si ha nella produzione di sieroproteine concentrate attraverso la seguente sequenza (Robichaux e Ellis, 1982). Le proteine pastorizzate sono prima chiarificate e poi centrifugate per la rimozione del grasso. La pastorizzazione, incrementando il numero di ponti calciofosfato tra le proteine, riduce lo sporcamento delle membrane (Mohr *et al.*, 1990). Il controllo del pH a valori ben diversi dal punto isoelettrico delle proteine (4.5) comporta un aumento del flusso di permeazione (DeBoer e Hiddink 1980; Mohr *et al.*, 1990). L'UF viene anche usata per la concentrazione di latte intero o parzialmente scremato per diminuire il contenuto in lattosio. Le membrane più utilizzate in queste applicazioni sono generalmente di polisulfone con configurazione principalmente a spirale e cut-off di 10-15 kDa.

La chiarificazione dei succhi di frutta per UF è ormai un'operazione consolidata, con molti impianti produttivi in funzione. I vantaggi dell'uso di membrane, in alternativa al procedimento tradizionale, sono sia in termini qualitativi che quantitativi. Il fattore di concentrazione volumetrico è limitato dall'incremento della viscosità e dallo sporcamento per l'elevato contenuto di solidi sospesi, macromolecole, ecc.

CAPITOLO 2

- MODELLI PER L'ULTRAFILTRAZIONE -

2.1 INTRODUZIONE

Nonostante la loro semplicità funzionale, i processi a membrana risultano molto complessi per quanto concerne l'interpretazione dei parametri che controllano il mass transfer e primariamente il fenomeno della polarizzazione, l'eventuale formazione di un gel-layer (in soluzioni molto viscosi), il fouling reversibile e irreversibile, oltre che le condizioni fluidodinamiche, le caratteristiche chimico-fisiche del soluto trattato e la tipologia di membrana (materiale e configurazione).

La concentrazione di polarizzazione, tipica in tutti i processi a membrana, rappresenta la principale causa del decadimento del flusso nei processi di ultrafiltrazione (*Chiang e Cheryan, 1986*). Il fenomeno della polarizzazione è in concomitanza con fenomeni di adsorbimento del soluto e l'eventuale formazione di un gel layer. La concentrazione di polarizzazione è un fenomeno reversibile legato alle condizioni fluidodinamiche ed eventuali interazioni di tipo chimico-fisico, quali il gradiente di velocità, pulsazioni, ultrasuoni e presenza di promotori alla turbolenza. Quindi, il fenomeno di polarizzazione dipende dai parametri operativi, quali la pressione, la temperatura, la concentrazione dell'alimentazione, la velocità superficiale e la durata del processo, mentre il fouling generalmente non dipende da queste variabili. Mentre la concentrazione di polarizzazione è per definizione reversibile, il fouling richiede una procedura di lavaggio per ripristinare la permeabilità della membrana. Il fouling comprende numerosi fattori come fenomeni di adsorbimento e di deposizione interstiziale e superficiale, di interazione chimico-fisica, di cristallizzazione o compattazione della struttura della membrana (per membrane polimeriche) e crescita microbica. Gli effetti del fouling sono quindi ostruzione o diminuzione del diametro effettivo dei pori, in dipendenza della geometria/tortuosità dei pori o dall'interazione soluto/parete del poro. Conseguenza di tale meccanismo è la riduzione del flusso di permeazione, mentre il coefficiente di reiezione può rimanere costante o aumentare. I fattori che influenzano il fouling sono, quindi, specifici del sistema alimentazione-membrana; esso deve essere, tuttavia, preso in primaria

considerazione nella scelta del tipo di modulo da utilizzare per una specifica applicazione, per non incorrere in un fouling rapido e/o irreversibile della membrana. La concentrazione di polarizzazione e il fouling, mentre influiscono entrambe sul decadimento del flusso di permeazione, hanno un effetto opposto sul coefficiente di reiezione. La filtrazione tangenziale o *cross-flow* fu sviluppata per meglio contrastare il fenomeno di polarizzazione e di fouling; lo sforzo tangenziale, infatti, permette la rimozione di materiale aderente alla membrana, permettendo il controllo e la riduzione delle resistenze additive al flusso di permeazione.

Prevedere così la risposta di una membrana di ultrafiltrazione, nelle differenti applicazioni, risulta complesso e richiede una specifica sperimentazione per valutare l'influenza dei principali parametri operativi. In questi ultimi decenni molti studi sperimentali e matematici sono stati condotti e numerosi modelli sono stati proposti per l'interpretazione e ricostruzione dei dati sperimentale. È apparso comunque evidente che per l'identificazione di un unico approccio modellistico per l'UF risulta fondamentale tenere in considerazione i parametri, *flusso limite* e *flusso critico* (Sablani et al., 2001), in quanto questi definiscono due regioni caratterizzate da un comportamento fondamentalmente diversificato, come verrà poi meglio trattato.

2.2 TEORIA DELLA FILTRAZIONE CONVENZIONALE

Il flusso di permeazione, ossia il volume di permeato raccolto per unità di tempo (Q_p) e per unità di superficie della membrana (A_m), è esprimibile, nella teoria della filtrazione convenzionale attraverso un mezzo poroso, dalla seguente equazione:

$$J_p = \frac{Q_p}{A_m} = L_p (\Delta P - \Delta \pi) \quad (2.1)$$

dove L_p è il coefficiente di permeabilità globale, ΔP è la differenza di pressione transmembrana, $\Delta \pi$ è la differenza di pressione osmotica tra il permeato e il retentato. L'elevata massa molecolare dei soluti trattati nell'UF comporta un basso valore di pressione osmotica; pertanto, il contributo osmotico viene generalmente trascurato nell'Eq. (2.1). La concentrazione del soluto in prossimità della parete (c_m) è determinata dal bilancio di soluto tra il flusso del

solvente attraverso la membrana, dal flusso convettivo del soluto e dalla retro-diffusione. Durante la concentrazione, il soluto può raggiungere la solubilità limite e precipitare o formare un gel tixotropico (*gel-layer*). Tale termine viene inglobato nel termine della resistenza dello strato polarizzato (R_p) e sommato alla resistenza del fouling (R_f) e a quella della resistenza intrinseca della membrana (R_m) (*Cheryan, 1998*). Il modello delle resistenze in serie o legge di *Darcy* generalizzata, esprime il flusso di permeazione per mezzo dell'Eq. (2.1) dove il termine L_p viene esplicitato come l'inverso delle somma delle resistenze in serie, moltiplicato per la viscosità del permeato (μ):

$$J_p = \frac{\Delta P - \Delta \pi}{\mu (R_m + R_f + R_p)} \quad (2.2)$$

In alcune trattazioni il termine di resistenza dello strato polarizzato viene esplicitato come $R_p = \phi \Delta P$, dove nel termine ϕ vengono inglobate tutte le variabili che influenzano il coefficiente di trasferimento di materia, come velocità, viscosità e temperatura (*Cheryan, 1998*).

Nel modello di reversibilità del layer adsorbito, proposto da *Nikolova e Islam (1998)*, si esprime R_p come il principale fattore di decadimento di J_p dovuto ad uno strato adsorbito di soluto il cui contributo cresce linearmente con la concentrazione di parete (c_m):

$$J_p = \frac{\Delta P - \Delta \pi(c_B)}{\mu (R_m + \phi c_m)} \quad (2.3)$$

Dall'analisi dei risultati venne evidenziato che la resistenza dello strato adsorbito aveva lo stesso ordine di grandezza della resistenza idraulica, mentre il contributo della pressione osmotica era trascurabile rispetto al ΔP operativo. Quindi, secondo tale interpretazione, il contributo del *gel-layer* e del fouling possono essere trascurati rispetto al fenomeno di polarizzazione.

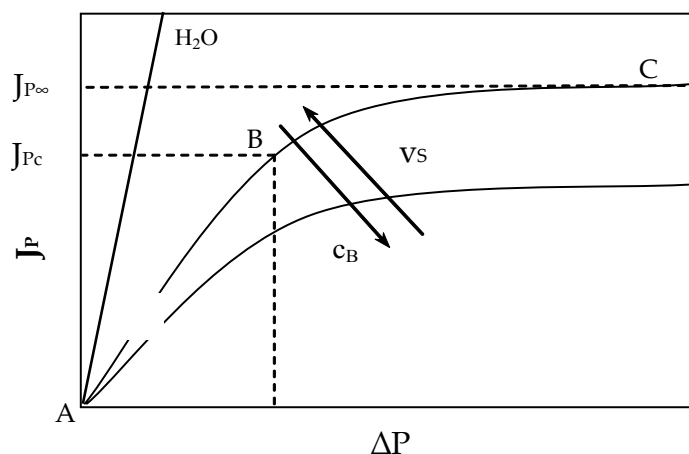
In Fig. 2.1 si riporta l'effetto della pressione transmembrana (ΔP) sul flusso volumetrico di permeazione (J_p), in condizioni di concentrazione (c_B) e velocità superficiale (v_s) costanti, durante una tipica prova di ultrafiltrazione a ricircolo totale. Inizialmente l'andamento di J_p è lineare fino al raggiungimento del flusso critico (J_c), poi devia dalla linearità (A-B) fino a tendere ad un valore pseudostazionario (B-C) coincidente con il flusso di permeazione limite ($J_{p\infty}$), dove il fenomeno controllante è il trasferimento di massa in fase liquida.

La zona ove J_P dipende da ΔP rappresenta la regione “pre-gel” di polarizzazione, mentre la regione del “flusso limite” è quella relativa al gel di polarizzazione.

Michales et al. (1970) studiarono la transizione tra le due regione, evidenziando che questa avviene a pressioni tanto più basse per membrane a bassa resistenza, per bassi coefficienti di trasferimento di massa e per elevate concentrazioni di soluto. Da tale lavoro si evince l'interesse a lavorare prima del flusso critico per diminuire lo sporcamento.

Chen et al. (1997) studiarono la transizione nel caso di silicati colloidali, riscontrando che questa avveniva con il passaggio da uno strato polarizzato alla formazione di un *cake*, cioè di una struttura consolidata difficile da depolarizzare.

Fig. 2.1 Andamento del flusso di permeazione (J_P) al variare della differenza di pressione trans-membrana (ΔP) per il solvente puro e la soluzione per diverse velocità superficiali (v_s) e/o concentrazione di soluto (c_B).



2.3 TEORIA DEL FILM - MODELLO DEL GEL DI POLARIZZAZIONE

Il primo modello proposto per descrivere il fenomeno di polarizzazione fu il modello di gel-polarizzazione (*Brian, 1965; Michales et al., 1970; Porter 1972; Kozinski e Lightfoot 1972*). L'ipotesi di base è che per differenze di pressione transmembrana superiori ad un determinato valore si ha la formazione di uno stato gelificato aderente alla membrana, il quale va ad incrementare lo spessore effettivo della membrana diminuendone la permeabilità idraulica. L'equilibrio dinamico tra il flusso convettivo attraverso la membrana (J_p) e quello del trasporto per retro-diffusione determinano la formazione di un gel layer. L'indipendenza del flusso dalla differenza di pressione transmembrana sul flusso viene interpretata assumendo la formazione di tale gel layer dinamico a concentrazione fissa (concentrazione del gel, c_g) libero di variare in spessore e/o porosità e controllante il flusso di permeazione limite ($J_{p\infty}$). In condizioni stazionarie, si ha:

$$J_{p\infty} c_B = -D_B \frac{dc_B}{dy} \quad (2.4)$$

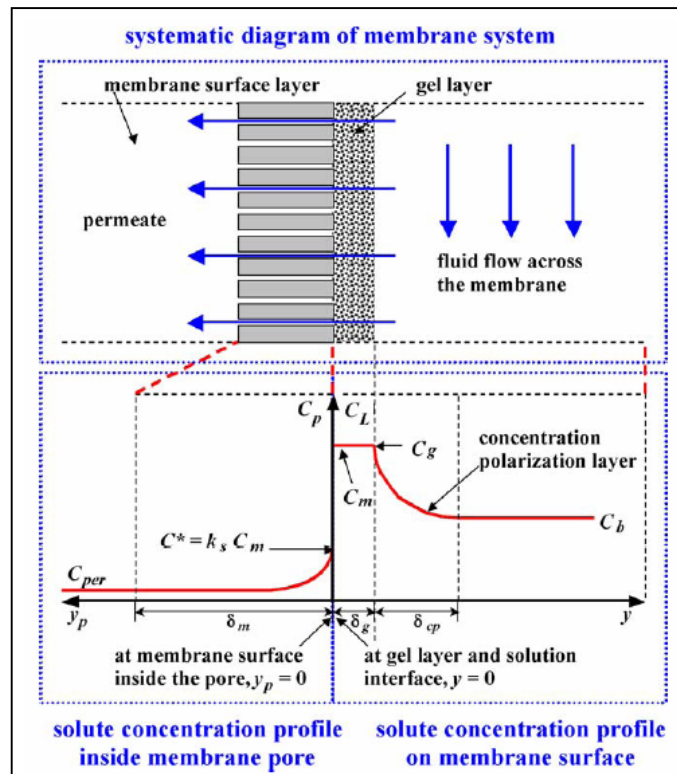
dove D_B è la diffusività del soluto in esame e c_B la concentrazione del soluto. Integrando l'Eq. (2.4) con le condizioni al contorno, $c=c_g$ per $y=0$ e $c=c_B$ per $y=\delta$, si ottiene il modello del gel di polarizzazione:

$$J_{p\infty} = \frac{D_B}{\delta} \ln\left(\frac{c_g}{c_B}\right) = k \ln\left(\frac{c_g}{c_B}\right) \quad (2.5)$$

dove δ è lo spessore dello strato limite e $k (=D_B/\delta)$ il coefficiente di trasferimento di massa.

In Fig. 2.2 si riporta uno schema del gel layer nella filtrazione tangenziale. La stima di k può essere effettuata in analogia con il trasferimento termico per convezione, introducendo i numeri adimensionali di *Sherwood*, *Reynolds* e *Schmidt* (v. § 2.10.3.2)

Fig. 2.2 Rappresentazione schematica del profilo di concentrazione nello strato limite (boundary-layer) e nello strato gelificato (gel layer), in UF.



2.4 TEORIA DEL FILM - MODELLO DELLO STRATO LIMITE

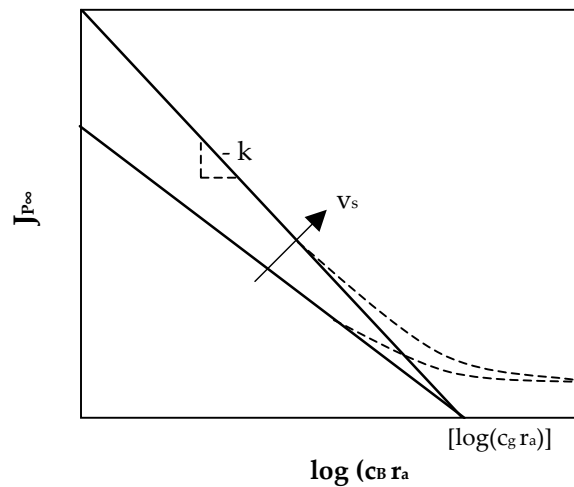
Partendo dalla teoria del film precedente, dove J_P è controllato dall'equilibrio tra il flusso convenzionale e dalla retro-diffusione del soluto, un modello più completo è quello dello strato limite (*boundary layer*). In Fig. 2.3 si riporta uno schema del strato di polarizzazione, dove la concentrazione varia da C_B a C_m (concentrazione del soluto sulla parete della membrana) e δ è lo spessore del boundary layer. Il bilancio infinitesimale di materia in base alla teoria del film è espresso dalla seguente equazione differenziale (Bird, 1960):

$$v_x \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \left(D_B \frac{\partial c}{\partial x} \right) = \frac{\partial c}{\partial t} \quad (2.6)$$

dove D_B è la diffusività del soluto in esame.

di $(c_B r_a)$ presenta un andamento lineare, che permette di estrapolare il valore di c_g per $J_{P\infty}=0$ (Fig. 2.4). Dai risultati sperimentali di UF estrapolati dalla letteratura si denota uno scostamento di $J_{P\infty}$ da questo modello per elevati valori di c_B che tendono a valori costanti, ma decisamente diversi da zero (linee tratteggiate Fig. 2.4)

Fig. 2.4 Rappresentazione del flusso limite ($J_{P\infty}$) in funzione del $\ln(c_B r_a)$, secondo il modello del gel e boundary layer.



2.5 MODELLO DELLA PRESSIONE OSMOTICA

Alcune trattazioni giustificano che il raggiungimento $J_{p\infty}$ è dovuto all'incremento della pressione osmotica prodotta dall'elevata concentrazione di polarizzazione (Denisov, 1994), che in alcuni sistemi può raggiungere l'ordine di grandezza della differenza di pressione transmembrana applicata (Clifton *et al.*, 1984). Il modello di Spielberg-Kedem e di soluzione-diffusione sono modelli di pressione osmotica. Le equazioni di partenza sono le seguenti (Murthy e Gupta, 1997):

$$J_p = L_p (\Delta P - \sigma \Delta \pi) \quad (2.12)$$

con

$$r_t = \frac{\sigma(1-F)}{1-\sigma F} \quad (2.13)$$

$$F = \exp J_p a_2 \quad (2.14)$$

e

$$a_2 = \frac{1-\sigma}{P_M} \quad (2.15)$$

dove r_t è il coefficiente di reiezione effettivo, ΔP la differenza di pressione transmembrana, $\Delta \pi$ il contributo della pressione osmotica, σ il coefficiente di riflessione, che tiene conto della capacità di reiezione della membrana (es. $\sigma=0 \rightarrow r_t=0$, $\sigma=1 \rightarrow r_t=1$) e P_M il coefficiente di permeabilità totale. Combinando le Eq.s (2.13)-(2.15) con l'Eq. (2.11), si ottiene:

$$\frac{r_a}{1-r_a} = a_1 [1 - \exp(-J_p a_2)] \exp(-J_p / k) \quad (2.16)$$

con

$$a_1 = \sigma / (1 - \sigma) \quad (2.17)$$

dove r_a è il coefficiente di reiezione apparente.

Da un insieme di valori sperimentali di r_a e J_p ad una data concentrazione (c_B), velocità superficiale (v_s) e ΔP , si possono stimare, contemporaneamente, tramite un metodo di stima non lineare i parametri σ , P_M e k .

2.6 IL COEFFICIENTE DI TRASFERIMENTO DI MASSA

Molti dei modelli utilizzati nell'UF fanno uso del coefficiente di trasferimento di massa, che può essere stimato in analogia con il trasferimento termico per convezione (analogia di *Chilton-Colburn*), tramite un'equazione di tipo (*Gekas e Hallstorm, 1987; Bader e Veenstra, 1996*):

$$Sh = f Re^{\alpha} Sc^{\beta} (d_h / L_c)^{\gamma} \quad (2.18)$$

dove $Sh (=k d_h/D)$ indica il numero di *Sherwood*, $Re (=d_h v_s/\nu)$ il numero di *Reynolds*; v_s la velocità superficiale; $\nu (= \eta/\rho)$ la viscosità cinematica; ρ la densità retentato), $Sc (=v/D)$ il numero di *Schmidt*, d_h il diametro equivalente, $L_c (=0.029 d_h Re)$ la lunghezza caratteristica; f , α , β e γ i parametri empirici che dipendono dalla geometria e dal regime di flusso del sistema.

In letteratura si riportano le seguenti relazioni valide per condotti cilindrici con superfici lisce (*van der Berg et al., 1989*):

MOTO LAMINARE

$$L < L_c \text{ (Grober)} \quad Sh = 0.664 Re^{0.5} Sc^{0.33} (d_h / L)^{0.33} \quad (2.19)$$

$$L > L_c \text{ (Graetz, Leveque)} \quad Sh = 1.86 Re^{0.33} Sc^{0.33} (d_h / L)^{0.33} \quad (2.20)$$

MOTO TURBOLENTO ($Re > 4000$)

$$Sc < 1 \text{ (Chilton, Colburn o Boelter)} \quad Sh = 0.023 Re^{0.8} Sc^{0.33} \quad (2.21)$$

$$1 \leq Sc \leq 1000 \text{ (Deissler)} \quad Sh = 0.023 Re^{0.75} Sc^{0.25} \quad (2.22)$$

$$Sc > 1000 \text{ (Harriott, Hamilton)} \quad Sh = 0.0096 Re^{0.91} Sc^{0.35} \quad (2.23)$$

La determinazione del coefficiente di trasferimento di materia con le equazioni precedenti presenta un margine di incertezza, dovuto al fatto che queste sono sviluppate per condotti non porosi e non tengono conto della variazione delle proprietà all'interno dello strato polarizzato (viscosità, densità e coefficiente di diffusione). Gli effetti della variazione di concentrazione e delle proprietà fisiche in prossimità della membrana sono stati affrontati da *Nakao et al. (1987)* e da *Gekas e Hallstorm (1987)*. Questi ultimi, in analogia allo scambio di calore, hanno introdotto il fattore di correzione $(Sc/Sc_w)^{0.11}$, dove Sc_w è il numero di *Schmidt* in prossimità della parete.

2.7 MODELLI SEMIEMPIRICI

Una serie di empirici sono stati sviluppati per ricostruire le osservazioni sperimentali ed interpretare globalmente i fenomeni che controllano i processi di UF.

Bader e Veenstra (1996) testarono l'applicabilità di modelli basati sulla teoria del film e sull'utilizzo dell'analogia *Chilton-Colburn*, ed individuarono nel modello modificato della teoria del film una migliore capacità di correlazione dei dati sperimentali.

Partendo dall'Eq. (2.11) e inglobando la seguente equazione del coefficiente di trasferimento di materia (*Bader et al.*, 1993):

$$k = 0.04 v_s^{3/4} \left(\frac{d_h}{\nu} \right)^{-1/4} \left(\frac{\nu}{D} \right)^{-2/3} \quad (2.24)$$

ottenendo:

$$\ln \left(\frac{r_a}{1-r_a} \right) = \ln \left(\frac{r_t}{1-r_t} \right) J_{p\infty} v_s^{-3/4} K_d \quad (2.25)$$

dove K_d è il parametro di diffusione nel film ed è così definito:

$$K_d = 25 \left(\frac{d_h}{\nu} \right)^{1/4} \left(\frac{\nu}{D} \right)^{2/3} \quad (2.26)$$

Introducendo la definizione di coefficiente di trasferimento di massa:

$$k(c_m - c_p) = J_{p\infty} c_p \quad (2.27)$$

si può esplicitare R_t :

$$r_t = \frac{J_{p\infty}}{J_{p\infty} + k} \quad (2.28)$$

Sostituendo l'Eq. (2.28) nell'Eq. (2.25), si ottiene l'equazione modificata della teoria del film:

$$\ln \left(\frac{r_a}{1-r_a} \right) + \ln J_{p\infty} = J_{p\infty} v_s^{-3/4} K_d + \ln(k) \quad (2.29)$$

Questo modello implica che R_a è costante solo quando k è molto inferiore a $J_{p\infty}$ e R_a è circa unitario. In questo modello, la considerazione del termine convettivo e di diffusione, rispettivamente attraverso il parametro k e K_d , permette una migliore predizione di R_a .

La predizione della risposta di un modulo a membrana richiede la conoscenza di tutti i parametri di trasporto.

Voros et al. (1996) stimarono i parametri di trasporto attraverso un modello di predizione dei risultati sperimentali, dove il coefficiente di trasferimento di massa fu trovato variare linearmente con la velocità superficiale (v_s). Ciò ha permesso di ritenere v_s uno dei parametri fondamentali da tenere in considerazione in sede di progettazione ingegneristica.

La natura dei soluti trattati nel processo di UF, dato il loro elevato peso molecolare, ne rende ancora più delicata la progettazione che deve tenere conto di un eventuale scostamento dal comportamento reologico newtoniano della soluzione trattata.

Pritchard et al. (1995) studiarono il processo di UF per fluidi non-newtoniani e rilevarono che il coefficiente di trasferimento di massa può variare considerevolmente se è presente un significativo aumento della viscosità del bulk tale da comportare una transizione da moto turbolento a laminare. La concentrazione per UF in modalità batch permise di evidenziare una deviazione dal modello lineare decrescente $J_P\text{-log}(c_B)$ previsto dall'equazione della teoria del film. Questa deviazione, nel caso della pectina consisteva, nel raggiungimento di un plateau per il flusso ad elevate concentrazioni, o addirittura in un flusso crescente in un determinato intervallo di concentrazioni per lo xantano.

L'incremento del flusso di permeazione veniva giustificato nel seguente modo: l'aumento di viscosità nel bulk comporta un aumento dello sforzo di taglio alla parete con conseguente incremento del coefficiente di scambio di materia. Tale effetto per un fluido newtoniano in condizioni di moto laminare viene considerato con l'introduzione del coefficiente correttivo proposto da *Sieder e Tate* $(\mu_B/\mu_w)^f$ all'equazione di *Lévéque*:

$$k = \left(\frac{3D^2}{4L} \frac{8u}{d} \right)^{1/3} \left(\frac{\mu_B}{\mu_w} \right)^f \quad (2.30)$$

L'esponente f , sulla base di osservazioni empiriche, fu assunto pari a 0.14, mentre *Aimar e Field* (1992) giustificarono teoricamente che il valore poteva raggiungere anche il valore di 0.27.

In condizioni di moto laminare l'Eq. (2.30), sostituita nell'equazione del film (Eq. 2.9) mostra, come ad un significativo aumento della viscosità del bulk,

si ottiene un aumento del flusso di permeazione. Infatti, dal calcolo della derivata rispetto a $\ln(c_B)$, nell'ipotesi di $c_P \ll c_B$, si ricava:

$$\frac{dJ_{P\infty}}{d\ln(c_B)} = \ln(c_m) \frac{dk}{d\ln(c_B)} - k \quad (2.31)$$

La condizione imposta dal flusso crescente si serve:

$$\ln(c_m) \frac{dk}{d\ln(c_B)} > k \quad (2.32)$$

da cui si ricava che il coefficiente trasferimento di massa presenta un andamento crescente con la concentrazione.

La seguente correlazione empirica di *Sieder-Tate* definisce il coefficiente trasferimento di massa in condizioni di moto turbolento:

$$\frac{kd}{D} = 0.027 \text{Re}^{0.8} Sc^{0.33} \left(\frac{\mu_B}{\mu_W} \right)^f \quad (2.33)$$

Il calcolo teorico dell'esponente correttivo f è stato ottenuto con il seguente procedimento (*Aimar e Field, 1992*). Si assumono all'interno del boundary layer le tre seguenti principali condizioni: si ipotizza un andamento della concentrazione di tipo parabolico:

$$\frac{c - c_B}{c_m - c_B} = 1 - 2 \left(\frac{y}{\delta_c} \right) + \left(\frac{y}{\delta_c} \right)^2 \quad (2.34)$$

dove y è la coordinata perpendicolare alla membrana, δ_c lo spessore del boundary layer e c_m la concentrazione sulla membrana. Le condizioni al contorno sono:

$$c = c_m \quad \text{per } y = 0 \quad (2.35)$$

$$c = c_B \quad \text{e} \quad dc/dy = 0 \quad \text{per } y = \delta_c \quad (2.36)$$

La viscosità viene considerata funzione della sola coordinata y secondo la seguente espressione:

$$\mu = \mu_m \exp(-\alpha y / \delta_c) \quad (2.37)$$

con μ_B la viscosità nel bulk, μ_m la viscosità sulla membrana e $\alpha = \ln(\mu_m / \mu_B)$. Lo sforzo tangenziale si considera costante:

$$\sigma = \mu_m \exp(-\alpha y / \delta_c) \frac{dv}{dy} \quad (2.38)$$

per integrazione della precedente si ottiene il profilo di velocità, nello strato limite:

$$v = \frac{\sigma \delta_c}{\alpha \mu_m} \left[\exp\left(\frac{\alpha y}{\delta_c}\right) - 1 \right] \quad (2.39)$$

Sostituendo l'Eq. (2.34) nella seguente espressione di *Kay* e *Nedderman* (1985), in analogia con il trasferimento di calore, si ottiene:

$$\theta = \int_0^{\delta_c} \frac{v}{v_1} \left(\frac{c - c_B}{c_m - c_B} \right) dy = \int_0^{\delta_c} \frac{\sigma \delta_c}{\alpha \mu_m v_1} \left[\exp\left(\frac{\alpha y}{\delta_c}\right) - 1 \right] \left[1 - 2 \left(\frac{y}{\delta_c} \right) + \left(\frac{y}{\delta_c} \right)^2 \right] dy \quad (2.40)$$

$$\theta = \frac{\sigma \delta_c^2}{\mu_m v_1} \left(\frac{6 \exp \alpha - \alpha^3 - 3 \alpha^2 - 6 \alpha - 6}{3 \alpha^4} \right) \quad (2.41)$$

dove v_1 è una velocità arbitraria che non interviene nel calcolo del coefficiente correttivo. Il coefficiente correttivo R assume, per definizione, le seguente espressione:

$$R = \frac{\mu_B}{\mu_m} \frac{4(6 \exp \alpha - \alpha^3 - 3 \alpha^2 - 6 \alpha - 6)}{\alpha^4} \quad (2.42)$$

$$Sh = 1.82 \left(Re Sc \frac{d_h}{L_c} \right)^{1/3} R^{1/3} = 1.82 \left(Re Sc \frac{d_h}{L_c} \right)^{1/3} \left(\frac{\mu_B}{\mu_m} \right)^{0.27} \quad (2.43)$$

Si perviene quindi ad un'espressione di k del seguente tipo:

$$k = k_o \left(\frac{\mu_B}{\mu_m} \right)^{0.27} \quad (2.44)$$

Aimar e *Field* (1992) riportano la seguente trattazione per ricostruire l'andamento non ideale nel processo di UF. La condizione teorica data per $J_{P\infty}$ è $dJ_{P\infty}/dc_m=0$, derivando l'Eq. (2.9) rispetto a c_m nelle ipotesi di $C_P \ll C_B$:

$$\frac{dJ_{P\infty}}{dc_m} = \ln \frac{c_m}{c_B} \frac{dk}{dc_m} - \frac{k}{c_m} = 0 \quad (2.45)$$

cioè, la seguente espressione:

$$\frac{1}{k} \frac{dk}{dc_m} = - \frac{1}{c_m \ln c_m / c_B} \quad (2.46)$$

L'interpretazione dell'Eq. (2.46) al raggiungimento del flusso limite, è che ogni aumento del potenziale diffusivo è bilanciato da un decremento del coefficiente trasferimento di massa.

Sostituendo nell'Eq. (2.46) un'espressione tipo l'Eq. (2.44) si ha:

$$-\frac{z}{\mu_m} \frac{d\mu_m}{dc_m} = -\frac{1}{c_m \ln c_m/c_B} \quad (2.47)$$

dove z è il coefficiente correttivo. Questa equazione risolta numericamente fornisce il legame tra la variazione di μ_m e c_B .

La seguente correlazione, proposta da *Clifton et al.* (1984), correla μ con c_B :

$$\mu = \mu_o \exp \gamma c_B \quad (2.48)$$

e sostituita nell'Eq. (2.44):

$$c_B \gamma Z = \left(\frac{c_m}{c_B} \ln \frac{c_m}{c_B} \right)^{-1} \quad (2.49)$$

dove γ è una costante dipendente dalla natura del soluto. Il termine $c_B \gamma Z$ è definito come concentrazione ridotta, alla quale ogni valore è associato un unico valore di c_m .

Incorporando l'Eq. (2.44) con l'Eq. (2.48), si perviene alla seguente espressione del coefficiente trasferimento di massa:

$$k = k_o \exp \left[c_B \gamma Z \left(1 - \frac{c_m}{c_B} \right) \right] \quad (2.50)$$

Questo modello afferma che il valore del coefficiente trasferimento di massa in condizioni di flusso limite è pari al 40-80% del coefficiente trasferimento di massa standard.

Sostituendo nel modello del film [Eq. (2.9)], l'Eq.s (2.49) e (2.50) si ottiene la seguente espressione generalizzata di $J_{P\infty}$:

$$J_{P\infty} = k_o \exp \left[c_B \gamma Z \left(1 - \frac{c_m}{c_B} \right) \right] \frac{1}{\gamma Z c_m} \quad (2.51)$$

Lo stesso procedimento è stato poi esteso da *Pritchard et al.* (1995) a fluidi non-newtoniani di tipo pseudoplastico. Il modello reologico considerato è la legge di potenza, il profilo di velocità nel boundary layer si ottiene dalla risoluzione del seguente integrale, nelle ipotesi di sforzo tangenziale costante e pari a σ_m :

$$v_y = \int \left(\frac{\sigma_m}{K} \right)^{\frac{1}{n}} dy \quad (2.52)$$

dove la variazione della costante di consistenza (K) con la concentrazione è considerata nel seguente modo:

$$K = K_m \exp\left(-\frac{\alpha y}{\delta_c}\right) \quad (2.53)$$

con $\alpha = \ln(K_m/K_B)$, mentre l'indice del comportamento reologico (n) nel boundary layer viene considerato costante e pari a n_{bl} . Si riporta l'espressione risultate del coefficiente trasferimento di massa relativo ad un canale a facce parallele in condizioni di moto laminari:

$$k = \left(\frac{3d_h^2}{4L}\right)^{0.33} \left[\frac{2n_B+1}{n_B} \left(\frac{2v}{H}\right)\right]^{0.33n_B/n_{bl}} \left(\frac{K_B^{1/n_B}}{K_m^{1/n_m}}\right)^{0.27/n_{bl}} \quad (2.54)$$

Nel lavoro di *Howell et al.* (1996), partendo dal lavoro di *Aimair e Field* (1992), viene utilizzata una diversa espressione per il coefficiente trasferimento di massa, analoga all'Eq. (2.54):

$$k = k_o \left(\frac{K_B^{1/n_B}}{K_m^{1/n_m}}\right)^f \quad (2.55)$$

che sostituita nell'Eq. (2.46), fornisce:

$$\frac{f}{n_m} \left[\frac{1}{K_m} \frac{dk}{dc_m} - \frac{\ln K_m}{n_m} \frac{dn_m}{dc_m} \right] = -\frac{1}{c_m \ln c_m/c_B} \quad (2.56)$$

La precedente può essere utilizzata per individuare c_m , note le sole proprietà reologiche delle soluzioni trattate. Utilizzando la seguente espressione di K nel boundary layer:

$$K = K_m \left[\frac{2n_B+1}{n_B} \left(\frac{2v}{H}\right) \right]^{n_B/n_{bl}} \exp\left(-\frac{\alpha y}{\delta_c}\right) \quad (2.57)$$

dove

$$\alpha = \ln \left[\frac{K_m}{K_B} \frac{2n_B+1}{n_B} \left(\frac{2v}{H}\right) \right]^{n_m-n_B} \quad (2.58)$$

e l'Eq. (2.42) si ottiene:

$$\frac{1}{k} \frac{dk}{dc_B} = \frac{2}{3D} \frac{dD}{dc_B} + \left[\frac{f}{n_m} \ln \left(\frac{2n_B+1}{n_B} \frac{2v}{H} e^{-1/(2n_B+1)} \right) - \frac{0.067}{(2n_B+1)n_B} \right] \frac{dn_B}{dc_B} + \frac{f}{n_{bl}K_B} \frac{dK_B}{dc_B} \quad (2.59)$$

Dalle Eq.s (2.45) e (2.59) si perviene:

$$\frac{dJ_{P\infty}}{dc_m} = \ln \frac{c_m}{c_B} k \left(\frac{2}{3D} \frac{dD}{dc_B} + S \right) \quad (2.60)$$

con

$$S = \left[\frac{f}{n_m} \ln \left(\frac{2n_B+1}{n_B} \frac{2u}{H} e^{-1/(2n_B+1)} \right) - \frac{0.067}{(2n_B+1)n_B} \right] \frac{dn_B}{dc_B} + \frac{f}{n_{bl}K_B} \frac{dK_B}{dc_B} \quad (2.61)$$

Il termine dD/dc_B ad elevate concentrazioni può essere trascurato, come evidenziato da *Clifton et al.* (1984) per polisaccaridi e proteine, in quanto tende ad un valore pseudo-stazionario per elevate concentrazioni di soluto. Se viene trascurato, l'Eq. (2.60) si riduceva:

$$\frac{dJ_{P\infty}}{dc_m} = \ln \left(\frac{c_m}{c_B} \right) kS \quad (2.62)$$

La precedente rappresenta una generalizzazione della teoria del film attraverso l'introduzione del termine S che tiene in considerazione le proprietà reologiche delle soluzioni trattate. In prima approssimazione, la concentrazione c_m viene stimata attraverso l'utilizzo dell'Eq. (2.49). Il coefficiente correttivo f viene considerato variabile tra il valore sperimentale 0.13 e quello teorico 0.27.

2.8 APPROCCIO DEL NON EQUILIBRIO TERMODINAMICO

Questo modello fornisce un'interpretazione termodinamica ai processi a membrana. Si è ritenuto, quindi, opportuno riportarlo per comprenderne i principi teorici e meglio interpretare la derivazione dei modelli sopra riportati. La membrana è una barriera selettiva posta tra due fasi omogenee, il flusso di componenti da una fase all'altra è determinato dall'azione di forze e quindi è dovuto alla presenza di un gradiente di potenziale sulle superfici della membrana.

Nei processi a membrana le differenze di potenziale di maggiore interesse sono quello chimico ($\Delta\mu$) e quello elettrico (ΔF), la somma dei precedenti è definito potenziale elettrochimico. Il trasporto avviene dalla fase ad alto potenziale a quella a basso potenziale, la forza agente è pari al gradiente di potenziale ($\partial X/\partial x$), la forza guida media (Δf) è il rapporto tra la differenza di potenziale globale e lo spessore della membrana ($\Delta X/\delta$). Il flusso di materia (effetto) è proporzionale alla forza guida media (causa). Un esempio sono le

relazioni di *Hagen-Poiseuille* e *Kozeny-Carman*, riferite a mezzi porosi (*Winston et al.*, 1992). Il fattore di proporzionalità esprime la resistenza offerta al trasporto di materia. La differenza di potenziale può essere originata da una differenza di pressione, di concentrazione, di potenziale elettrico o di temperatura. Il potenziale chimico di un componente i presente in una soluzione è così definito:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i + V_i P \quad (2.63)$$

dove μ_i° è il potenziale chimico in condizioni standard, V_i il volume molare e a_i l'attività, cioè il prodotto tra il coefficiente di attività (γ_i) e la frazione molare (x_i); in soluzioni ideali il coefficiente di attività è unitario.

La differenza del potenziale chimico $\Delta\mu_i$ è data dalla seguente relazione:

$$\Delta\mu_i = RT \Delta \ln a_i + V_i \Delta P \quad (2.64)$$

dove ΔP è la differenza di pressione transmembrana.

Se si considera un processo a membrana generalizzato dove consideriamo il potenziale sia chimico che elettrico la forza guida media è data:

$$\Delta f = \frac{RT}{\delta} \frac{\Delta x_i}{x_i} + \frac{V_i}{\delta} \Delta P + \frac{z_i F}{\delta} \Delta E \quad (2.65)$$

nelle ipotesi di condizioni ideali e ponendo $\Delta \ln x_i \cong \Delta x_i / x_i$, per adimensionalizzazione si ottiene:

$$\Delta f_{\text{dim}} = \frac{\Delta x_i}{x_i} + \frac{V_i}{RT} \Delta P + \frac{z_i F}{RT} \Delta E = \frac{\Delta x_i}{x_i} + \frac{\Delta P}{P^*} + \frac{\Delta E}{E^*} \quad (2.66)$$

mentre la differenza di concentrazione interviene in ugual modo in tutti i sistemi, la differenza di pressione è fortemente influenzata dalla natura dei componenti (volume molare) come mostrato in Tab. 2.1, mentre il potenziale elettrico è influenzato dalla valenza (z_i).

Tab. 2.1 Stima dei valori di P^* (*Winston et al.*, 1992).

componenti	P^*
gas	P
macromolecole	0.003-0.3 MPa
liquidi	15-40 MPa
acqua	140 MPa

L'approccio del "non equilibrio termodinamico" proposto da *de Groot* e *Mazur* (1962), può descrivere il trasporto attraverso una membrana senza considerarne le proprietà strutturali e superficiali. Il processo del trasporto può essere associato ad un processo termodinamico irreversibile, dove si ha, mantenendo la forza guida costante, una dissipazione continua di energia libera e una produzione di entropia associata alla perdita di exergia. La velocità di incremento dell'entropia è associata alla funzione di dissipazione (ϕ), che può essere espressa sommando tutti i processi irreversibili, ciascuno descritto come prodotto del flusso e della forza coniugata associata:

$$\phi = T \frac{dS}{dt} = \sum J_i X_i \quad (2.67)$$

i flussi non sono solo riferiti al trasporto di massa, ma anche a quello di energia ed al trasferimento di calore e di corrente elettrica. L'approccio al trasporto di materia suggerito da *Onsager* (1931) correla linearmente ogni flusso alle forze guida (o gradiente):

$$J_i = \sum L_{ij} X_j \quad (2.68)$$

dove L_{ij} è il coefficiente di trasporto.

In assenza di campi elettrici, la forza guida è rappresentata dal gradiente del potenziale chimico; quindi, nel caso di un sistema con due componenti si ha:

$$J_1 = -L_{11} \frac{d\mu_1}{dx} - L_{12} \frac{d\mu_2}{dx} \quad (2.69)$$

$$J_2 = -L_{21} \frac{d\mu_1}{dx} - L_{22} \frac{d\mu_2}{dx} \quad (2.70)$$

dove L_{11} è definito come coefficiente principale. Si può notare che il flusso del componente 1 dipende non solo dal proprio contributo, ma anche da quello del secondo componente per mezzo del coefficiente L_{12} , detto coniugato. Un secondo importante contributo di *Onsager* (1931) è il "principio di simmetria". Attraverso argomentazioni di meccanica-statistica si assume la seguente uguaglianza: $L_{ij}=L_{ji}$, il che rende simmetrica la matrice dei coefficienti di trasporto. Nel caso di due componenti, il sistema risulta, quindi, rappresentato da soli tre coefficienti fenomenologici. Ulteriori restrizioni sono date dalle seguenti relazioni:

$$L_{11} \text{ e } L_{22} \geq 0 \quad (2.71)$$

$$L_{11}L_{22} \geq L_{12}^2 \quad (2.72)$$

I coefficienti coniugati possono essere sia positivi che negativi; nel primo caso, ad un incremento del flusso di un componente corrisponde un incremento del secondo, spesso associato ad un decremento della selettività.

La teoria del trasporto dell'irreversibilità termodinamica è stata applicata a tutti i tipi di processi a membrana per sistemi diluiti, considerando i seguenti parametri: la permeabilità del solvente (L), la permeabilità del soluto (ω) e il coefficiente di riflessione (σ). La funzione dissipazione (generazione di entropia) in soluzioni diluite, costituite da un solvente (acqua: indice w) e da un generico soluto (s), è data dalla somma dei flussi di ciascun componente moltiplicato per la forza guida coniugata:

$$\phi = J_w \Delta\mu_w + J_s \Delta\mu_s \quad (2.73)$$

La differenza di potenziale chimico dell'acqua è data:

$$\Delta\mu_w = RT(\ln a_2 - \ln a_1) + V_w(P_2 - P_1) \quad (2.74)$$

dove la fase 2 è riferito al lato permeato e la fase 1 al lato alimentazione.

Esprimendo la pressione osmotica con l'equazione di *van't Hoff*:

$$\pi = \frac{RT}{V_w} \ln a \quad (2.75)$$

l'Eq. (2.74) diventa:

$$\Delta\mu_w = V_w(\Delta P - \Delta\pi) \quad (2.76)$$

La differenza del potenziale chimico del soluto può essere scritto in modo analogo:

$$\Delta\mu_s = V_s \Delta P + \frac{\Delta\pi}{c_s} \quad (2.77)$$

Sostituite le Eq.s (2.76) e (2.77) nell'Eq. (2.73), si ricava:

$$\phi = (J_w V_w + J_s V_s) \Delta P + \left(\frac{J_s}{c_s} - J_w V_w \right) \Delta\pi \quad (2.78)$$

Il primo termine fra parentesi a seconda membro rappresenta il flusso volumetrico totale (J_v):

$$J_v = J_w V_w + J_s V_s \quad (2.79)$$

Il secondo termine rappresenta il flusso diffusivo del soluto (J_d):

$$J_d = \frac{J_s}{c_s} - J_w V_w \quad (2.80)$$

Quindi la funzione dissipazione può essere ora scritta:

$$\phi = J_v \Delta P + J_d \Delta \pi \quad (2.81)$$

esprimendo i flussi con le corrispondenti equazioni fenomenologiche:

$$J_v = L_{11} \Delta P + L_{12} \Delta \pi \quad (2.82)$$

$$J_d = L_{12} \Delta P + L_{22} \Delta \pi \quad (2.83)$$

dove i coefficienti di trasporto rispettano la condizione di simmetria di *Onsager* (1931) e le restrizioni date nelle Eq.s (2.71) e (2.72).

Dalle Eq.s (2.82) e (2.83) si evince che i flussi hanno due forze guida: la differenza di pressione idrodinamica transmembrana (ΔP) e la differenza di concentrazione ($\Delta \pi$). Nei processi a membrana il coefficiente coniugato (L_{12}) è negativo: quindi le due forze agiscono in contrapposizione. Nel caso di solvente puro l'assenza della pressione osmotica porta alla seguente equazione fenomenologica:

$$J_{vW} = L_{11} \Delta P \quad \text{o} \quad L_{11} = \frac{J_{vW}}{\Delta P} \quad (2.84)$$

L_{11} prende il nome di *permeabilità idrodinamica* o *permeabilità dell'acqua*, spesso è definito come L_p . In Tab. (2.2) si riportano i range dei valori di L_p ottenuti sperimentalmente per diversi processi chimici.

Tab. 2.2 Stima dei valori sperimentali di L_p (Winston et al., 1992).

processo	L_p (l/m ² h atm)
Osmosi inversa	<50
Ultrafiltrazione	50-500
Microfiltrazione	>500

In assenza di differenza di pressione idrodinamica l'equazione fenomenologica si riduce alla seguente:

$$J_d = L_{22} \Delta \pi \quad \text{o} \quad L_{22} = \frac{J_d}{\Delta \pi} \quad (2.85)$$

L_{22} prende il nome *permeabilità osmotica* o *permeabilità del soluto*, spesso indicata con il simbolo ω . Il terzo parametro può essere valutato in condizioni stazionarie in assenza di flusso ($J_v=0$):

$$L_{11}\Delta P + L_{12}\Delta\pi = 0 \quad \text{o} \quad \Delta P = -\frac{L_{12}}{L_{11}}\Delta\pi \quad (2.86)$$

Ciò porta ad una differenza di pressione transmembrana pari alla differenza di pressione osmotica a meno di un coefficiente moltiplicativo, definito come coefficiente di riflessione σ :

$$\sigma = -\frac{L_{12}}{L_{11}} \quad (2.87)$$

Il coefficiente di riflessione è una misura della selettività della membrana ed ha un valore compreso tra 0 e 1:

$\sigma = 1 \Rightarrow$ membrana ideale, assenza di trasporto del soluto;

$\sigma < 1 \Rightarrow$ membrana semipermeabile, trasporto del soluto;

$\sigma = 0 \Rightarrow$ assenza di selettività.

La permeazione di soluto attraverso la membrana ($\sigma < 1$) produce una diminuzione della pressione osmotica effettiva ($= \sigma \Delta\pi$).

Introducendo nelle Eq.s (2.82) e (2.83) i parametri di trasporto sopra definiti, si ottiene:

$$J_v = L_p(\Delta P - \sigma\Delta\pi) \quad (2.88)$$

$$J_s = \bar{c}_s(1 - \sigma)J_v + \omega\Delta\pi \quad (2.89)$$

I parametri sono determinabili sperimentalmente per mezzo di prove di osmosi, di osmosi inversa o di diffusione. Riarrangiando l'equazioni del trasporto si ottiene:

$$\frac{J_s}{\Delta c} = \omega + \frac{\bar{c}_s}{\Delta c}(1 - \sigma)J_v \quad (2.90)$$

con Δc si indica la differenza di concentrazione tra alimentazione e permeato, e $\bar{c}_s$ la concentrazione media logaritmica $[(c_B - c_P)/\ln(c_B/c_P)]$.

2.9 MODELLO EMPIRICO ADIMENSIONALE

Con questo modello si è voluto trovare un'esplorazione di $J_{P\infty}$, il quale come già accennato è esclusivamente dipendente dal mass transfer in fase liquida. Pertanto, il suo valore deriva dalla duplice influenza dei fenomeni diffusivi e convettivi. L'equazione è ricercata in analogia con l'equazione adimensionale del coefficiente di trasferimento, che secondo più modelli è direttamente proporzionale a $J_{P\infty}$.

Per esplicitare la relazione funzionale che caratterizza $J_{P\infty}$, si possono prendere in considerazione tutte le variabili che influenzano il coefficiente di trasferimento di massa nel processo di UF [quali densità (ρ_R), viscosità effettiva (μ_{Re}), velocità superficiale (v_s), diffusività del soluto (D_B) e diametro del modulo tubolare (d)] ed applicare il teorema dell'analisi dimensionale sviluppato da Buckingham (Kern, 1950):

$$J_{P\infty} = \varphi(d, \rho_R, \eta_{Re}, D_B, v_s) = a d^b (\rho_R)^c (\eta_{Re})^d (D_B)^e (v_s)^f \quad (2.91)$$

Sostituendo nell'Eq. 2.91) le unità di misura di ciascuna variabile esaminata, si ricava:

$$(m s^{-1}) = a (m)^b (kg m^{-3})^c (kg m^{-1} s^{-1})^d (m^2 s^{-1})^e (m s^{-1})^f \quad (2.92)$$

Imponendo la consistenza delle unità di misura a I e II membro dell'Eq. (2.92), si ottengono 3 equazioni e 5 parametri indipendenti:

$$kg \equiv 0 = c + d \quad (2.93)$$

$$m \equiv 1 = b - 3c - d + 2e + f \quad (2.94)$$

$$s \equiv -1 = -d - e - f \quad (2.95)$$

Risolvendo il sistema in funzione di c ed f , si ricava:

$$d = -c \quad (2.96)$$

$$e = c - f + 1 \quad (2.97)$$

$$b = f - 1 \quad (2.98)$$

Sostituendo le Eq.s (2.96)-(2.98) nell'Eq. (2.91), si ha:

$$J_{P\infty} = a d^{f-1} (\rho_R)^c (\eta_{Re})^{-c} (D_B)^{c-f+1} (v_s)^f \quad (2.99)$$

Riarrangiando, si ottiene un'espressione adimensionale di $J_{P\infty}$, inglobato all'interno del numero di Sherwood modificato:

$$Sh' = \frac{J_{P\infty} d}{D_B} = a \left(\frac{\rho_R D_B}{\eta_{Re}} \right)^c \left(\frac{dv}{D_B} \right)^f \quad (2.100)$$

Esprimendo l'esponente c come pari a $\gamma + \beta$ e l'esponente f come pari a β ed introducendo i numeri adimensionali di Reynolds modificato (Re) e di Schmidt (Sc), si ottiene:

$$Sh' = \frac{J_{P\infty} d}{D_B} = a \left(\frac{\rho_R d v}{\eta_{Re}} \right)^\alpha \left(\frac{\rho_R D_B}{\eta_{Re}} \right)^\beta = a Re^\alpha Sc^\beta \quad (2.101)$$

L'equazione ottenuta permette di ricostruire i dati sperimentali di $J_{P\infty}$, utilizzando i numero modificati di Sh , Re e Sc , opportunamente modificati nel caso di fluidi a comportamento di tipo pseudoplastico.

Noti Re e Sc a partire dalle proprietà reologiche e chimico-fisiche delle soluzioni trattate e dalla geometria del sistema, con l'identificazione delle costanti empiriche a , α e β , è possibile ottenere una correlazione empirica di $J_{P\infty}$ associata al moto turbolento o laminare.

2.10 MODELLI REOLOGICI

2.10.1 Premessa

Il comportamento reologico dei fluidi è strettamente collegato alle proprietà strutturali del soluto disciolto ed è influenzato da numerosi fattori, quali quelli meccanici (sforzo e gradiente di velocità applicati, tempo di applicazione dello sforzo, nonché dalla successione delle sollecitazioni precedentemente applicate) e quelli chimico-fisici (natura del solvente, forza ionica, temperatura, ecc.).

2.10.2 Fluidi Newtoniani

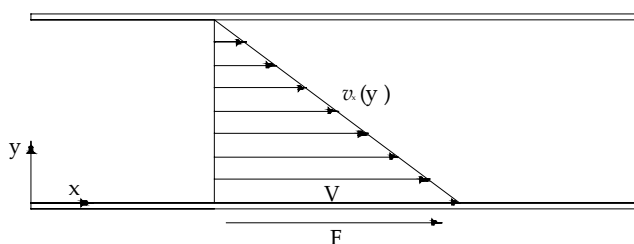
La viscosità rappresenta la misura della resistenza di un fluido alle deformazioni di scorrimento. Se si interpone uno strato sottile di fluido fra due piastre piane, infinitamente estese nelle direzioni x e z , delle quali una è fissa e l'altra viene spostata applicando una forza F ad essa tangente alla velocità (v), si osserva che il film di fluido direttamente a contatto della piastra mobile si muoverà con la stessa velocità della piastra, mentre quello aderente alla piastra fissa sarà fermo. Per continuità, fra i due film estremali se ne formeranno

numerosi altri aventi velocità crescente da 0 a v , come illustrato in Fig. 2.5. Il legame fra lo sforzo di taglio (τ_{xy}), che agisce tra due strati adiacenti di fluido in moto relativo tra essi, ed il gradiente di velocità ($-dv_x/dy$) secondo la direzione normale alla giacitura degli strati in esame costituisce la legge di *Newton*:

$$\tau_{xy} = \frac{F}{A} = -\mu \frac{dv_x}{dy} = \mu \dot{\gamma} \quad (2.102)$$

dove la costante di proporzionalità (μ) rappresenta la *viscosità dinamica* od *assoluta*, che varia in genere con la composizione, la temperatura e la pressione del fluido in esame, ma che può dipendere anche dal gradiente di velocità e dal tipo e dal numero di sollecitazioni precedentemente applicate. Se μ risulta indipendente da $\dot{\gamma}$ e dalla successione di sollecitazioni e deformazioni subite, il comportamento reologico del fluido verrà definito *newtoniano*.

Fig. 2.5 Moto stazionario e in condizioni laminari fra due piastre parallele.



In condizioni di moto laminare, il diagramma della tensione di taglio (τ_{xy}) in funzione del gradiente di velocità per i fluidi newtoniani è lineare con pendenza μ e dicesi *curva di flusso* o *reogramma* (Fig. 2.6).

Nei fluidi newtoniani l'energia è dissipata a causa dell'attrito dovuto alle collisioni molecolari. I gas ed i soluti a basso peso molecolare, in soluzioni omogenee, presentano, in genere, un comportamento reologico di questo tipo.

2.10.3 Fluidi Non-newtoniani

Si definiscono *non-newtoniani* i fluidi, il cui reogramma non è lineare o presenta uno sforzo di taglio diverso da zero per gradienti di velocità tendenti a zero (Fig. 2.6). I fluidi di questa categoria possono essere suddivisi in tre gruppi:

- fluidi puramente viscosi*, la cui viscosità dipende dal solo gradiente di velocità (*time-independent fluids*);
- fluidi di Boltzmann*, la cui viscosità dipende dal tempo di applicazione dello sforzo (*time-dependent fluids*);
- fluidi viscoelastici*, le cui deformazioni mostrano un parziale recupero elastico a seguito della rimozione dello sforzo di taglio.

Più specificatamente, i fluidi puramente viscosi possono essere, a loro volta, suddivisi in *plastici*, *pseudo-plastici* e *dilatanti*.

Analogamente ai fluidi newtoniani, si può definire una viscosità apparente:

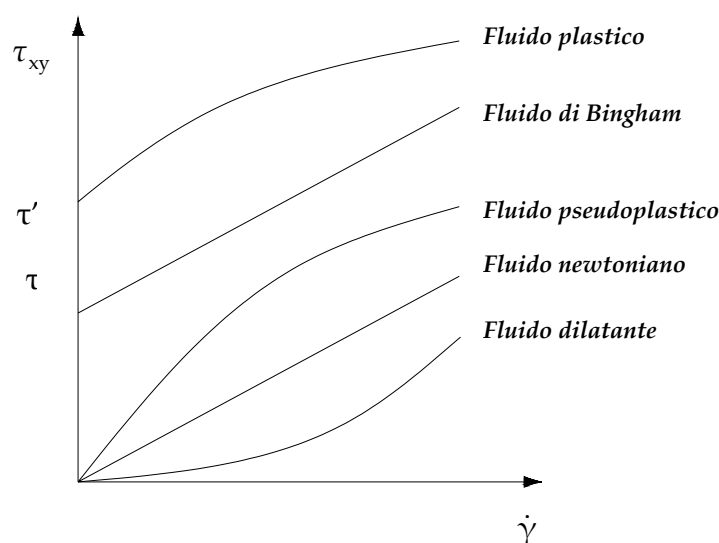
$$\eta_a = \tau_{xy} / \dot{\gamma} \quad (2.103)$$

che per i fluidi di *Bingham* risulta pari a:

$$\eta_a = \eta_B + \tau_0 / \dot{\gamma} \quad (2.104)$$

Ne consegue che all'aumentare del gradiente di velocità la viscosità apparente dei fluidi plastici decresce.

Fig. 2.6 Reogrammi per vari tipi di fluidi non-newtoniani con comportamento reologico indipendente dal tempo.



2.10.3.1 *Fluidi pseudoplastici*

La maggioranza dei fluidi non-newtoniani appartiene alla categoria dei fluidi pseudoplastici. Il reogramma di questi fluidi (Fig. 2.6) presenta un andamento lineare a valori sia molto bassi che molto alti del gradiente di velocità. La pendenza della curva di flusso a valori elevati di $\dot{\gamma}$ costituisce la *viscosità a gradiente di velocità infinito* (η_{∞}), mentre quella per $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ costituisce la *viscosità a gradiente nullo* (η_0).

Il modello empirico più usato per descrivere il comportamento reologico dei fluidi pseudoplastici è quello di *Ostwald-de Waele* o modello della legge di potenza (*power-law model*):

$$\tau_{xy} = K \dot{\gamma}^n \quad (2.105)$$

dove K è il coefficiente di consistenza ed n l'indice del comportamento reologico, che risulta sempre minore di 1. Queste costanti si determinano riportando i dati di sforzo e di gradiente di velocità su un diagramma bilogaritmico. In particolare, K ed n rappresentano, rispettivamente, l'intercetta per $\dot{\gamma} = 1$ e la pendenza del reogramma in coordinate logaritmiche.

La *viscosità apparente* per i fluidi che seguono l'Eq. (2.105) si esprime:

$$\eta_a = K \dot{\gamma}^{n-1} \quad (2.106)$$

Essendo $n < 1$, l'Eq. (2.106) indica che all'aumentare del gradiente di velocità la viscosità apparente decresce. Questo comportamento reologico può essere interpretato ipotizzando due diversi meccanismi.

Le dispersioni di molecole asimmetriche o di particelle sono, in genere, caratterizzate da un alto grado di interazione fra le particelle quando il fluido è in condizioni di riposo. All'aumentare del gradiente di velocità, le particelle tendono ad orientarsi nella direzione della sollecitazione, nonostante le forze di attrazione fra le particelle ed i moti browniani delle particelle. Le condizioni estremali di massimo grado di orientamento delle particelle ad alti valori di $\dot{\gamma}$ e di minimo orientamento per bassi valori di $\dot{\gamma}$ permettono di spiegare il comportamento newtoniano nei due intervalli di valori di $\dot{\gamma}$ considerati.

La presenza di molecole fortemente solvate o di particelle nella dispersione è parimenti congruente con il comportamento di tipo pseudoplastico. All'aumentare del gradiente di velocità, si ha una progressiva rimozione degli strati di molecole di solvatazione e, quindi, una riduzione delle

interazioni fra le particelle (a causa della riduzione dell'ingombro sterico), il che si traduce in una minore viscosità apparente.

La linearità della curva di flusso per alti valori di $\dot{\gamma}$ si può attribuire alla completa rimozione degli strati di molecole solvate che rende costante l'interazione fra le molecole. Per bassi valori di $\dot{\gamma}$ la distribuzione degli strati di molecole solvate dovrebbe essere così contenuta da rendere le interazioni fra le particelle nuovamente costanti.

Entrambi i meccanismi ipotizzati comportano cambiamenti fisici che, pur verificandosi con velocità finite, sono così rapidi da sfuggire alla rilevazione degli strumenti di misura convenzionali.

2.10.3.2 Derivazione dell'equazione di Rabinowitsch-Mooney

Le ipotesi assunte nella derivazione dell'equazione di *Rabinowitsch-Mooney* sono: flusso laminare e stazionario, fluido incomprimibile, temperatura costante, assenza di scorrimento sull'interfaccia parete-liquido (velocità sulla parete uguale a zero), componente della velocità radiale e tangenziale nulla (*Steffe*, 1996). Dal bilancio di forze (forza motrice e resistiva) che agiscono su un elemento di fluido che scorre all'interno di un tubo orizzontale di lunghezza L e raggio R , si ottiene:

$$\Delta P \pi r^2 = \tau_r 2\pi r L \quad (2.107)$$

dove ΔP è la perdita di carico all'interno del tubo, τ_r lo sforzo di taglio sulla superficie di raggio r . La stessa equazione può essere ottenuta dall'equazione di conservazione della quantità di moto (*Bird et al.*, 1960). Lo sforzo è nullo al centro e massimo in corrispondenza della parete:

$$\tau_w = \frac{\Delta P_c R}{2L} \quad (2.108)$$

Nell'ipotesi di considerare una sezione anulare infinitesima di spessore dr di raggio r , la portata volumetrica che l'attraversa sarà:

$$dQ = u_r 2\pi r dr \quad (2.109)$$

Il flusso volumetrico totale si ha integrando la precedente:

$$Q = \int_0^R u_r 2\pi r dr \quad (2.110)$$

Ponendo $2rdr=dr^2$, si considera r^2 come variabile di integrazione, ottenendo:

$$Q = \pi \int_0^{R^2} u_r dr^2 \quad (2.111)$$

Integrando per parti, si ricava:

$$Q = \pi u_r r^2 \Big|_0^{R^2} - \pi \int_0^{R^2} r^2 du_r \quad (2.112)$$

Il primo termine a 2° membro, in base all'ipotesi di assenza di scorrimento, è nullo e quindi si ha:

$$Q = \pi \int_{R^2}^0 r^2 du_r \quad (2.113)$$

Nell'ipotesi di moto laminare, il gradiente di velocità ($\dot{\gamma}$) è una funzione generica dello sforzo di taglio:

$$\dot{\gamma} = -\frac{du}{dr} = f(\tau) \quad (2.114)$$

Dall'Eq. (2.108) si ha:

$$r = \frac{\tau}{\tau_w} R \quad (2.115)$$

Differenziando la precedente:

$$dr = \left(\frac{R}{\tau_w} \right) d\tau \quad (2.116)$$

dall'Eq. (2.114) e dall'Eq. (2.116):

$$du = -f(\tau)dr = -f(\tau) \left(\frac{R}{\tau_w} \right) d\tau \quad (2.117)$$

Sostituendo le Eq.s (2.115) e (2.117) nell'Eq. (2.113), si ha:

$$Q = \pi \int_0^{\tau_w} \left(\frac{\tau}{\tau_w} R \right)^2 \left(\frac{R}{\tau_w} \right) f(\tau) d\tau = \frac{\pi R^3}{\tau_w^3} \int_0^{\tau_w} \tau^2 f(\tau) d\tau \quad (2.118)$$

L'integrale a secondo membro può essere svolto con la regola di *Leibnitz*, sotto riportata:

$$\frac{d}{dz'} \left(\int_0^{z'} z^2 f(z) dz \right) = z'^2 f(z') \quad (2.119)$$

si ottiene così per differenziazione rispetto a τ_w la seguente espressione:

$$\tau_w^3 \frac{d(Q/(\pi R^3))}{d\tau_w} + \frac{Q}{\pi R^3} 3\tau_w^2 = \tau_w^2 f(\tau_w) \quad (2.120)$$

Esprimendo la precedente in termine di gradiente di velocità sulla parete ($\dot{\gamma}_w$) si ottiene l'equazione di *Rabinowitsch-Mooney* (Steffe, 1996):

$$\dot{\gamma}_w = f(\tau_w) = \frac{3Q}{\pi R^3} + \tau_w \frac{d(Q/(\pi R^3))}{d\tau_w} \quad (2.121)$$

La precedente può essere espressa in termini del gradiente di velocità apparente sulla parete ($\Gamma=4Q/\pi R^3$):

$$\dot{\gamma}_w = f(\tau_w) = \frac{3}{4}\Gamma + \frac{\tau_w}{4} \frac{d\Gamma}{d\tau_w} = \left(3 + \frac{\tau_w}{\Gamma} \frac{d\Gamma}{d\tau_w}\right) \frac{\Gamma}{4} = \left(3 + \frac{d(\ln \Gamma)}{d(\ln \tau_w)}\right) \frac{\Gamma}{4} \quad (2.122)$$

La precedente può assumere la seguente forma semplificata:

$$\dot{\gamma}_w = \left(\frac{3n'+1}{4n'}\right)\Gamma \quad (2.123)$$

con:

$$n' = \frac{d(\ln \Gamma)}{d(\ln \tau_w)} \quad (2.124)$$

Quindi, se il fluido considerato segue la legge di potenza, ossia un andamento lineare tra il gradiente di velocità apparente (Γ) e lo sforzo di taglio sulla parete (τ_w) su un diagramma in scala bilogarithmica, si ha $n'=n$. La verifica può essere effettuata sostituendo nell'Eq. (2.114) la definizione della legge di potenza (o di *Ostwald-de Waele*):

$$\dot{\gamma} = f(\tau) = \left(\frac{\tau}{K}\right)^{\frac{1}{n}} \quad (2.125)$$

si ottiene:

$$Q = \frac{\pi R^3}{\tau_w^3} \int_0^{\tau_w} \tau^2 \left(\frac{\tau}{K}\right)^{\frac{1}{n}} d\tau = \pi R^3 \left(\frac{3n+1}{n}\right) \left(\frac{\tau_w}{K}\right)^{\frac{1}{n}} \quad (2.126)$$

Esprimendo la precedente in termini di gradiente di velocità sulla parete:

$$\dot{\gamma}_w = \left(\frac{3n+1}{4n}\right) \left(\frac{4Q}{\pi R^3}\right) = \left(\frac{3n+1}{4n}\right) \left(\frac{8\bar{u}}{d}\right) \quad (2.127)$$

Per un fluido che segue la legge di potenza il profilo di velocità all'interno di un condotto è fortemente influenzato dai valori della costante di consistenza (K) e dell'indice del comportamento reologico (n).

Nella progettazione di impianti è importante conoscere i profili di velocità e le proprietà fluidodinamiche basilari per l'interpretazione di fenomeni di

scambio termico e di materia. In base alla definizione della legge di potenza e all'Eq. (2.107) si ha:

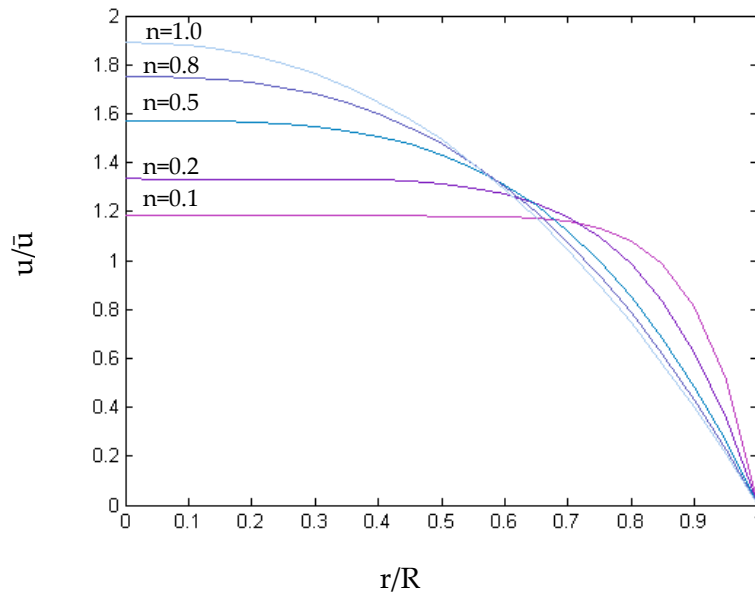
$$K \left(\frac{du}{dr} \right)^n = \frac{\Delta P_c r}{2L} \quad (2.128)$$

Il profilo di velocità nel moto laminare si ottiene per integrazione ponendo la velocità nulla sulla parete:

$$u = \left(\frac{\Delta P_c}{2LK} \right)^{\frac{1}{n}} \left(\frac{n}{n+1} \right) \left[R^{n+1/n} - r^{n+1/n} \right] = \left(\frac{\tau_w}{K} \right)^{\frac{1}{n}} \left(\frac{n}{n+1} \right) \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^{\frac{n+1}{n}} \right] R \quad (2.129)$$

Sostituendo nella precedente l'Eq. (2.126) e adimensionalizzando, si ottiene:

$$u/\bar{u} = \left(\frac{3n+1}{n+1} \right) \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^{\frac{n+1}{n}} \right] \quad (2.130)$$



Il moto di fluidi newtoniani all'interno di un condotto è definito laminare se il numero di Reynolds (Re) è minore di 2100:

$$Re = \rho \bar{u} D / \mu < 2100 \quad (2.131)$$

Per i fluidi che seguono la legge di potenza, il criterio di moto laminare è rappresentato dalla seguente condizione (Ibarz *et al.*, 2003):

$$\text{Re} < \frac{6464n(2+n)^{(2+n)/(1+n)}}{(1+3n)^2} \quad (2.132)$$

la viscosità dinamica nell'Eq. (2.129) è sostituita dalla viscosità effettiva:

$$\mu_{\text{eff}} = K \dot{\gamma}_w^{n-1} = K \left(\frac{3n+1}{4n} \right)^n \left(\frac{8\bar{u}}{d} \right)^{n-1} \quad (2.133)$$

$$\text{Re} = \frac{\rho d^n (\bar{u})^{2-n}}{K 8^{n-1}} \left(\frac{4n}{3n+1} \right)^n \quad (2.134)$$

Schmidt (Sc') modificato assume la seguente forma:

$$\text{Sc}' = \frac{K d_h^{1-n} v_s^{n-1} \rho}{8 \rho D_B} \left(\frac{6n+2}{n} \right)^n \quad (2.135)$$

Le perdite di carico distribuite per un fluido che segue la legge di potenza, in condizioni di moto laminare, si ricavano dall'Eq. (2.108):

$$\Delta P_c = \frac{4\ell}{d} K \left(\frac{3n+1}{4n} \frac{8\bar{u}}{d} \right)^n = \frac{1}{2} \frac{8^{n+1} \bar{u}^n \ell K}{d^{n+1}} \left(\frac{3n+1}{4n} \right)^n \quad (2.136)$$

dove d è il diametro idraulico del condotto e ℓ la sua lunghezza. Introducendo la definizione di coefficiente di *Fanning* (o di attrito) (f):

$$f = \frac{2\tau_w}{\rho \bar{v}^2} \quad (2.137)$$

cioè il rapporto tra lo sforzo di taglio sulla parete e l'energia cinetica per unità di volume si ottiene la definizione generica di perdita di carico distribuita che può essere utilizzata sia in condizioni laminari che turbolente esprimendo il coefficiente di *Fanning* nel seguente modo (Ibarz et al., 2003):

$$\Delta P_c = 2\bar{v}^2 f \rho \frac{\ell}{d} \left\{ \begin{array}{l} f = \frac{16}{N_{\text{Re}}} \quad \left| \quad \text{Flusso laminare} \right. \end{array} \right. \quad (2.138)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{\sqrt{f}} = \left(\frac{4}{n^{0.75}} \right) \log_{10} \left[N_{\text{Re}} \cdot f^{\left(1 - \frac{n}{2} \right)} \right] - \left(\frac{0.4}{n^{1.2}} \right) \quad \left| \quad \text{Flusso turbolento} \right. \end{array} \right. \quad (2.139)$$

Le perdite di carico concentrate, come valvole, restrizioni, ecc..., si esprimono nella consueta forma proporzionale all'energia cinetica posseduta dall'unità di liquido:

$$\Delta P_{c,l} = k_f \frac{\bar{v}^2}{2} \quad (2.140)$$

CAPITOLO 3

CARATTERIZZAZIONE DEI - BIOPOLIMERI DI RIFERIMENTO -

3.1 ALGINATI

3.1.1 Premessa

Gli alginati rientrano nelle categorie dei coadiuvanti, dei gelificanti e degli addensanti. La loro funzione è di interagire con l'acqua libera, richiamandola ed impegnandola in strutture stabili presenti negli alimenti. L'acqua è il componente percentualmente più significativo nella maggior parte delle materie prime alimentari: 80-90% nei vegetali e nella frutta, 70-75% nelle carni, 60-80% nel pesce, 88% nel latte. Il contenuto dell'acqua influisce considerevolmente sulle proprietà reologiche, sui caratteri organolettici e sulla conservabilità del prodotto. All'interno dell'alimento si distingue una frazione di acqua libera ed una di acqua legata. L'acqua libera interessa molte proprietà funzionali dell'alimento (quali consistenza, succosità, tenerezza, etc.) e costituisce la stragrande maggioranza dell'acqua totale. L'acqua legata è costituita dalle molecole coordinate da altri costituenti, quali carboidrati e proteine; questa frazione non partecipa pertanto alle reazioni di degradazione chimica o enzimatica.

Per migliorare la conservabilità degli alimenti è ben nota in campo conservativo l'importanza di rimuovere l'acqua libera per evaporazione o per osmosi, di modificarne lo stato fisico per congelamento, oppure di impegnarla chimicamente tramite determinate categorie di additivi (Stacchini, 1986).

Gli alginati, le farine di carrube e di guar ed altre gomme trovano impiego nei prodotti dolciari, nei gelati, nei formaggi, nelle conserve di carne e di pesce, nonché negli sciroppi e nei budini. In questa categoria sono utilizzabili le seguenti sostanze:

E 400	Acido alginico	E 412*	Gomma di guar
E 401	Alginato di sodio	E 413	Gomma adragante
E 402	Alginato di potassio	E 414	Gomma d'acacia
E 403	Alginato di ammonio	E 415*	Gomma di xanthan
E 404	Alginato di calcio	E 416	Gomma di karaya
E 405	Alginato 1,2 propandiolo	E 417*	Gomma di tara
E 406	Agar-agar	E 418	Gomma di gellano
E 407	Carragenina	E 440	Pectina
E 410*	Farina di semi di carrube		

** Tali sostanze non possono essere utilizzate nella fabbricazione di prodotti alimentari disidratati, che devono reidratarsi all'atto dell'ingestione.*

Nei prodotti dolciari da forno favoriscono la conservazione e migliorano la struttura alveolata, conferendo sofficità al prodotto finito; mentre nei gelati regolano la solidificazione della massa, impedendo la formazione di grossi cristalli di ghiaccio e consentendo di ottenere prodotti cremosi e stabili (Stacchini, 1991).

Si riportano in Tab. 3.1 le dosi massime d'impiego degli alginati nelle diverse applicazioni consentite dalla legge.

Tab. 3.1 Applicazioni consentite per gli alginati con le relative dosi massime d'impiego (Gazz. Uff. SO n. 96 del 24-4-1996).

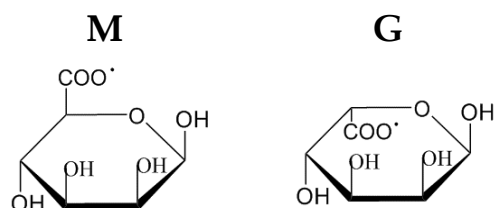
Prodotto alimentare	Additivo	Livello Massimo
Panna pastorizz., sterilizzata e UHT	E400 Acido alginico	quanto basta
Panna a basso contenuto calorico,	E401 Alginato di sodio	
Panna pastor. a basso titolo in grasso	E402 Alginato di potassio	
	E403 Alginato di ammonio	
	E404 Alginato di calcio	
	E406 Agar-Agar	
	E407 Carragenina	
	E410 Farina di carrube	
	E415 Gomma xanthan	
	E440 Pectine	
Confetture, gelatine, marmellate ed altre simili, creme di frutta da spalmare, compresi i prodotti a ridotto contenuto calorico	E400 Acido alginico	10 g/kg
	E401 Alginato di sodio	(da solo o
	E402 Alginato di potassio	combinato)
	E403 Alginato di ammonio	
	E404 Alginato di calcio	
	E406 Agar-Agar	
	E407 Carragenina	
	E410 Farina di carrube	
	E412 Gomma guar	
	E415 Gomma di xanthan	
	E418 Gomma di Gellano	
	E440 Pectine	quanto basta
Emulsioni di grassi	E 405 Alg. 1,2	3 g/kg
Prodotti da forni fini	Propandiolo	2 g/kg
Ripieni, coperture e decorazioni per		5 g/kg

prodotti da forno fini e dessert		
Prodotti della confetteria a base di zucchero		1,5 g/kg
Gelati a base di acqua		3 g/kg
Spuntini a base di cereali e di patate		3 g/kg
Salse		8 g/kg
Birra		100 mg/l
Gomma da masticare		5 g/kg
Preparazioni di frutta e verdura		5 g/kg
Bevande aromatizzate analcoliche		300 mg/l
Liquori emulsionati		10 g/l
Alimenti dietetici per scopi medici spec.; preparati dietetici per il contr. del peso che sostit. l'int. alim. quotid. o un solo pasto		1,2 g/kg
Integratori alimentari dietetici		1 g/kg
Spuntini a base di cereali e patate	E 416 Gomma di karaya	5 g/kg
Rivestimenti per frutta a guscio		10 g/kg
Ripieni, coperture e decorazioni per prodotti da forno fini		5 g/kg
Dessert		6 g/kg
Salse emulsionate		10 g/kg
Liquori a base di uova		10 g/l
Integratori dietetici		quanto basta
Gomma da masticare		5 g/kg
Dessert	E 400 Acido alginico	0,5 g/kg
Budini	E 401 Alginato di sodio	da solo o
	E 402 Alginato di potassio	combinato
	E 404 Alginato di calcio	
Alimenti per lo svezzamento	E 410 Farina di seme di carruba	10 g/kg
	E 412 Gomma di guar	da solo o
	E 414 Gomma d'acacia	combinato
	E 415 Gomma di xanthan	
	E 440 Pectine	
Alimenti a base di cereali senza glutine	E 410 Farina di seme di carruba	20 g/kg
	E 412 Gomma di guar	da solo o
	E 414 Gomma d'acacia	combinato
	E 415 Gomma di xanthan	
	E 440 Pectine	quanto basta.

3.1.2 Composizione

In termini molecolari, gli alginati sono una famiglia di copolimeri binari non ramificati di unità di acido β -D-mannuronico (M) e acido α -L-guluronico (G) uniti da legami α (1-4) e β (1-4), aventi composizione e struttura sequenziale differenti.

Si riporta di seguito la struttura ciclica dei due acidi:



Una volta si credeva che gli alginati fossero omopolimeri mannuronici, ma *Fisher e Dörfel* (1955) mostrarono che gli idrolizzati contenevano acido L-guluronico e acido D-mannuronico. Oggi è ben accertato, eccetto per alcuni alginati batterici, che gli alginati contengono acido-L-guluronico in varie percentuali a seconda dell'organismo e del tessuto dai quali vengono isolati.

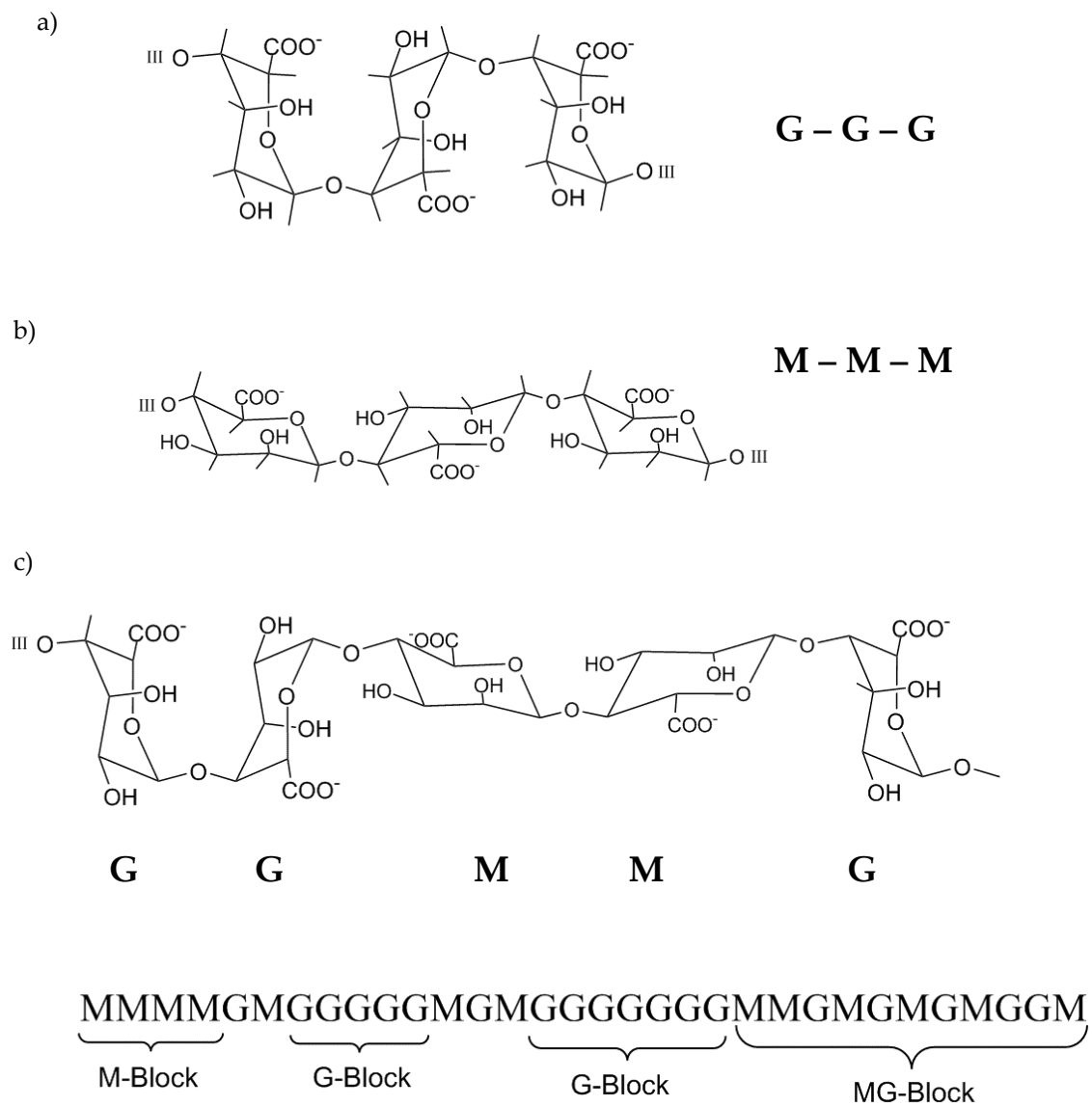
La prima informazione circa la struttura sequenziale degli alginati emerge dal lavoro di *Haug* (1964). Attraverso idrolisi acida parziale e successivo frazionamento, l'alginato venne separato in tre frazioni di composizione molto differente. Due di queste contenevano molecole omopolimeriche di solo acido guluronico (Fig. 3.1a) e solo acido mannuronico (Fig. 3.1b), mentre la terza frazione consisteva di una quasi eguale percentuale di entrambi i monomeri in forma di residui MG (Fig. 3.1c).

Fu concluso che l'alginato era un sistema copolimerico composto di regioni omopolimeriche di M e G, intervallate da zone MG, come schematizzato in Fig. 3.1c.

Ulteriori studi, effettuati usando specifici enzimi degradativi e spettroscopia NMR, mostrarono che nei "blocchi alternati" erano presenti anche le sequenze di GGM e MMG. Questo suggerì che il modello precedente era una semplificazione.

Nella Tab. 3.2 sono elencati i principali metodi utilizzati per la caratterizzazione degli alginati.

Fig. 3.1 Configurazione dei blocchi di solo acido L-guluronico con legami α -1,4 (a), solo acido D-mannuronico con legami β -1,4 (b) ed alternati (c) nella macromolecola di acido alginico.



Tab. 3.2 Metodi di caratterizzazione degli alginati (Moe et al., 1995).

Proprietà	Metodi
Concentrazione	Colorimetria Legame ionico
Peso molecolare	Viscosimetria Osmometria Rifrazione della luce Gel permeazione/(low angle laser light scattering)
Composizione	Colorimetria Cromatografia a scambio ionico Spettroscopia IR Cromatografia Gas-liquido HPLC Spettroscopia a risonanza magnetica nucleare NMR Metodi enzimatici
Struttura sequenziale	Spettroscopia NMR

3.1.3 Fonti

Gli alginati commerciali sono ottenuti principalmente da ca. 10 specie di alghe, quali *Laminaria hyperborea*, *L. digitata* e *Ascophillum nodosum* (diffuse in Europa, Inghilterra, Norvegia, Francia), *Macrocystis pyrifera* (U.S.A.), *Ascophillum nodosum* (Canada) e in misura minore da *Laminaria japonica*, *Ecklonia maxima*, *Lessonia negrescens* e *Sargassum spp.* La Tab. 3.3 fornisce informazioni sulla composizione e sulla sequenza delle frazioni G, H, GG, MM, MG (determinate con spettroscopia NMR) per gli alginati ottenuti dalle suddette alghe.

La composizione e la struttura sequenziale possono, in ogni modo, variare secondo condizioni stagionali e di sviluppo (Haug, 1964). Generalmente, il più alto contenuto di acido α -L-guluronico si trova nell'alginato ottenuto dai gambi di vecchie piante di *Laminaria hyperborea*, mentre gli alginati da *A. nodosum* e *L.*

japonica sono caratterizzati da un basso contenuto di blocchi G e danno, quindi, origine a gel deboli.

Dall'alginato commerciale più abbondante, cioè quello estratto da *M. pyrifera*, si ottengono gel più deboli di quelli ricavati da *L. hyperborea*, ma più consistenti di quelli ottenuti da altri alginati aventi la stessa percentuale di gruppi G: ciò è dovuto all'insolita disposizione dei monomeri.

Gli alginati con composizione molto diversa possono essere isolati da batteri: ad es., *Azotobacter vinelandi* produce un alginato O-acetilato con un contenuto di acido L-guluronico che varia dal 15 a 90%.

Molecole alginato-simili sono prodotte anche da diverse specie di *Pseudomonas*. Ad esempio *Pseudomonas aeruginosa*, che è un patogeno opportunista nei pazienti con fibrosi cistica, produce polimeri acetilati di alto peso molecolare contenenti da 0 al 45% di acido guluronico.

La più cospicua differenza strutturale tra gli alginati da *Pseudomonas* e quelli derivati dalle alghe e da *Azotobacter* è la totale mancanza nei primi di gruppi G contigui. Le analisi NMR di alginati, da una serie di *Pseudomonas*, indicano che questi organismi sono incapaci di produrre polimeri contenenti blocchi G e, conseguentemente, detti alginati sono di scarso interesse per la produzione di gel (Skjåk-Bræk, 1986). Gli alginati con un alto contenuto di acido guluronico possono anche essere preparati da speciali tessuti algali come la parete esterna di vecchi gambi di *L. hyperborea* (Tab. 3.3), tramite frazionamenti chimici (Haug, 1965; Rivera-Carro, 1984) o con modificazioni enzimatiche in vitro usando mannuronano C-5 epimerasi ottenuta da *A. vinelandii* (Skjåk-Bræk, 1986). Questo enzima è capace di introdurre blocchi G all'interno della macromolecola di alginato, dando origine a polimeri con ottime proprietà gelificanti.

La più cospicua differenza strutturale tra gli alginati da *Pseudomonas* e quelli derivati dalle alghe e da *Azotobacter* è la totale mancanza nei primi di gruppi G contigui. Le analisi NMR di alginati, da una serie di *Pseudomonas*, indicano che questi organismi sono incapaci di produrre polimeri contenenti blocchi G e, conseguentemente, detti alginati sono di scarso interesse per la produzione di gel (Skjåk-Bræk, 1986). Gli alginati con un alto contenuto di acido guluronico possono anche essere preparati da speciali tessuti algali come la parete esterna di vecchi gambi di *L. hyperborea* (Tab. 3.3), tramite frazionamenti

chimici (Haug, 1965; Rivera-Carro, 1984) o con modificazioni enzimatiche in vitro usando mannuronano C-5 epimerasi ottenuta da *A. vinelandii* (Skjåk-Bræk, 1986). Questo enzima è capace di introdurre blocchi G all'interno della macromolecola di alginato, dando origine a polimeri con ottime proprietà gelificanti.

Tab. 3.3 Composizione e sequenza dei parametri degli alginati algali (Moe et al., 1995).

FONTI	F _G	F _M	F _{GG}	F _{MM}	F _{GM, MG}
<i>L. hyperborea</i>					
Lamina	0,55	0,45	0,38	0,28	0,17
Stipite	0,68	0,32	0,56	0,20	0,12
Corteccia esterna	0,75	0,25	0,66	0,16	0,09
<i>Macrocystis pyrifera</i>	0,39	0,61	0,16	0,38	0,23
<i>Laminaria longicuris</i>	0,33	0,67	0,23	0,57	0,10
<i>L. Japonica</i>	0,35	0,65	0,18	0,48	0,17
<i>L. digitata</i>	0,41	0,59	0,25	0,43	0,16
<i>L. saccharina</i>					
Nuova lamina	0,35	0,65	0,25	0,55	0,10
Vecchia lamina	0,46	0,54	0,32	0,40	0,14
<i>L. brasiliensis</i>					
Lamina	0,53	0,47	0,33	0,27	0,20
Stipite	0,54	0,46	0,31	0,23	0,23
<i>Saccorhiza polyschides</i>					
Lamina	0,58	0,42	0,46	0,30	0,12
Stipite	0,49	0,51	0,34	0,36	0,15
<i>Lessonia nigrescens</i>	0,38	0,62	0,19	0,43	0,19
<i>Ecklonia maxima</i>	0,45	0,55	0,22	0,32	0,32
<i>Egregia laevigata</i>	0,43	0,57	0,26	0,40	0,17
<i>Elsenia bicyclis</i>	0,38	0,62	0,25	0,49	0,13
<i>Durvillea antarctica</i>	0,29	0,71	0,15	0,57	0,14
<i>Ascophyllum nodosum</i>					
Corpo fruttifero	0,10	0,90	0,04	0,84	0,06
Vecchio tessuto	0,36	0,64	0,16	0,44	0,20
<i>Hormosira banksii</i>	0,39	0,61	0,35	0,57	0,04
<i>Himanthalia elongata</i>	0,39	0,61	0,21	0,43	0,18
<i>Dictosyphon foeniculaceus</i>	0,67	0,33	0,61	0,27	0,06
<i>Elachista fucicola</i>	0,78	0,22	0,68	0,12	0,10
<i>Scytosiphon lomentaria</i>	0,50	0,50	0,41	0,41	0,09

3.1.4 Processo di estrazione degli alginati

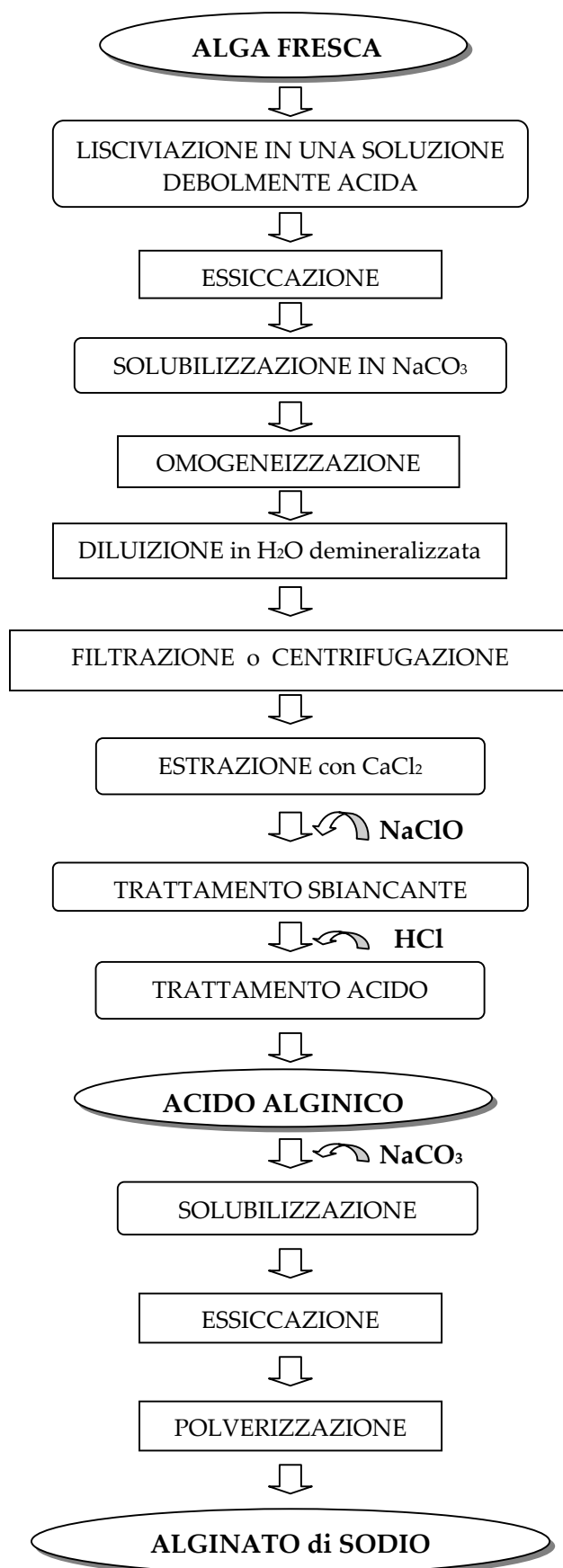
Sulla base delle informazioni precedenti e relativamente a quanto indicato da *Sime* (1990) i processi industriali di preparazione degli alginati si articolano nelle seguenti fasi:

1. le alghe fresche o preventivamente essiccate vengono dapprima liscivate in una soluzione acida diluita per ridurre il contenuto salino;
2. dopo aver eliminato la fase liquida per filtrazione, le alghe vengono digerite in una soluzione di carbonato di sodio per un tempo variabile da poche ore ad un giorno. La quantità di carbonato usata varia da 18 a 22 kg per tonnellata di alga fresca;
3. la sospensione viene spappolata in un mulino a martelli;
4. si diluisce l'omogeneizzato aggiungendo acqua demineralizzata fino ad un volume finale pari a circa sei volte il volume iniziale;
5. si separano le particelle sospese per filtrazione sotto pressione o per centrifugazione;
6. il filtrato viene addizionato, sotto intensa agitazione, di una soluzione al 10% in cloruro di calcio (ca. 6 kg di CaCl_2 per tonnellata di liquido);
7. l'alginato di calcio che si viene a formare tende ad affiorare gradualmente e ciò consente di scaricare dal fondo il liquido residuo;
8. il prodotto subisce un ulteriore trattamento sbiancante con una soluzione di ipoclorito di sodio e poi viene trasformato in acido alginico per acidificazione con HCl.

Si riporta in Fig. 3.2 uno schema a blocchi del processo di produzione dell'alginato di sodio (*Sime*, 1990).

L'intero processo viene condotto ad una temperatura media di circa 10°C per minimizzare la depolimerizzazione della macromolecola.

L'acido alginico è una polvere bianca capace di assorbire acqua fino a 300 volte il suo peso, soltanto leggermente solubile in acqua e del tutto insolubile in alcool. Gli alginati solubili vengono preparati per neutralizzazione dell'acido con carbonati od idrossidi di metalli alcalini: fra questi è usato soprattutto il carbonato di sodio (*Merlo*, 1972).

Fig. 3.2 Schema a blocchi del processo di produzione dell'alginato di sodio (Sime, 1990).

Altri processi prevedono un trattamento iniziale con una soluzione di CaCl_2 per eliminare le principali impurità, quindi una rapida estrazione con una soluzione di carbonato sodico a 40°C ed infine la decolorazione con gel di silice o con allumina idrata.

Altri processi prevedono l'estrazione con una miscela di carbonato e di idrossido di sodio che sembra faccia aumentare la resa del 10% ca. In un altro processo si effettua la decolorazione nella fase iniziale pretrattando le alghe con acido tannico, formaldeide od altri prodotti, che rendono insolubili le varie impurità colorate e semplificano le successive fasi di lavorazione (Merlo, 1972).

3.1.5 Massa molecolare

La massa molecolare media di detti biopolimeri rappresenta, in genere, uno dei parametri di riferimento per questo tipo di analisi ed è solitamente correlato alla cosiddetta viscosità intrinseca (Launey *et al.*, 1986). Oltre ai tradizionali metodi osmometrici (Donnan e Rose, 1950), la massa molecolare media e la distribuzione delle masse molecolari degli alginati sono stati determinati per cromatografia su gel (*gel-permeation chromatography*) oppure attraverso la diffrazione della luce laser a basso od ampio angolo (*low- o wide-angle laser light scattering*) (Martinsen *et al.*, 1991).

Gli alginati, come tutti i polisaccaridi in generale, sono polidispersi per quanto riguarda la massa molecolare; infatti, la distribuzione delle diverse molecole di alginato è più simile a quella dei polimeri sintetici che a quella di altri biopolimeri, come le proteine e gli acidi nucleici. Questo può dipendere da due differenti cause:

- 1) polisaccaridi non sono codificati nel DNA dell'organismo, ma sono sintetizzati per via enzimatica da polimerasi.
- 2) durante l'estrazione si verifica sempre un certo grado di depolimerizzazione del polimero.

A causa di questa polidispersione, con la massa molecolare di un alginato si indica una media dell'intera distribuzione delle masse molecolari. Ci sono, infatti, diversi modi per valutare detta media, dei quali i più comuni sono il numero-medio, M_n (il quale pesa le molecole polimeriche secondo il numero di molecole aventi una specifica massa molecolare), e il peso-medio, M_w (che pesa

le molecole polimeriche secondo il peso delle molecole aventi una specifica massa molecolare). In una popolazione di molecole aventi diverso peso molecolare, dove N_i è il numero di molecole aventi massa molecolare M_i e w_i il peso delle corrispondenti molecole, queste due medie sono definite come:

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} \quad (3.1)$$

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i w_i M_i}{\sum_i w_i} = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} \quad (3.2)$$

In una popolazione di molecole polidisperse, la relazione $\overline{M}_w > \overline{M}_n$ è sempre valida, mentre per una popolazione di molecole monodisperse si ha: $\overline{M}_w = \overline{M}_n$.

Per un polimero degradato casualmente, si verifica $\overline{M}_w \cong \overline{M}_n$ (Tanford *et al.*, 1961). Il rapporto $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ è chiamato “indice di polidispersione” (PI).

Un PI inferiore a 2 può suggerire che un certo grado di frazionamento è avvenuto durante il processo di produzione: infatti, nelle operazioni di precipitazione, solubilizzazione, filtrazione o lavaggio può prodursi la perdita delle frazioni ad alta o a bassa massa molecolare. Un PI maggiore di 2 indica una più ampia distribuzione, dovuta alla miscelazione di prodotti di differenti masse molecolari in modo da ottenere un campione di una certa massa molecolare media o alla degradazione subita dai polimeri durante il processo di produzione o dalla materia prima precedentemente all'estrazione.

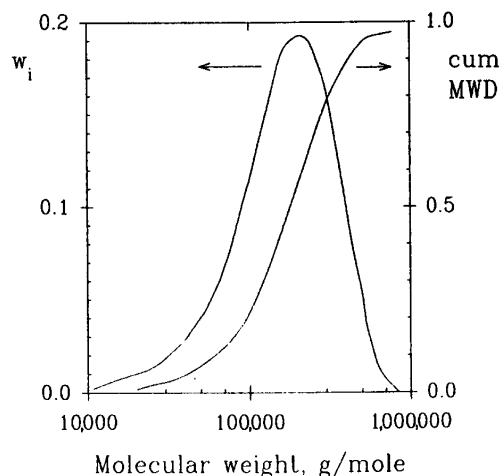
La distribuzione della massa molecolare può avere implicazioni per gli usi degli alginati. Ad esempio, i frammenti a bassa massa molecolare contenenti solo corti blocchi G non possono prendere parte alla formazione della rete del gel e, conseguentemente, non contribuiscono alla resistenza del gel. Inoltre, nelle stesse applicazioni, la perdita di frammenti ricchi di mannuronato da gel di alginato può causare problemi (Stokke *et al.*, 1991; Otterlei *et al.*, 1991). In genere, una ristretta distribuzione del peso molecolare è vantaggiosa. La polidispersione di campioni di alginato dipende dal trattamento dei campioni stessi.

Alcuni legami glicosidici sono più suscettibili all'idrolisi acida (Larsen *et al.*, 1970) e, a causa della struttura degli alginati a blocchi, si può avere un'idrolisi

estesa con distribuzione molecolare molto ampia o bimodale. Le distribuzioni bimodali derivano dalla tendenza dei blocchi omopolimerici a cristallizzare nelle soluzioni acide, che in tal modo sono più resistenti all'idrolisi acida (Haug *et al.*, 1965). In genere gli alginati commerciali sembrano avere un più basso PI rispetto a quelli estratti in laboratorio. Il frazionamento produce un PI più basso, mentre la degradazione acida sembra aumentarlo. Si può asserire che al processo di produzione del polimero è associato un frazionamento involontario, dovuto alla selettiva perdita in una complicata procedura di estrazione-purificazione.

In Fig. 3.3 è mostrato un profilo di eluizione di GPC/LALLS ricavato da un alginato con $PI \cong 2$ (Martinsen *et al.*, 1991). Anche per $PI = 2$, la distribuzione della massa molecolare è molto ampia e varia da 10^4 a 10^6 g/mol, con una differenza di 2 ordini di grandezza nella massa molecolare delle frazioni a più bassa e a più alta massa molecolare.

Fig. 3.3 Cromatogramma analitico di permeazione del gel di un alginato di *L. hyperborea*. $F_c=0,7$; $M_w/M_n=2,1$ e distribuzione-cumulativa (Cum MWD) della massa molecolare (Martinsen *et al.* 1991).



3.1.6 Disponibilità commerciale

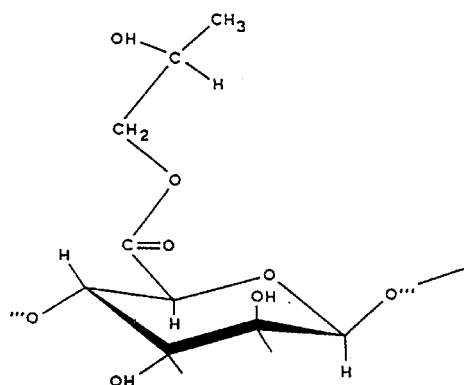
Le differenze nella struttura e nella composizione monomerica degli alginati algali rendono i prodotti disponibili sul mercato estremamente variabili per quanto concerne le caratteristiche chimico-fisiche. L'alginato di sodio è il prodotto di gran lunga preferito visto l'enorme numero di applicazioni industriali; sono inoltre disponibili l'acido alginico e gli alginati di calcio, di potassio, di ammonio e di propilenglicole.

Se l'acido alginico è esterificato con ossido di propilene in condizioni controllate di temperatura e pressione, si ottiene l'alginato di propilenglicole (PGA) (Fig. 3.4).

A seconda delle condizioni di reazione, si può ottenere l'esterificazione del 90% ca. dei gruppi carbossilici presenti nella macromolecola dell'alginato, mentre i gruppi residui possono essere liberi o neutralizzati con atomi di sodio o di calcio.

La principale differenza tra alginato di sodio e PGA risiede nel fatto che l'alginato di sodio (essendo un sale) è ionico, mentre PGA (essendo un estere di un acido polimerico) è non-ionico. Per questo motivo il PGA non è facilmente precipitato da acidi o cationi bivalenti; inoltre, l'esterificazione gli conferisce un carattere lipofilo ed una ridotta tensione superficiale, che ne permette l'uso come emulsionante.

Fig. 3.4 *Struttura dell'alginato di propilenglicole (Sime, 1990).*



In sintesi le caratteristiche prevalentemente richieste dall'utilizzatore per i derivati dell'acido alginico sono le seguenti:

- a) la forza del gel a determinate concentrazioni e temperature;
- b) la viscosità della soluzione;
- c) la forma salina.

Secondariamente, si considerano: la forma e le dimensioni delle particelle, nonché il colore della polvere.

I livelli degli acidi mannuronico e guluronico non sono usualmente misurati dai fornitori, poiché vengono solitamente assunti pari a quelli caratteristici dell'alga originaria. In alcuni casi, si miscelano prodotti estratti da alghe di differenti origini per aumentare, a seconda delle necessità, la resistenza del gel o la viscosità della soluzione.

3.1.7 Proprietà delle soluzioni acquose degli alginati

Come già accennato, l'acido alginico e l'alginato di calcio sono praticamente insolubili nell'acqua, mentre l'alginato di sodio è solubile solo se il calcio è presente in concentrazioni bassissime. Volendo sciogliere dell'alginato di sodio in acqua è indispensabile disperdere accuratamente la polvere nel liquido sottoponendo ad intensa agitazione. Due sono i metodi più utilizzati:

- a) polveri fini di alginato ed alta velocità di mescolamento;
- b) miscelazione a secco con altri ingredienti, quali zucchero oppure liquidi non acquosi, come oli vegetali o glicerolo, prima dell'aggiunta di acqua.

I fattori chimico-fisici che influenzano le proprietà addensanti delle soluzioni acquose degli alginati sono: il peso molecolare, la temperatura, il pH, la concentrazione e la presenza di altri solventi, di agenti chelanti, di sali monovalenti, di cationi polivalenti e di ioni ammonio.

3.1.7.1 *Massa molecolare*

La viscosità impartita alle soluzioni acquose dagli alginati dipende dalla massa molecolare (M) ed anche dal tenore degli ioni calcio presenti. Ad esempio, gli alginati ad alta viscosità (HV) hanno M superiore a 150.000 Da e un grado di polimerizzazione di circa 750. Esistono comunque alginati di pari

viscosità con un grado di polimerizzazione di circa 80. La viscosità dipende dunque sia dalla presenza di molecole della stessa M , sia da molecole di M diversa.

3.1.7.2 *Temperatura*

All'aumentare della temperatura, la viscosità delle soluzioni di alginato decresce approssimativamente del 12% per ogni incremento di 15.5°C. Al diminuire della temperatura, si verifica un incremento della viscosità senza formazione di gel. Le soluzioni di alginato di sodio sono inoltre suscettibili di congelamento e di successivo scongelamento senza modifica alcuna della viscosità.

3.1.7.3 *Solventi solubili in acqua*

Gli alcoli ed i glicoli provocano un aumento della viscosità nelle soluzioni di alginato ed una sua eventuale precipitazione. Ad esempio, le soluzioni all'1% di alginato di sodio tollerano fino al 20% di etanolo ed al 70% di glicerolo prima che se ne verifichi la precipitazione.

3.1.7.4 *Effetto del pH*

L'alginato di sodio è sufficientemente stabile per pH compresi fra 4 e 11, mentre perde stabilità e precipita a pH inferiori a 4. Gli alginati di propilenglicole sono, al contrario, in grado di resistere fino a pH 2. Questa stabilità aumenta con il grado di esterificazione; tuttavia per acidità superiori inizia una progressiva depolimerizzazione con decadimento della viscosità.

3.1.7.5 *Agenti chelanti*

Queste sostanze vengono utilizzate per impedire la reazione dell'alginato con i cationi polivalenti eventualmente presenti nella soluzione, per conseguire il livello di viscosità desiderato (Sime, 1990).

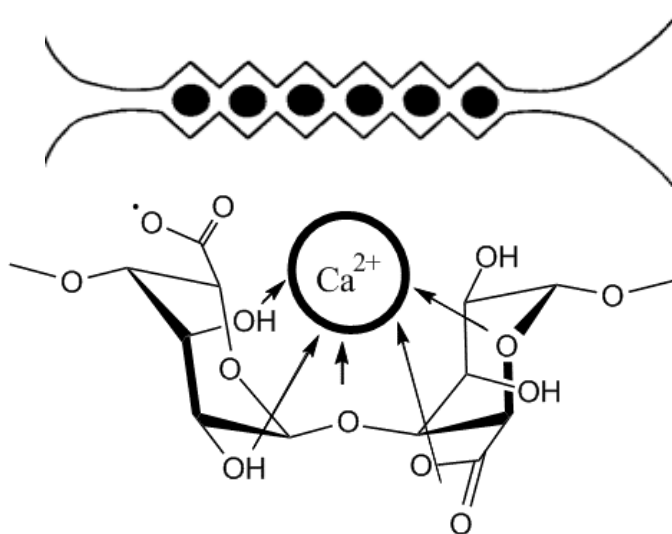
3.1.7.6 *Sali monovalenti*

Al crescere della concentrazione di detti sali, la viscosità diminuisce, in quanto all'aumentare della forza ionica la macromolecola di alginato tende a contrarsi. Il massimo effetto sulla viscosità si ottiene ad una concentrazione pari a 0.1 N. All'aumentare del tenore di alginato, questo effetto si attenua, tranne per gli alginati ad alto tenore di calcio. In questo caso, l'entità di questo effetto varia con il tipo di alginato, il grado di polimerizzazione, la concentrazione e il tipo di sale usato (se a base di Na^+ , K^+ , ecc.). Ad alte concentrazioni di sodio, il calcio che accompagna gli alginati commerciali viene sostituito dal sodio e da questa reazione di sostituzione deriva la riduzione di viscosità anzidetta.

3.1.8 **Proprietà del gel**

L'alginato ha la proprietà di formare gel per reazione con un certo numero di cationi bivalenti. Questa capacità è molto utile e sfruttata in campo alimentare. I modelli tradizionali presentano il gel come formato da semplici legami ionici tra due gruppi carbossilici di due catene adiacenti di polimero e un catione di calcio. Sebbene questi legami svolgano un ruolo piuttosto importante nel meccanismo di gelificazione, non sono attualmente considerati sufficientemente energetici per giustificare la gelificazione degli alginati (Rees, 1969). La capacità di formare questi ponti chimici è stata prevalentemente riscontrata per i polimeri dell'acido L-guluronico con grado di polimerizzazione superiore a 20 unità monomeriche, mentre è trascurabile nelle catene di acido mannuronico ed in quelle miste (Sime, 1990). Le coppie di sequenze poliguluroniche tendono a correlarsi assialmente, dando origine ad una serie di cavità che agiscono come siti attivi per gli ioni calcio. Lunghe sequenze di questi siti portano alla formazione di legami incrociati con analoghe sequenze presenti in altre molecole di alginato, creando una struttura detta "a scatola d'uovo" (*egg-box*) molto compatta, come schematizzato in Fig. 3.5 (Sime, 1990).

Fig. 3.5 Modello a scatola d'uovo (egg-box) per la gelificazione degli alginati (Alistair e Stephen, 1995).



Gli ioni calcio non sono attratti solo dai gruppi carbossilici, ma anche da altri atomi elettronegativi, quali l'ossigeno ed i gruppi ossidrilici. In ogni caso, si ha un'aggregazione cosiddetta "primaria" con gli ioni carbossilici ed una "secondaria" grazie alle interazioni polari. L'alginato di propilenglicole non forma di solito un buon gel, in quanto l'esterificazione dei gruppi carbossilici non ne consente le interazioni con i cationi divalenti.

I PGA con grado di esterificazione del 60% formano gel leggeri, mentre quelli esterificati all'85% non sono in grado di modificare apprezzabilmente la viscosità della soluzione anche in presenza di calcio.

In generale, si può notare che la cattura degli ioni calcio dipende dal pH della soluzione in conseguenza dell'equilibrio tra ioni idrogeno e ioni calcio: a pH 3 l'eccesso di ioni H^+ non permette il legame degli ioni Ca^{+2} al polimero.

Stechiometricamente, per ottenere una completa saturazione dell'alginato di sodio, si deve aggiungere calcio in quantità pari al 7.2% del peso dell'alginato stesso. Aggiungendo un 3%, si ha un buon gel; mentre con l'1% l'aggregazione è molto debole (Cottrell e Baird, 1980).

3.1.9 Applicazioni

Oltre le già indicate applicazioni degli alginati nel settore alimentare, ne sono state proposte altre meno convenzionali, che riguardano soprattutto i prodotti dolciari.

Nei gelati, insieme ad altri addensanti, gli alginati risultano essenziali nel garantire la sofficità della crema e la consistenza durante lo scongelamento. Si preferisce l'uso dell'alginato di sodio nelle creme e quello di propilenglicole nei gelati alla frutta, dove il pH acido altera il comportamento del primo (v. § 3.1.7.4).

Sempre nel settore dolciario, gli alginati permettono la formazione di gel a coagulo compatto e di gel di diffusione (Sime, 1990).

Per “gel a coagulo compatto” si intende un gel capace di strutturare stabilmente nella forma desiderata una purea di frutta. Il processo industriale prevede essenzialmente la preparazione di due soluzioni A e B. La prima apporta fondamentalmente l'alginato di sodio e la fonte di calcio (fosfato bicalcico anidro), mentre la seconda la purea di frutta integrata con agenti chelanti acidi (tipo acido citrico), come indicato in Tab. 3.4. Nella soluzione A, l'alginato non gelifica, nonostante la presenza di ioni calcio, in quanto il pH neutro rende insolubile il fosfato.

Tab. 3.4 Formulazione di gelatine di pesca (Sime, 1990).

Soluzione A	%	Soluzione B	%
Alginato di sodio (high-G)	0.85	Purea di pesca	33.55
Fosfato bicalcico anidro	0.30	Saccarosio	10.00
Idrogeno ortofosfato	0.07	Glucosio	5.00
bisodico idrato		Acido citrico (anidro)	0.80
Glucosio	5.00	Citrato di sodio (idrato)	0.65
Saccarosio	5.00		
Acqua	38.78		
Totale	50.00		50.00

Perché inizi la gelificazione le suddette soluzioni dovranno essere miscelate in modo da abbassare il pH finale e consentire il rilascio dello ione calcio e la sua reazione di scambio con l'alginato di sodio. Tale interazione risulta in ogni caso estremamente rapida; pertanto, la miscelazione deve avvenire solo all'ultimo momento e in presenza di un agitatore ad alta intensità di omogeneizzazione. La soluzione risultante viene distribuita su di un nastro trasportatore, dove si rapprende rapidamente e può essere segmentata nelle forme e nelle dimensioni volute, oppure colata entro appositi stampini.

In questo caso si ottiene una gelatina molto forte; tuttavia, possono essere richiesti prodotti gelificanti aventi una struttura elastica e reversibile, capace cioè di mantenere la coesione durante la conservazione e di liquefarsi sotto agitazione. Anche in questo caso, è necessario preparare due soluzioni, che verranno miscelate non soltanto sotto agitazione, ma anche ad alta temperatura in modo da poter calcolare il prodotto nei contenitori finali. L'alginato avente tali caratteristiche dovrà presentare necessariamente un'alta concentrazione di acido mannuronico, inoltre, le concentrazioni dell'addensante e della fonte di ioni calcio dovranno rientrare nei limiti d'esistenza del gel a comportamento tixotropico.

I gel di diffusione sono utilizzati per ricoprire della frutta o ancora della purea, in modo da formare un film protettivo. La tecnologia di ricopertura fa solitamente uso di due ugelli coassiali dove vengono addotte le soluzioni contenenti rispettivamente l'alginato e il prodotto da ricoprire. La purea che fluisce dal tubo interno con una certa velocità di efflusso viene segmentata in goccioline, che vengono automaticamente rivestite in superficie dalla miscela di alginato addotta tramite il tubo esterno. Le goccioline così ridotte vengono fatte cadere in una soluzione contenente essenzialmente lattato di calcio. La presenza del lattato anche nella purea serve a garantire dall'interno l'adesione del film di alginato prima che si realizzi l'immersione nella soluzione di indurimento. Anche in questo caso si preferisce utilizzare dell'alginato di sodio ad alta concentrazione d'acido mannuronico, in quanto la pellicola protettiva deve risultare flessibile (*Sime, 1990*).

Più recentemente, è stato proposto l'uso di questi addensanti in settori non dolciari. Sono stati infatti impiegati nell'estrusione-cottura di proteine di origine vegetale, nella conservazione delle patate e nella immobilizzazione degli enzimi

responsabili della degradazione dell'amido nella polpa di banana. È stata sperimentata la possibilità di utilizzare le proprietà addensanti degli alginati per ristrutturare (cioè dare forma e consistenza) gli sfridi delle lavorazioni del pesce, dei molluschi e delle carni, formando bastoncini, cubetti od hamburger pronti per la cottura. Altre utilizzazioni sono ancora in fase di valutazione e la loro successiva applicazione dipenderà dalle reali esigenze del mercato alimentare e soprattutto dal prezzo di mercato.

3.2 PECTINE

3.2.1 Premessa

Con il termine pectina si indica un gruppo di polimeri naturali presenti nei tessuti strutturali di piante e frutti. Le pectine commerciali sono ottenute prevalentemente dalle scorze di agrumi e di mela, estratte con soluzione acquosa leggermente acida, recuperate mediante precipitazione ed in fine formulate in una polvere con proprietà standard.

Si usa comunemente il termine *sostanze pectiche* per indicare le pectine stesse, gli esteri metilici, il loro prodotto di de-esterificazione, l'acido pectico, i suoi sali, i pectati e certi polisaccaridi neutri privi di scheletro galatturonico (arabinosio, arabinogalattani, galattani), che si ritrovano spesso associati con le pectine (Aspinall, 1980). Nella maggior parte delle pectine commerciali, sono presenti acidi galatturonici polimerizzati e parzialmente esterificati con metanolo. La percentuale delle unità di acido galatturonico ed esteri metilici influenzano le proprietà fisico chimiche delle pectine. In commercio è possibile trovare pectine a bassa (LM) ed alta (HM) percentuale di esterificazione. Le pectine possono formare gel in presenza di bassi valori di pH (condizione presente in molti frutti) e con ridotti valori di attività dell'acqua (a_w), (ottenuti addizionando sufficienti quantità di zucchero), ma anche soltanto in presenza di calcio, questo processo viene utilizzato esclusivamente con pectine a basso metossile.

Da secoli, il naturale contenuto di pectine presente nei frutti permette di produrre marmellate attraverso l'utilizzo di frutta bollita in una soluzione zuccherina. Ancora oggi, la più rilevante utilizzazione delle pectine, è nella produzione di marmellate, ma esistono numerose altre applicazioni, come ad esempio la produzione di gelatine e la stabilizzazione dello yogurt. Inoltre le pectine sono comunemente utilizzate in preparazioni mediche a seguito delle loro importanti attività farmacologiche: antidiarroica, detossificante, regolatrice e protettrice del tratto gastrointestinale. Come fibra alimentare, le pectine attraggono l'interesse dei nutrizionisti particolarmente per la loro potenziale capacità di diminuire i livelli di colesterolo nel sangue ed influenzare il

metabolismo del glucosio, abbassandone la curva di risposta glicemica (*Strasse-Wolthuis, 1980; Behall e Reiser, 1986*).

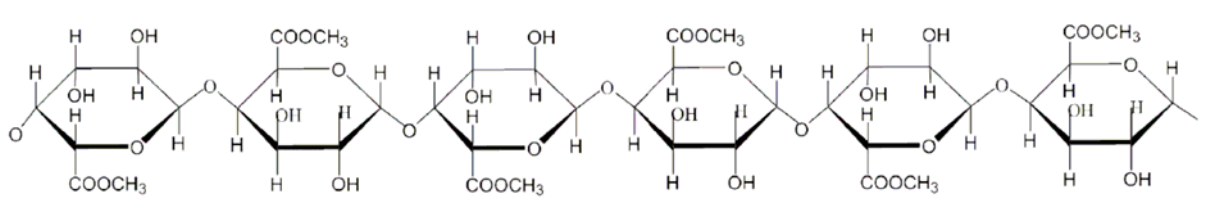
3.2.2 Struttura

In Fig. 3.6 è raffigurata una porzione del polimero dell'acido-D-galatturonico metilato, legato con legame 1–4, presente nelle maggior parte delle pectine commerciali. In alcune pectine, parte degli esteri metilici possono essere sostituiti da gruppi amminici. La frazione delle subunità esterificate possono variare da 0 ad un massimo del 80%. La sequenza dei gruppi contenenti acidi liberi ed esterificati lungo la molecola non è fissa.

La struttura chimica primaria, composta da una catena lineare di unità di acido α -(1-4)-D-galatturonico, è interrotta ad intervalli non frequenti ed irregolari, da inserzioni di (1-2)-L-ramnosio, impedendone così una conformazione ordinata.

Conoscere la struttura di un polisaccaride significa conoscerne la composizione in residui glucidici, la presenza e distribuzione dei costituenti; il tipo di legame glicosidico; la configurazione anomERICA ed assoluta; i possibili legami con altre macromolecole; determinare i pesi molecolari e polidispersione; la conformazione dei residui glucidici (grandezza dell'anello, conformazione a "sedia" o "barca") e delle molecole (elica, singola macromolecole). La struttura della molecola pectica, anche se estratta da materiale omogeneo, può presentare una notevole variabilità. Spesso il processo di estrazione rappresenta un importante fattore di modificazioni strutturali, difatti, soltanto una porzione della pectina presente può essere estratta con metodi non degradativi, inoltre il materiale di partenza può presentare una residua attività enzimatica.

Fig. 3.6 *Struttura principale della molecola pectica.*



Gli zuccheri (come galattosio, glucosio, ramnosio, arabinosio, e xilosio) sono presenti in varie percentuali, comprese fra il 5 ed il 10% dell'acido galatturonico e possono essere legati alla catena primaria del poligalatturonato, sotto forma di ramificazioni di arabani, galattani, arabinogalattani, o piccole catene di xilosio, oppure, altri polisaccaridi contaminanti (xilosio e xiloglucosio) possono essere inseriti all'interno della struttura principale.

Gli *arabinani* sono polisaccaridi ramificati con uno scheletro di α -(1 $\rightarrow$ 5) L-arabinosio (forma furononica) ed unità di L-arabinosio attaccate in posizione O-2 e/o O-3. La struttura di alcuni di questi arabinani può essere descritta come un modello a pettine; mentre altre possono presentare delle regioni molto ramificate. Le pectine contenenti arabinani sono state isolate da mela, barbabietola da zucchero, albicocche, semi di colza, carote, cavolo, cipolla, pera.

Gli *arabinogalattani* si ritrovano in due forme strutturali differenti. L'arabinogalattano di tipo I ha una struttura principale composta da subunità di β -D-galattosio con legami lineari (1 $\rightarrow$ 4) ed un 20-40% di residui α (1 $\rightarrow$ 5) L-arabionofuranosilici.

Pectine con arabinogalattani del tipo I sono comuni in prodotti alimentari quali limone, patata, semi di soia, lupini, tabacco, mele, cipolla, kiwi, pomodoro e di cavolo. Gli arabinogalattani del tipo II sono polisaccaridi altamente ramificati con catene β -D-galattosio unite da legami 1 $\rightarrow$ 3 e 1 $\rightarrow$ 6.

Le pectine della parete cellulare primaria presentano molto più ramificazioni rispetto alle pectine della lamella mediana (Fig. 3.7). Per pectine estratte da mela è stato proposto un modello che prevede la presenza di regioni non ramificate, separate da regioni fortemente ramificate. Il modello è applicabile anche alle pectine derivate da limone, barbabietola da zucchero, carota e fragola. La parete cellulare contiene una frazione di pectina con un scheletro principale composto da ramnosio e acido galatturonico alternati. Le pectine derivate dal tabacco possono essere separate in tre frazioni: una priva di zuccheri, e altre con basse ed alte percentuali. Le ricerche effettuate evidenziano una distribuzione casuale del ramnosio, mentre altri autori suggeriscono una distribuzione ordinata. È possibile concludere che esiste una distribuzione intramolecolare caratterizzata da una concentrazione di zuccheri neutri in zone che presentano un numero elevato di sostituzioni di ramnogalatturonano

(regioni ramificate) separate da regioni non sostituite (regioni non ramificate) contenenti soltanto acido D-galatturonico (Fig. 3.8).

Fig. 3.7 Schema della struttura della pectina.

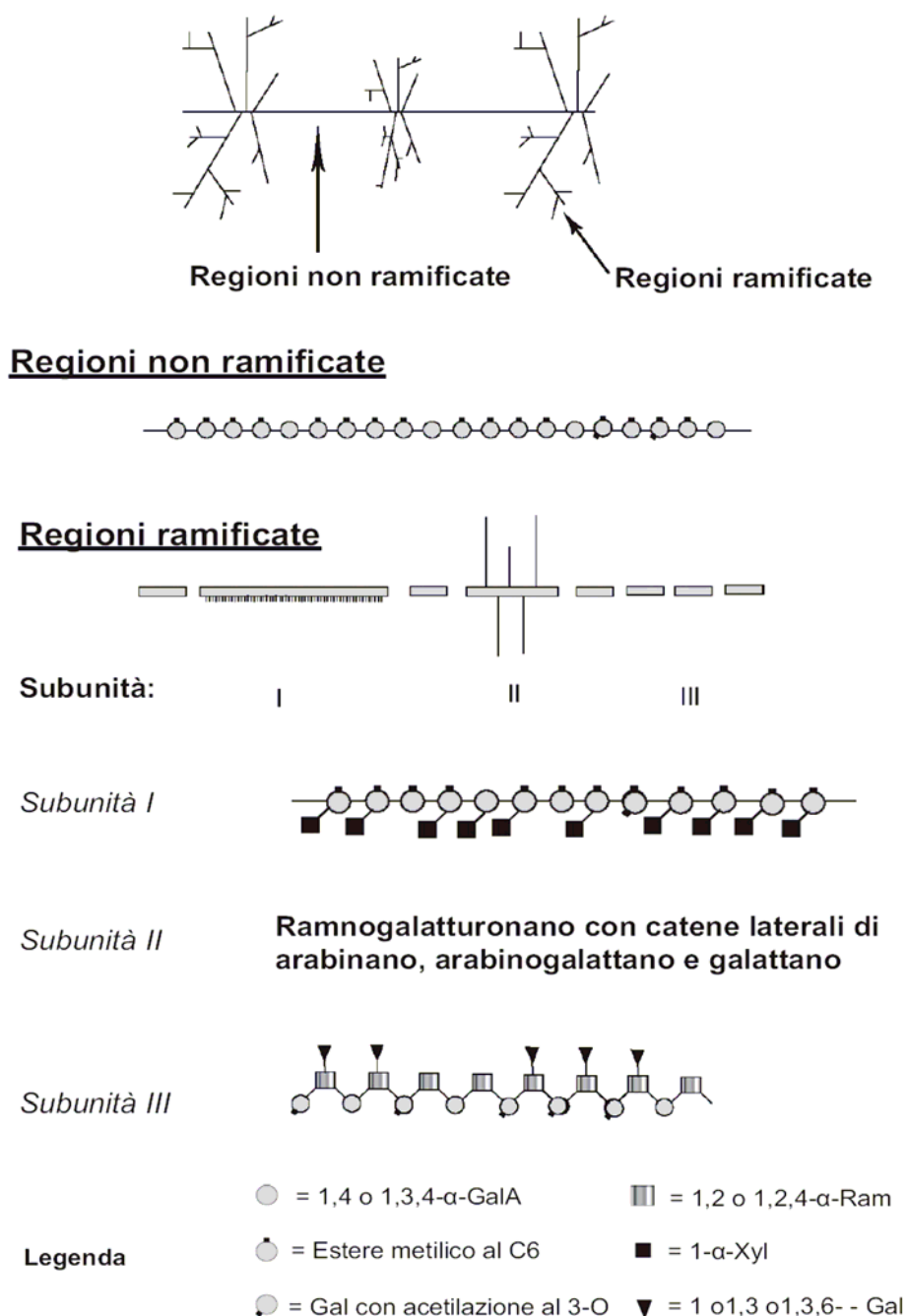
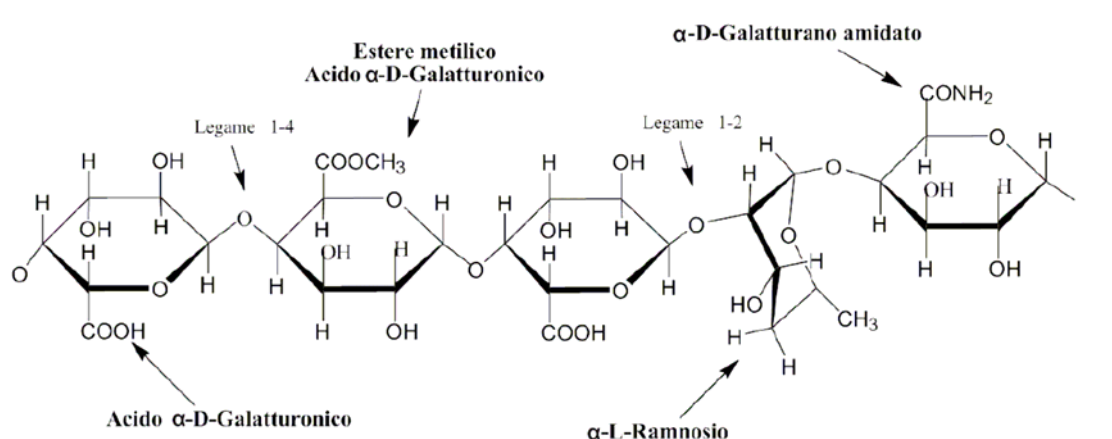


Fig. 3.8 *Struttura della molecola pectica con i vari sostituenti.*

Le proprietà funzionali della molecola sono primariamente influenzate dai vari sostituenti presenti; parte dei residui di galatturonato sono esterificati con gruppi metilici, altri con gruppi acetici; ad esempio, quest'ultimi, (presenti nella pectina estratta da patata o da barbabietola da zucchero), impediscono il processo di gelificazione. La percentuale di acetilazione (Dac) viene definita come la percentuale di acido galatturonico esterificato con un gruppo acetile; in questo caso Dac può essere più alto di 100%. L'esterificazione con un gruppo metilico è molto comune nelle pectine naturali, mentre Dac ha valori generalmente bassi.

La percentuale di esterificazione (DE) indica la percentuale delle unità di acido galatturonico con esteri metilici ed è funzione principalmente della materia prima utilizzata; comunque, questa può subire delle variazioni rilevanti durante il processo di estrazione. Le pectine di mela e limone presentano un alto valore di DE (circa 70%). Le pectine del girasole hanno un basso DE, che varia con lo stato di maturazione. Le pectine estratte da patata, tabacco e pera presentano un basso contenuto in esteri metilici. Nel pericarpo del pomodoro, come nella susina, il DE della pectina diminuisce con la maturazione; al contrario, nella mela non è stato osservato alcun cambiamento significativo.

La distribuzione dei gruppi metilici dipende dal materiale di estrazione, nella pectina di mela estratte con metodi poco degradativi la distribuzione intramolecolare è casuale, anche se alcuni recenti lavori hanno evidenziato una certa regolarità. Nelle pectine commerciali i risultati disponibili suggeriscono una distribuzione non casuale. Il frazionamento con resine a scambio ionico

mostra la presenza di due categorie di macromolecole (DE intorno al 70% ed al 50%). Nel cavolo cappuccio, per esempio, una parte delle molecole ha un DE molto basso.

Le pectine sono degradate all'azione dell'enzima pectinesterasi, costitutivo in numerose piante ed in alcuni funghi. Nel primo caso i prodotti dell'azione enzimatica sono grandi frammenti di acido galatturonico, mentre le esterasi funginee provocano una de-esterificazione casuale della molecola. Il modello di distribuzione dei sostituenti influenza notevolmente le proprietà funzionali della soluzione pectica.

3.2.3 Fonti e Produzione

3.2.3.1 Materie prime

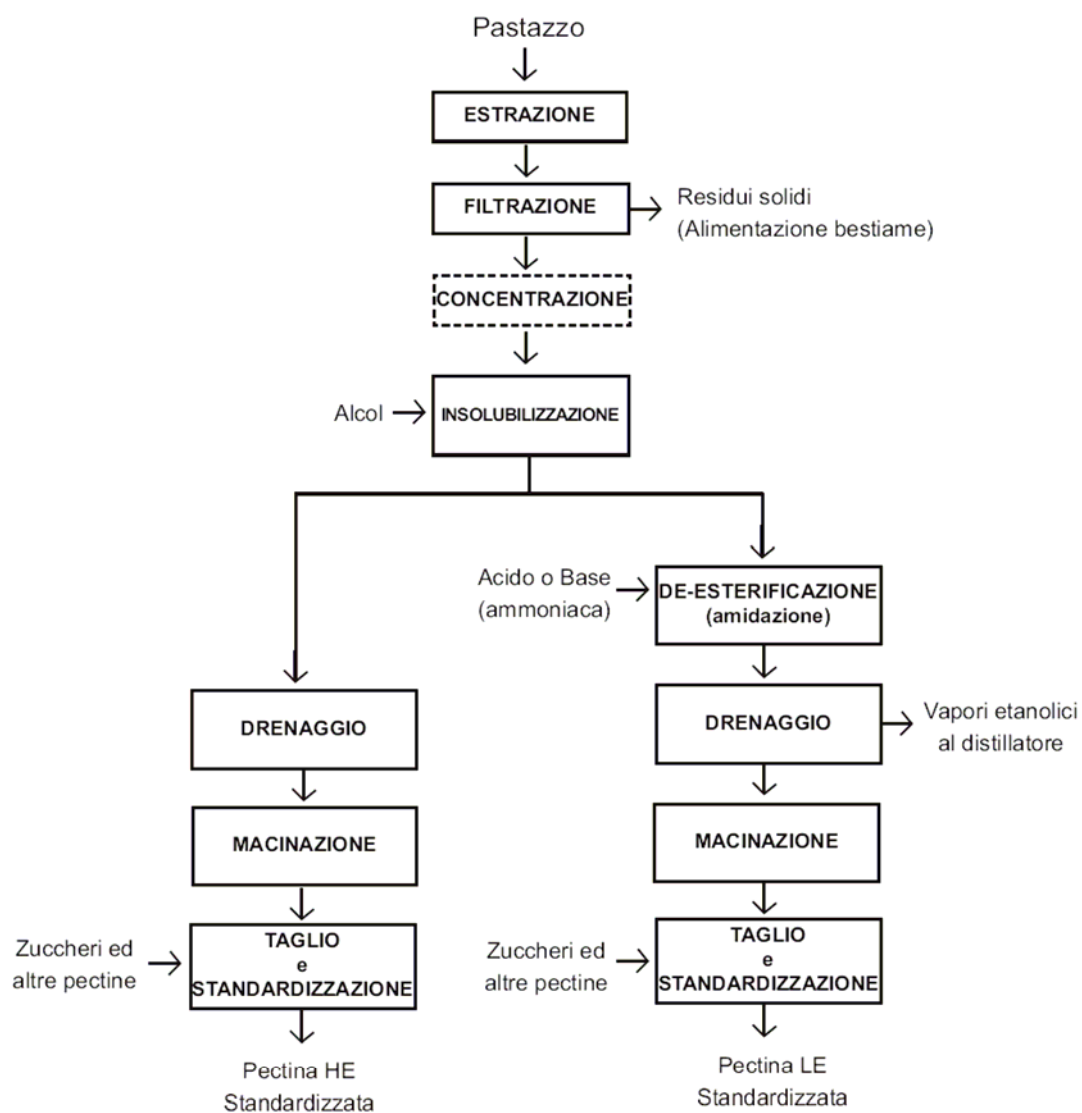
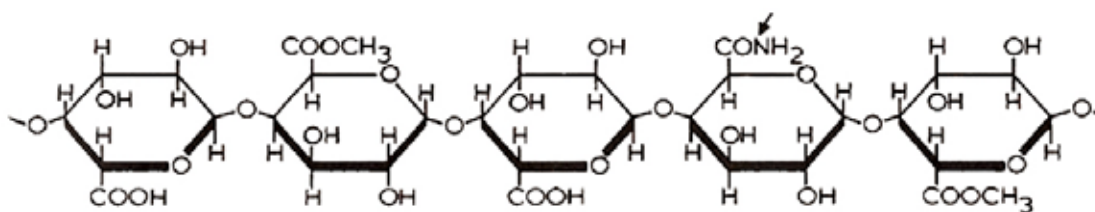
Unica fonte di pectina, significativa dal punto di vista commerciale, è la buccia degli agrumi e delle mela. Fra gli agrumi il limone è la principale fonte, ma vengono utilizzati anche le scorze di limetta e di arancia e le bucce d'uva. La materia prima utilizzabile per l'estrazione della pectina deriva dagli scarti di lavorazione nella preparazione di succhi di frutti o estrazione di oli aromatici. Dopo un primo lavaggio con acqua per rimuovere i componenti solubili, le scorze possono essere utilizzate direttamente o essiccate per consentirne l'utilizzazione in tempi e luoghi diversi.

In Europa gli impianti di produzione di pectina si sono sviluppati insieme a quelli di lavorazione di mele e limoni. La concentrazione della pectina nei residui della lavorazione delle mele è tipicamente del 10-15% su base secca, mentre le bucce di agrumi ne contengono dal 20 al 30%. Le pectine di mele ed agrumi sono equivalenti dal punto di vista produttivo. Durante la seconda guerra mondiale, venivano ampiamente utilizzati anche i residui della lavorazione delle barbabietole da zucchero; oggi però, non vengono più impiegati a seguito della scarsa qualità della pectina estratta, (dovuta all'alta percentuale di esteri acetici). Un'altra fonte possibile sono i residui sia dell'estrazione dell'olio da semi di girasole che della lavorazione del mango. Anche le pectine del girasole presentano percentuali dei gruppi acetici simili a quelle della barbabietola da zucchero.

3.2.3.2 *Processo produttivo*

Di seguito vengono descritti i due processi maggiormente utilizzati nella produzione di pectina. In Fig. 3.9 è mostrato lo schema del processo di produzione. Il materiale di partenza, fresco o essiccato, viene estratto con acqua demineralizzata ed acidificata con acidi minerali. Le condizioni operative tipiche del trattamento sono: pH 2, temperatura di 70°C, durata di circa 3 h. Durante questa prima fase di estrazione, possono avvenire alcuni processi di de-esterificazione. Condizioni più acide e tempi di estrazione più lunghi sono utilizzati per la produzione di pectine con basse percentuali di esterificazione. Le bucce esauste sono separate dall'estratto mediante filtri a tamburi rotante sottovuoto e possono essere utilizzate come mangime zootecnico. Per ottenere una migliore chiarificazione del prodotto, l'estratto può essere filtrato, in presenza di terre diatomacee o farine fossili.

Nei processi di precipitazione alcolica, l'estratto viene miscelato con un alcol, nella maggior parte dei casi si utilizza isopropanolo. La pectina, a differenza della maggior parte dei composti presenti nell'estratto, è insolubile in alcol e quindi precipita; il liquido alcolico residuo viene inviato alla distillazione e riutilizzato. Alcuni processi produttivi, prima della precipitazione, concentrano l'estratto mediante evaporazione o con processi a membrana di UF, al fine di diminuire i costi di ridistillazione del solvente alcolico. In processi alternativi, la precipitazione avviene grazie all'aggiunta di allumina. La pectina viene così separata sotto forma di pectato di Al, come nel tradizionale processo *Cesalpinia Food* di Bergamo. In sostituzione dell'alluminio, può essere utilizzato il rame; comunque, gli ioni metallici, infine, vengono rimossi lavando il precipitato con alcol acidificato. La pectina (intrisa di alcol) risultante da entrambi i processi menzionati può essere essiccata e macinata direttamente o essere de-esterificata in sospensioni alcoliche. Il processo di de-esterificazione può essere ottenuto sia per via acida che basica. Se si utilizza ammoniaca, alcuni dei gruppi metilici possono venire sostituiti da gruppi amminici, ottenendo così la pectina amidata (Fig. 3.10).

Fig. 3.9 Schema di produzione della pectina.**Fig. 3.10** Pectina amidata.

L'ultima fase nell'estrazione della pectina è rappresentata dal taglio e della standardizzazione. Il mercato, difatti, richiede che le caratteristiche funzionali delle pectine commerciali siano costanti e riproducibili, mentre le materie di partenza utilizzate per l'estrazione presentano delle variazioni considerevoli in quantità e qualità. Per ottenere un prodotto finale standardizzato, ogni singola produzione viene miscelata e diluita con una appropriata quantità di zuccheri. Le pectine commerciali utilizzate come gelificanti sono standardizzate in modo da conferire definite consistenze o velocità di solidificazione (gel standard raffreddato in condizioni ben definite).

3.2.4 Disponibilità commerciali

3.2.4.1 Definizioni e terminologia delle pectine commerciali

Una completa e rigorosa definizione per la pectina è stata data nel 1944 dalla Commissione per la revisione della nomenclatura delle sostanze pectiche (Doesburg, 1965). La pectina per usi commerciali è stata definita dalla Commissione FAO/WHO per gli additivi alimentari (JECFA) come segue: la pectina è composta principalmente da acido poligalatturonico, parzialmente esterificato con gruppi metilici e salificato con sali di sodio, potassio, calcio, ammonio. Questa è ottenuta estraendo con acqua alcune parti edibili di piante e frutti, in genere agrumi e mele. Non dovrebbe essere utilizzato alcun tipo di precipitante organico ad eccezione del metanolo, etanolo ed isopropanolo. In alcuni tipi di pectine, una parte degli esteri metilici può essere convertita in ammidi primari mediante reazione con NH_3 in condizioni alcaline. Il prodotto commerciale è normalmente standardizzato con saccarosio, aggiungendo un tampone salino per ottenere determinate caratteristiche e per il controllo del pH. Possono essere specificati anche i valori di pH, la stabilità, la viscosità, la percentuale di esterificazione ed i tempi di formazione del gel (*jelly strength*). Le pectine commerciali sono divise in pectina con alta (HM) o bassa (LM) percentuale di esterificazione metilica (o metossile).

Le pectine HM sono per definizione pectine con $\text{DE} > 50\%$, mentre quelle a basso metossile presentano $\text{DE} < 50\%$. Il pectato è il sale dell'acido galatturonico polimerizzato con trascurabile percentuale di esterificazione. La percentuale di

amidazione (DA) rappresenta la frazione delle unità di acido galatturonico amidate. Le pectine HM utilizzate per formare gel sono suddivise in funzione del tempo necessario per la gelificazione di una soluzione pectica standard in pectine a *presa rapida*, *mediamente rapida* e *lenta*. La velocità di gelificazione delle pectine HM aumenta con il DE; percentuali tipiche di esterificazione sono del 60-64% per le pectine a presa lenta, 65-69% per quella a presa mediamente rapida e 70-75% per quelle a presa rapida. Le pectine HM sono, in genere, standardizzate a 150° USA SAG, questo termine indica che una parte di pectina è capace fare gelificare una soluzione contenente 150 parti di saccarosio, in condizioni standard:

- (A) solidi solubili al rifrattometro: 65%;
- (B) pH = 2.2-2.4;
- (C) forza del gel: 23.5% SAG.

Questo metodo è stato perfezionato nel 1959 dalla Commissione per la standardizzazione delle pectine (*Final Report of the IFT Committee, Pectin standardization, Food Technol.*, 1959).

3.2.4.2 Purezza

Le specifiche raccomandate dalla Commissione FAO/WHO per gli additivi alimentari (JECFA) solo riepilogate di seguito (*Doesburg, 1965*):

Acido galatturonico: > 65% su base priva di ceneri e secca, dopo rimozione dei residui zuccherini mediante lavaggio con etanolo acidificato;

Percentuale di amidazione: < 25%;

Umidità: < 12% (105°C, 2 h);

Polvere non solubile in acido: < 1%;

Massima quantità di metalli pesanti (mg/kg): As, 3; Pb, 10; Cu, 50; Zn, 25;

Alcoli: somma di metanolo, etanolo ed isopropanolo < 1%;

Azoto: < 2,5% dopo lavaggio con etanolo acidificato;

SO₂: < 50 mg/kg.

3.2.4.3 Tossicologia

Le sostanze pectiche (inclusa la pectina amidata) sono state ritenute atossiche dalla Commissione FAO/WHO per gli additivi alimentari (JECFA) nel 1981, in quanto non si è specificato alcun un valore di ADI (dose giornaliera accettabile).

3.2.4.4 Stabilità della conservazione

Pectine HM perdono fino al 5% all'anno della loro valore USA-SAG, se conservate a 20°C in ambiente secco. La perdita è molto maggiore se la pectina è conservata in ambienti molto umidi e ad elevata temperatura. Pectine LM solo più stabili, difatti la perdita di consistenza (°USA-SAG) dopo un anno di conservazione a 20°C non è rilevante.

3.2.5 Proprietà delle soluzioni

3.2.5.1 Solubilità

La pectina è solubile in acqua, ma alcuni componenti presenti nella formulazione, come pure errati procedimenti, possono abbassarne la solubilità. Una regola generale, valida anche per altri polimeri gelificanti, è che la pectina non è solubile nelle condizioni in cui gelifica.

Una soluzione pectica può essere ottenuta per addizione graduale di pectina ad acqua calda (ad una temperatura non inferiore a 60°C), mentre il miscelatore è azionato a velocità ridotta, al termine dell'aggiunta, si rimescola per 5 minuti o più a piena velocità. È possibile ottenere (grazie all'utilizzo di miscelatori con alta efficienza) soluzioni fino ad un massimo del 10% (p/v).

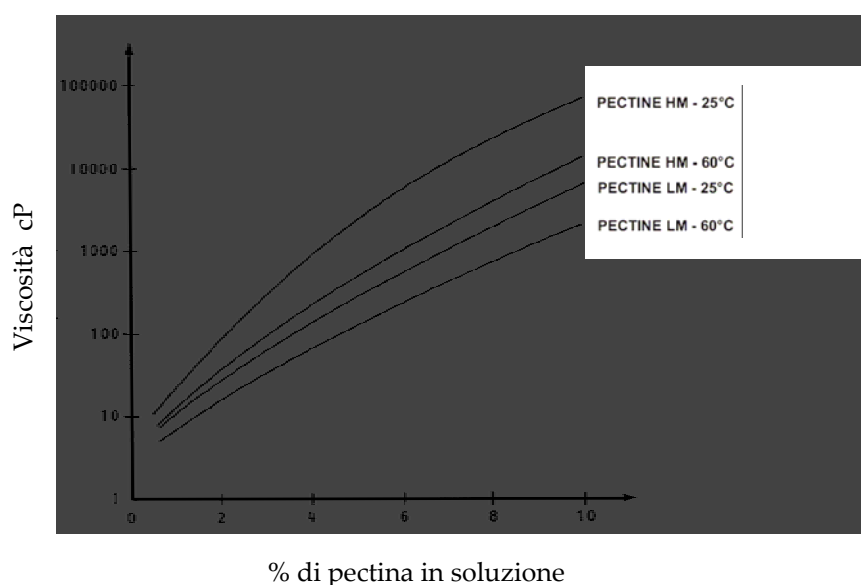
Se la pectina viene aggiunta all'acqua con una insufficiente agitazione, possono formarsi dei grumi difficili da dissolvere successivamente. Se non si dispone di un miscelatore ad alta efficienza, il problema può essere risolto miscelando una parte di pectina in polvere con cinque parti di saccarosio. Un altro metodo è quello di disperdere la pectina, prima della aggiunta in acqua, in una soluzione nella quale non solubilizza, può essere utilizzata, ad esempio, una soluzione zuccherina al 65% o ad una soluzione alcolica.

Nelle soluzioni pectiche ottenute con miscelazione insufficiente, si può favorirne la completa dissoluzione, portandole ad ebollizione per circa 1 min. L'osservazione visiva non permette, di solito, di valutarne la completa dissoluzione.

3.2.5.2 Reologia

Le proprietà viscosizzanti delle soluzioni pectiche, comparate con quelle di altri polimeri, sono in genere inferiori. Una relazione indicativa tra la viscosità e la concentrazione di due campioni commerciali di pectine e la corrispondente viscosità è mostrata in Fig. 3.11. Le proprietà reologiche delle soluzioni pectiche sono legate alla presenza di sali, in particolare, di calcio ed altri metalli non alcalini e del pH. Altri fattori da considerare sono le proprietà chimiche delle pectine, la percentuale di esterificazione ed il peso molecolare medio.

Fig. 3.11 Relazione tra viscosità e concentrazione di due soluzioni pectiche commerciali a diverso grado di esterificazione metilica.



Soluzioni pectiche HM, diluite (concentrazione approssimativamente del 0.5%) hanno un comportamento simile ad un liquido newtoniano ed in più sono poco influenzate dalla presenza di calcio. La viscosità di soluzioni molto diluite aumenta con l'aumentare del pH. Ciò viene attribuito all'aumento delle dimensioni molecolari, causate dalla repulsione tra gruppi acidi dissociati della stessa molecola. Effetti opposti si ottengono con cloruro di sodio o altri sali di cationi monovalenti, i quali riducono la viscosità della soluzione attraverso una riduzione degli effetti di carica in seguito all'aumento della forza ionica.

Il peso molecolare medio della pectina influisce positivamente sulla viscosità delle soluzioni. Il peso molecolare della pectina è spesso stimato attraverso la stima della viscosità intrinseca.

Soluzioni con più del 1% di pectina sono in genere pseudoplastiche; alcune pectine, in assenza di calcio, possono aumentare la loro viscosità per pH compresi tra 2.5 e 5.5. Questo comportamento è in contrasto con quello indicato per soluzioni diluite. Tra l'altro soluzioni con pectine HM, in assenza di interazioni con metalli, mostrano un leggero aumento della viscosità in funzione della maggiore percentuale di esterificazione. Questi dati possono essere il risultato di interazioni tra acqua ed i gruppi idrofobici presenti, come gli esteri metilici.

Molte pectine formano soluzioni tixotropiche in presenza di calcio. Per differenti combinazioni di concentrazioni pectiche, presenza di ioni calcio, pH e tipologia di pectina è possibile ottenere un intervallo continuo di viscosità che varia da quella dell' acqua pura a quella di gel molto rigidi, passando per soluzioni tixotropiche. Gli ioni, come il calcio, possono influenzare la viscosità delle soluzioni in funzione della pectina utilizzata. La sensibilità al calcio è, in generale, molto più pronunciata per pectine LM rispetto a quelle HM, ma può essere differente anche tra pectine con lo stesso valore di DE di diversa origine.

3.2.5.3 *Chimica delle soluzioni pectiche*

La pectina è un polimero anionico, la cui carica negativa varia con il pH. Valori di pK intrinseci (pK estrapolato ad una percentuale di dissociazione pari a zero) di pectine HM è dell'ordine di 3.1-3.3. Per pectine con circa 65% DE, è stato trovato un pK apparente uguale a 3.55, mentre l'acido pectico con un valore DE prossimo allo 0% ha un pK apparente uguale a 4.1.

La pectina, aggiunta a soluzioni contenenti proteine, (come ad esempio quelle del latte) può indurre una separazione tra i componenti. Il principio alla base di questo processo è legato ad una maggiore affinità per l'acqua delle molecola pectica rispetto a quella delle proteine; si ottengono così due fasi: una ricca di pectina e l'altra di proteine. Pertanto la fase proteica subisce una concentrazione di un fattore che va da 5 a 12. L'aggiunta di ioni metallici o altri alcali a soluzioni pectiche può, nella maggior parte dei casi, causare un aumento di viscosità o portare alla formazione di gel o alla precipitazione della pectina stessa. A causa della carica negativa, la pectina può formare prodotti insolubili in presenza di macromolecole cariche positivamente.

La pectina disciolta possiede una buona stabilità a valori di pH tipici degli alimenti acidi; comunque, l'optimum della stabilità, si ottiene a pH circa 4. La velocità di degradazione aumenta con l'aumento della distanza dal pH ottimale. La de-polimerizzazione a bassi pH è una reazione di idrolisi, mentre ad alti pH la degradazione è una beta-eliminazione. Quest'ultima è significativa per valori di pH > 5, dove la soluzione pectica è stabile soltanto a temperatura ambiente. Le pectine con alta percentuale di esterificazione sono più vulnerabili alla beta-eliminazione rispetto alle pectine con bassa esterificazione; difatti, il legame glicosidico in C-4 delle subunità di galatturonano esterificato viene scisso più facilmente rispetto ai legami C-4 delle subunità non esterificate.

3.2.5.4 *Degradazione enzimatica*

Gli enzimi che degradano la molecola pectica sono molto abbondanti in natura, sono presenti in molte piante superiori o prodotti da numerosi microrganismi, ma raramente rappresentano un problema nelle applicazioni commerciali. Nella preparazione dei succhi di frutta, spesso, per aumentarne la limpidezza si utilizzano enzimi pectici, la cui attività residuale può, in alcuni casi, diminuire la stabilità dei gel pectici ottenuti da succhi in questo modo trattati.

Gli enzimi sono classificati in funzione dell'azione che svolgono a carico della molecola pectica.

La *poligalatturonasi* idrolizza preferenzialmente pectine LM o acidi pectici. Questi enzimi difatti possono scindere soltanto il legame glicosidico adiacente al gruppo carbossilico libero. Le poligalatturonasi possono essere divise in enzimi (*endo-poligalatturonasi*) che degradano il substrato attraverso la scissione casuale dei legami interni alla molecola (rapida ed istantanea riduzione della viscosità e scarsa liberazione di gruppi riducenti) ed enzimi (*eso-poligalatturonasi*) che agiscono a partire dalla parte terminale non riducente della catena, rimuovendo acidi mono o digalatturonici. Le poligalatturonasi sono prodotte da funghi ed alcuni batteri e a volte sono presenti anche in piante superiori (pomodori). Le *endo-poligalatturonasi* con la loro forte azione depolimerizzante hanno una notevole importanza nella tecnologia alimentare.

La *pectina-liasi* (poli- α -1,4-D-metossigalatturonasi liasi) scinde il legame glicosidico tra subunità di galatturano metossilate attraverso una trans-eliminazione; per questo ha una spiccata azione per la pectina HM. L'enzima pectina-liasi è prodotto soltanto da funghi.

La *ramnogalatturonasi* è un enzima degradativo della pectina descritto soltanto recentemente, agisce in azione con la ramnogalatturonano acetilsterasi soltanto su regioni altamente ramificate della pectina, rilasciando oligosaccaridi composti da sequenze alternate di α -(1-2)-L-ramnosio e α -(1-4)-D-galatturano. La terminazione non riducente è spesso una unità di ramnosio.

La *pectina metilesterasi* (o PE, pectina-pectilidrolasi, EC 3.1.1.11) idrolizza gli esteri metilici e converte pectine HM in pectine LM. PE è presente in molte piante superiori; è particolarmente abbondante nel pomodoro, nel limone ed in altri frutti; è anche prodotta da molti funghi e batteri. Le PE presenti nelle

piante, al contrario di quelle batteriche, non saponificano gli esteri metilici in maniera casuale, ma agiscono lungo la catena di galatturonano, creando dei blocchi di gruppi carbossilici liberi. Questi blocchi sono estremamente sensibili alla formazione di complessi e alla precipitazione con ioni Ca^{2+} .

La *pectina acetilesterase* e la *ramnogalatturonano acetilesterasi* scindono, rispettivamente, il gruppo acetile in regioni non ramificate (omogalatturani) e in regioni ramificate della pectine. Il primo enzima agisce su più pectine lineari, rendendole reattive al calcio e portando eventualmente alla formazioni di gel; il secondo enzima agisce in cooperazione con l'enzima ramnogalatturonasi nella degradazione di zone ad alta ramificazione. Gli enzimi pectici commerciali, usati in scala industriale, sono generalmente di origine funginea e, oltre al PE, contengono anche poligalatturonasi e pectina-liasi, proteasi, varie emicellulasi, cellulasi e glicosidasi.

3.2.6 Proprietà del gel

3.2.6.1 Preparazione di gel con pectine ad alto metossile

Gel con pectine HM possono essere ottenuti in numerosi modi. In ogni caso, la pectina deve essere disciolta e distribuita nella miscela, prima che si abbiano le condizioni idonee per la gelificazione. Un esempio di procedura raccomandata per ottenere la marmellata è la seguente:

(A) Miscelare mentre si riscalda la frutta e lo zucchero in percentuale tale da raggiungere il 65% dei solidi solubili totali nella miscela. Lo zucchero va aggiunto nelle prime fasi della preparazione per ottenere una buona diffusione anche all'interno dei tessuti della frutta; altrimenti, l'acqua contenuta all'interno può diffondere per osmosi verso l'esterno, riducendo la consistenza del gel.

(B) Aggiungere la pectina sotto forma di soluzione acquosa, miscelare e far bollire sottovuoto fino a raggiungere la concentrazione dei solidi solubili totali al valore desiderato. La pectina deve essere aggiunta quando il pH è ancora troppo alto per la gelificazione.

(C) Pastorizzare.

(D) Aggiungere acido citrico in quantità sufficiente per ridurre il pH a 3-3.1. In questo modo si ottengono tutte le condizioni necessarie per la gelificazione, ad eccezione della temperatura che è ancora troppo alta.

(E) Raffreddare ed riempire lo stampo prima che avvenga la gelificazione.

Questa procedura è idonea per la gelificazione delle pectine con percentuali di esterificazione elevate, dove le condizioni necessarie per la gelificazione (bassi valori di pH e alta concentrazione di solidi solubili) sono contemporaneamente rispettate. Esiste una temperatura critica oltre la quale non si ottengono gel. Se la temperatura viene ridotta sotto questo limite, dopo un breve periodo, inizia il processo di gelificazione. La temperatura di gelificazione dipende dalla tipologia di pectina utilizzata e dalla composizione della soluzioni. Spesso non è possibile solubilizzare gel di pectine HM, una volta solidificato. Se la miscela è agitata o versata mentre il processo di gelificazione è in corso (anche se ad un esame visivo può sembrare liquida), le strutture che si sono già formate possono essere rotte senza alcuna possibilità di riformazione. La corrispondente parte di pectina non verrà utilizzata per la struttura del gel finale. Questo fenomeno è conosciuto come *pre-gelificazione*, il risultato finale sarà un gel debole o in alcuni casi assente, in quanto soltanto una parte della pectina è stata effettivamente utilizzata.

3.2.6.2 Preparazione di gel con pectine ad alto metossile

Gel con pectine LM, possono essere preparati nello stesso modo delle pectine HM, ma in questo caso non è necessario avere una così elevata concentrazione di solidi solubili o così bassi valori di pH. Le condizioni idonee per la gelificazione dipendono in larga parte dalla concentrazione di calcio presente nella materia prima o aggiunti alla soluzione.

Come per le pectine HM, la temperatura di gelificazione può variare in relazione all'origine e alle proprietà del mezzo. Stesse considerazioni riguardano la dispersione della pectina prima della gelificazione e il fenomeno di pre-gelificazione. Devono essere menzionate due importanti differenze tra la gelificazione di pectine LM e HM. La differenza tra la temperatura iniziale di formazione del gel e di dissoluzione del gel per pectine LM di diversa origine è

modesta; ed è possibile, in molti casi, disciogliere nuovamente il gel (*gel reversibile*). Il gel ottenuto con pectine LM solidifica rapidamente appena si ottengono le condizioni di idonee per la gelificazione, mentre un gel di pectine HM impiega un lasso di tempo variabile.

3.2.6.3 *Fattori che influenzano il processo di gelificazione*

Nella preparazione di gel è di fondamentale importanza controllare la struttura del gel e la temperatura di gelificazione. I parametri di sistema da considerare sono riassunti in Tab. 3.5.

Questi parametri possono essere divisi in due grandi categorie:

- a) proprietà molecolare della molecola pectica come percentuale di esterificazione (DE) e di amidazione (DAc);
- b) composizioni e condizioni del sistema gel, come: pH, attività dell'acqua, concentrazione degli zuccheri, presenza di sali e concentrazione pectica.

Bisogna sottolineare inoltre che questi effetti sono tra loro interdipendenti. Il modo con il quale uno di questi fattori contribuisce alla struttura o alla temperatura di gelificazione dipende dai valori di tutti gli parametri presenti nel sistema. Per questo nella discussione e nella in Tab. 3.5 tutti parametri, tranne quello di riferimento, sono da considerarsi costanti.

La percentuale di esteri metilici influenza, in modo inverso, le proprietà funzionali delle pectine HM e LM.

Le pectine HM formano gel a temperature crescenti con la percentuale di esterificazione. Pectine LM formano gel ad alte temperature e richiedono minori quantità di ioni calcio al diminuire della percentuale di esterificazione. Valori tipici di DE per pectine HM vanno da 60-75, mentre, pectine LM usualmente hanno dei valori di DE intorno al 20-40. Il valore limite DE = 50 che per definizione distingue fra i due livelli di esterificazione, non è sempre determinante per le caratteristiche funzionali. Pectine con valori di DE minori di 50 possono formare gel con meccanismi simili alle pectine ad alta esterificazione, mentre molte pectine HM possono formare gel in presenza di calcio; ma queste ultime hanno comunque pochissima applicazione pratica.

Tab. 3.5 *Schema di produzione del gel pectico.*

	GELIFICAZIONE DI PECTINE HM	GELIFICAZIONE DI PECTINE LM
Condizioni generali	Bassa attività dell'acqua (ottenuta per addizione di solidi solubili o solventi miscibili all'acqua)	Presenza di ioni metallici non alcalini come il calcio
Altre caratteristiche	Gel non termoreversibile Una volta create le condizioni per la gelificazione, questa avviene dopo un certo lasso di tempo	Una volta create le condizioni per la gelificazione, questa avviene immediatamente
Meccanismo	Interazioni idrofobiche e legami idrogeno	Strutture unite da legami con calcio
Influenza delle proprietà molecolari della pectina:		
(%DE)	> il valore di DE > la velocità e la temperatura di gelificazione	Pectine LM hanno minori richieste di calcio e gelificano a temperature superiori
(%DA)	Pectine amidate gelificano a temperature a tempi minori, rispetto alle non amidate	Pectine amidate richiedono minor calcio per la gelificazione e performance più riproducibili
Influenza delle condizioni del sistema:		
Concentrazione di solidi solubili totali	Limite inferiore=55% Livelli tipici utilizzati=65% Correlazione positiva con % di solidi solubili e la forza del gel e temperature di gelificazione	Nessun limite inferiore Correlazione positiva con % di solidi solubili e la forza del gel e la temperatura di gelificazione
Concentrazioni del calcio	Nessuna necessità	Necessaria: Correlazione positiva con % calcio e la forza del gel e la temperatura di gelificazione
pH	Limite superiore 3.5 Tipico 3.1 Correlazione negativa tra pH e forza del gel e la temperatura di gelificazione	Tipico 3 – 4.5 Correlazione negativa tra pH, forza del gel e la temperatura di gelificazione

L'amidazione ha differenti conseguenze per pectine HM ed LM. Pectine HM amidate, solidificano molto più lentamente rispetto a pectine con la stessa percentuale di esterificazione, ma non amidate.

La maggior parte delle pectine commerciali a bassa esterificazione sono amidate: percentuali tipiche di amidazione per queste pectine sono di circa 15-20. Pectine a bassa esterificazione con stessa percentuale di esterificazione formano gel a temperature più alte e necessitano di minori quantitativi di calcio, maggiore è la loro percentuale di amidazione, in questo caso, il calcio presente in molti frutti, è sufficiente per produrre una consistenza del gel ottimale, mentre la temperatura di gelificazione sarà poco influenzata dal contenuto di calcio, in quanto la pectina ne è già satura. Con tali proprietà, le pectine amidate sembrerebbero avere un più ampio campo di applicazione. Le pectine LM non amidate possono presentare la stessa sensibilità al calcio delle pectine amidate, ma richiedono a differenza maggiori temperature di gelificazione.

Esiste una correlazione positiva tra percentuale di pectina utilizzata, resistenza del gel e temperatura di gelificazione. I livelli tipici di concentrazione utilizzati vanno da 0.2% (per 150° USA-SAG) a 0.7%. I bassi dosaggi sono utilizzati con pectine HM ad alti livelli di solidi solubili, mentre dosaggi alti sono usati con pectine LM e relativamente bassi livelli di solidi solubili. È possibile ad esempio, per ottenere la stessa resistenza del gel, compensare l'effetto di un piccolo cambiamento nella percentuale di solidi solubili, o di pH, attraverso una appropriata modificazione nel dosaggio della pectina. Il processo di gelificazione con l'uso di pectine HM richiede una bassa attività dell'acqua. Questa può essere ottenuta attraverso l'aggiunta di zuccheri o attraverso l'aggiunta di un solvente solubile in acqua. Nella maggior parte delle applicazioni si utilizzano zuccheri o altre sostanze che riducono l'attività dell'acqua. Il limite inferiore è intorno al 50.5% di solidi solubili; il 65% è quello usato abitualmente.

Pectine a bassi livelli di esterificazione possono formare gel anche in assenza di solidi solubili, se è presente il calcio. Comunque la resistenza del gel è positivamente correlata con la concentrazione di solidi solubili. Nelle miscele che contengono meno del 20% di solidi solubili, raramente si utilizza la pectina come unico additivo per la gelificazione, in quanto il gel avrebbe una tendenza

troppo spinta alla sineresi, e spesso si utilizzano carragenani o una miscela di questi con la pectina. Per la formazione di gel con pectine poco esterificate è richiesta la presenza di ioni calcio (o altri ioni metallici con valenza > 1). La resistenza del gel è positivamente correlata con basse concentrazioni di calcio; diversamente per concentrazioni più alte. La temperatura di gelificazione è positivamente correlata con la concentrazione di calcio.

Alcune soluzioni ottenute con pectine HM, in presenza di calcio possono diventare viscosi o presentare un comportamento *solid-like*. La presenza di calcio, in generale, rinforza il gel; tuttavia utilizzando pectine sensibili al calcio e con alti livelli di esteri metilici, i gel sono più deboli di quelli ottenuti in assenza di calcio. Questo effetto è dovuto probabilmente al fenomeno di pre-gelificazione. Il giusto pH è essenziale per la formazione di gel: con pectine HM, il gel non si formerà se il pH è più alto di 3.5 (il valore tipico è intorno al 3.1). La resistenza del gel come la temperatura di gelificazione sono inversamente proporzionali al pH.

Pectine che formano gel lentamente necessitano di pH leggermente più bassi rispetto alle pectine che solidificano più rapidamente. Le pectine a bassa esterificazione possono formare gel per ogni valore di pH. Non esiste una correlazione inversa tra pH, temperatura di gelificazione e forza del gel.

3.2.6.4 Meccanismo di gelificazione

Alcune ricerche hanno evidenziato che il processo responsabile della formazione di gel con pectine HM è dovuto alla combinazione di legami idrogeno e repulsioni idrofobiche (Fig. 3.11). I gruppi esteri costituiscono le parti idrofobiche della molecola pectica. Per minimizzare la superficie di contatto con l'acqua, questi gruppi, tendono ad aggregarsi (come gocce di olio in acqua). Inoltre, i legami idrogeno che si stabiliscono tra le catene adiacenti dei galatturonani, contribuiscono alla riduzione dell'energia libera delle zone di giunzione e, quindi, alla stabilità della molecola. Comunque, le interazioni idrofobiche sono le forze che danno un maggiore contributo alla formazione del gel.

È stato inoltre suggerito che la rigidità della molecola pectica è positivamente correlata al valore di DE ed alla concentrazione degli zuccheri presenti nella soluzione; questo fattore è molto importante nella formazione di gel con pectine HM. Tra i vari modelli suggeriti, il modello *egg-box*, riportato in Fig. 3.12, è stato ampiamente accettato come spiegazione per il processo di gelificazione delle pectine a bassi LM in presenza di calcio. Il modello *egg-box* è stato inizialmente sviluppato per descrivere la gelificazione di alginato e prevede che le catene di acido pectico e/o pectato si configurino come strutture elicoidali costituite da due subunità per passo, mentre studi effettuati con raggi X su prodotti secchi sembrerebbero dimostrare una configurazione della molecola a tre subunità. Tuttavia si assume che, quando il gel viene essiccato, la struttura delle catene elicoidali cambi da due a tre subunità per passo. Il modello *egg-box* è anche supportato da studi di equilibrio di dialisi, con i quali si conclude che trattando pectato di calcio con alte concentrazioni di cationi monovalenti, è possibile rimuovere soltanto il 50% di ioni calcio presenti. Questo risultato può essere interpretato considerando che gli ioni calcio sono sequestrati all'interno dell' *egg-box* e non sono rimovibili.

Fig. 3.11 Zone di giunzione in pectine HM. Le linee tratteggiate rappresentano i legami idrogeno.

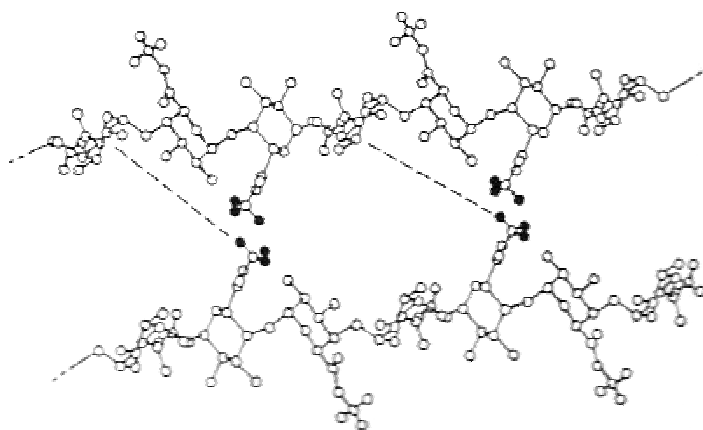
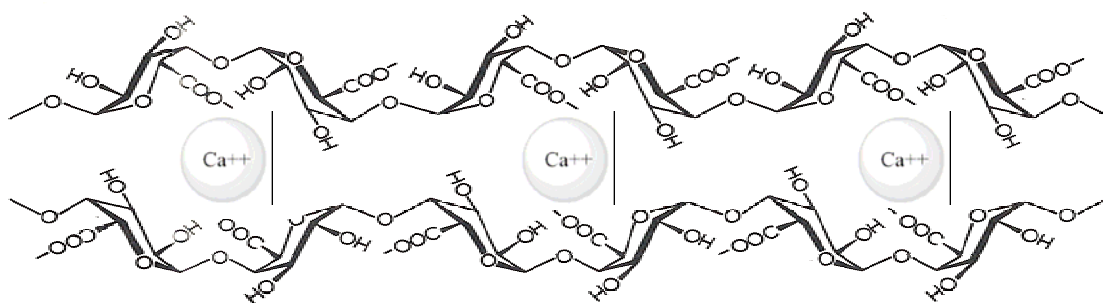


Fig. 3.12 Zone di giunzione in gel di pectine LM.

3.2.7 Applicazioni

3.2.7.1 Alimenti gelificati

Tradizionalmente, l'uso prevalente della pectina è nella produzione di marmellate, gelatine e gel dolci-aciduli. Alcune delle principali caratteristiche dei differenti gel pectici sono riassunti in Tab. 3.6.

La tradizionale marmellata viene prodotta principalmente con pectine HM; tuttavia, si possono utilizzare pectine LM, se si desidera una consistenza del gel più soffice e spalmabile. Il tipo di pectina scelta e la temperatura di gelificazione sono funzione della combinazione dei parametri operativi (contenuto in sale, pH, ecc.). Nella maggior parte dei casi, al fine di prevenire una distribuzione non omogenea dei pezzi di frutta ed evitare l'affioramento, è preferibile una immediata solidificazione della soluzione, appena riempito il contenitore. In questo caso si utilizzeranno gel che possiedono alte temperature di gelificazione e di conseguenza, solidificano velocemente dopo raffreddamento a temperature inferiori. D'altra parte, in grandi contenitori, le parti interne non possono essere raffreddate rapidamente, così si preferiscono gel che solidificano a basse temperature, minimizzando la termodegradazione degli aromi e del colore della frutta.

Tab. 3.6 *Principali caratteristiche dei differenti gel pectici. Abbreviazioni: r.s. HM = pectina a presa rapida ad alto metossile; s.s. HM=pectina a presa lenta ad alto metossile; a. LM= pectina amidata; n.a. HM= pectina non amidata.*

Prodotto	Texture o apparenza	%SS tipici	pH tipico	Tipologia di pectina e dosaggi utilizzati
Confettura Ordinaria Pochi zuccheri	Gel con pezzi di frutta	60-70 30-55	3,0 -3,3 3,1 - 3,5	0,2 -0,5% HM 0,5 -0,8% LM
Gelatina di frutta Ordinaria Pochi zuccheri	Gel brillante	60-70 30-55	3,0 -3,3 3,1 - 3,5	0,4 -0,8 HM 0,6 -1,0 LM
Gelatina da pasticceria Aromatizzata Non aromatizzata	Gel duro	78 78	3,5 4,2 -4,8	1.5% s.s. HM 2,0 -2,5% LM
Gelatina e confetture per pasticceria				
Resistente al calore	Gel	65 -75	3,3	0.6 -1,0% r.s. HM
Resistente al calore	Gel	45 -75	3,5	0.6 -1,0% n.a. HM
Resistente al calore	Gel	64-65	3,3 - 3,6	0.1 -1.5% a. LM
Gelificazione a freddo	Gel	61	4,0	0.7% r.s. HM
Preparazioni di frutti per yoghurt	Semigel/tixotropico	30 - 65	3,6 - 4	0.3 -0.6% LM
Ripple	tixotropico	55 - 65	3,0 - 4,0	0.3 -0.6% LM

Le marmellate con bassi livelli zuccherini sono preferite rispetto alle normali marmellate, sia da un punto di vista nutrizionale (minore apporto calorico), sia perché presentano un aroma fruttato più intenso. Le marmellate con basse concentrazioni di zucchero non possono essere solidificate con pectine ad alto metossile, ma devono essere utilizzate pectine con bassi valori di esterificazione. La temperatura di formazione del gel può essere cambiata in funzione di una appropriata scelta di pectine più o meno sensibili al calcio.

Le gelatine dovrebbero essere limpide e omogenee. L'assenza di particelle dovrebbe mantenersi per un lungo periodo di tempo dal riempimento alla

solidificazione; questo è anche vantaggioso perché facilita il degassaggio e si minimizza il rischio di pre-gelificazione. Per questi scopi, sono preferite le pectine con bassi tempi di gelificazione.

Le gelatine da pasticceria sono spesso prodotte con pectine HM a lenta presa. Speciali tipologie di pectina con specifiche caratteristiche di dissoluzione sono stati progettate per la produzione in continuo di gelatine. La pectina viene disciolta a 140°C in presenza di 75-80% di solidi solubili totali. Alcuni aromi spesso utilizzati nella produzione di gelatine per pasticceria (liquirizia, vaniglia, caramello) non sono compatibili con i bassi livelli di pH necessari per la gelificazione di pectine HM; in questi casi vengono utilizzate pectine LM. Spesso, alte concentrazioni dei solidi solubili presenti, richiedono l'aggiunta di agenti sequestranti il calcio (sodio esametafosfato) al fine di ridurre la temperatura di gelificazione.

Le pectine HM ad alta temperatura di gelificazione possono formare gel resistenti al calore, che non liquefanno alle normali temperature utilizzate nella cottura in forno. Questo fenomeno è dovuto alla differenza tra le temperature di solidificazione e quelle di fusione; nel caso di gel prodotti con pectine HM, queste differenze sono molto ampie e in pratica, questi gel, possono essere considerati *termo-irreversibili*. D'altra parte, con pectine LM, si possono ottenere, con aggiunta di citrato di calcio, gel resistenti al calore.

Le pectine LM si dicono *termo-reversibili*, perché la differenza tra temperature di solidificazione e di fusione è piccola. Comunque, il citrato di calcio rilasciando lentamente ioni calcio nella soluzione pectica, ha l'effetto di aumentare progressivamente la temperatura di gelificazione del sistema. Per pectine LM non amidate, la temperatura di gelificazione è principalmente funzione dell'attività del calcio nel sistema gelificante.

Pectine amidate, invece, possono essere utilizzate per la produzione di gelatine da forno reversibili al calore. Questi prodotti sono disponibili in commercio in forma di paste, prodotti *pre-gel*, fusi che vengono liquefatti e di sciolti in acqua calda prima del loro utilizzo nell'impasto da infornare.

Pectine HM possono essere utilizzate per la gelificazione a freddo con lunghi periodi di induzione tra l'inizio della formazione del gel e la completa gelificazione. Queste gelatine possono essere utilizzate per la preparazione di torte, previa acidificazione con acido citrico.

Preparazioni di frutta, come gli yogurt alla frutta, devono presentare consistenza tale da permetterne la pompabilità e di resistere al trasporto e allo stress meccanico. Questi requisiti sono soddisfatti attraverso la formazione di gel tixotropici o semigel, ottenuti con l'utilizzo di bassi dosaggi di pectine LM.

Le salse di frutta sono spesso addensate con pectine a basse esterificazione. La viscosità degli yogurt mescolabili e la consistenza degli yogurt gelificati possono essere aumentate aggiungendo 0.10-0.25% di pectine LM sensibili al calcio. Il meccanismo alla base di questo effetto non è conosciuto; si pensa che la pectina riduca la carica delle particelle di caseina, incrementandone la tendenza alla gelificazione.

3.2.7.2 *Bevande*

Pectine con DE > 70%, sono usate per stabilizzare prodotti a base di latte acidificato, pastorizzato o sterilizzato. I prodotti possono essere stati acidificati sia attraverso fermentazione o aggiungendo succhi di frutta. La caseina presente in questi sistemi, se non stabilizzata, può precipitare e formare degli aggregati durante il riscaldamento e/o durante la seguente conservazione. Un prodotto instabile presenta, sotto l'aspetto visivo, un eccessivo essudato ed, al palato, una sensazione di granulosità.

La stabilizzazione è compiuta attraverso l'aggiunta di circa lo 0.5% di pectina appena prima del processo di omogeneizzazione. L'acidificazione può avvenire sia prima del processo di omogeneizzazione (attraverso la fermentazione) o immediatamente di seguito (attraverso l'aggiunta di acidificanti). Nello stadio successivo possono essere eseguiti, senza alcun effetto negativo sulla struttura del prodotto, trattamenti termici come la pastorizzazione o la sterilizzazione UHT.

La stabilizzazione è efficace soltanto a pH compresi tra 3.5 e 4.2 o ancora meglio con alti valori di acidità titolabile. Tipici valori di acidità sono di circa 100-120 ml di NaOH 0.1N per 100 ml di soluzione. Se il latte acidificato, viene addizionato con pectina, si nota che la viscosità del sistema aumenta con il dosaggio di quest'ultima fino ad un massimo, per poi diminuire (a concentrazioni troppo elevate) fino a livelli di molto inferiori rispetto a latte non

stabilizzato. L'alta viscosità è connessa, con l'instabilità del sistema, mentre la bassa viscosità implica una più alta stabilità; quindi, per piccole dosi di pectina diminuisce la stabilità. Le particelle di caseina, che possiedono una piccola carica positiva, attraggono le molecole di pectina. Questi per piccole dosi neutralizza detta carica e attraverso la rimozione delle cariche repulsive esistenti tra le particelle ne aumenta la tendenza ad aggregare. Ogni nuova aggiunta di pectina aumenta la stabilizzazione del sistema. Altri prodotti, come il latte di soia, possono essere stabilizzati con lo stesso meccanismo.

La pectina viene utilizzata in altri modi nell'industria delle bevande. Nei succhi di frutta o soft-drink, la pectina può essere utilizzata per stabilizzare la polpa di frutta o gli oli aromatici, con conseguente aumento della corposità. La stabilità dei succhi di arancia è funzione della percentuale di pectina presente e della sua origine; questa può essere aumentata attraverso la rimozione enzimatica di alcune pectine seguita dalla sostituzione di queste con pectine HM o ad elevato peso molecolare. La sedimentazione nei succhi di frutta può essere prevenuta nei succhi di arancia concentrati oltre il 45% attraverso la formazione di un blando gel pectico, che quando agitato si comporta come un liquido viscoso.

CAPITOLO 4

- MATERIALI E METODI -

4.1 MATERIE PRIME E SOLUZIONI MODELLO

Il campione (Protonal LF 10/60 L) di alginato di sodio utilizzato nella sperimentazione era di origine algale, estratto da *Lessonia nigrescens* e gentilmente fornito da *Claudio Savini & Figli s.r.l.* (Milano, I). Esso era caratterizzato da una frazione guluronica del 40% e da una mannuronica del 60%. Per simulare i mezzi di coltura di *Azotobacter vinelandii* DSM 576 (*Clementi et al.*, 1999; *Parente et al.*, 2000), si è sospeso l'alginato anzidetto in una soluzione acquosa contenente 0.1 kmol m^{-3} di NaCl variando la concentrazione del soluto fra ca. 2.5 e 20 kg m^{-3} .

Le soluzioni modello di pectina sono state preparate utilizzando un campione di pectina in polvere estratte da agrumi (Sigma, EC n° 232-553-0, batch n° 900-69-5), disciolte in 0.1 kmol m^{-3} NaCl di acqua deionizzata con DE compreso tra 30 e 72% (*Axelos, Thibault e Lefebvre*, 1989). Questo solvente è considerato ottimale come quello proposto per la pectina di sodio. Il contenuto in acido galatturonico è del 93.5% con un grado di esterificazione metilica (DE) del 63-66% ed un contenuto in metossile del 9.4%. I gruppi carbossilici sono predominanti nella forma non ionizzata danno alle soluzioni un comportamento acido con pH variabile tra 2 e 4 in funzione della concentrazione del soluto. Il tenore di umidità medio delle polveri era del $6.8 \pm 0.2 \text{ \% (p/p)}$.

4.2 IMPIANTO DA BANCO

La sperimentazione base è stata effettuata utilizzando un impianto da banco con membrana ceramica di UF, assemblato appositamente per questo lavoro.

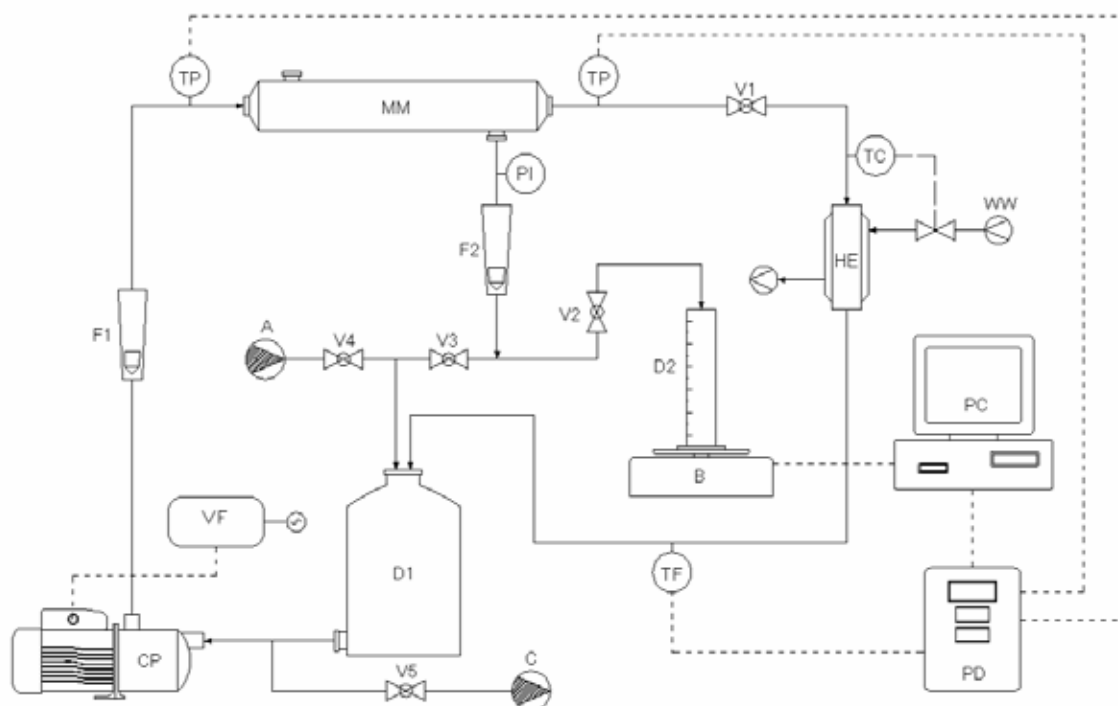
In Fig. 4.1 si riporta lo schema e in Fig. 4.2 una foto dell'impianto da banco e di alcuni particolari.

Esso consta di:

- un serbatoio di accumulo (D1) della sospensione da trattare: volume 10 dm^3 ;
- un serbatoio (D2) per recupero del permeato;

- una pompa centrifuga (CP), Lowara (Montecchio Maggiore, Italy) serie HMS avente una portata volumetrica massima di $420 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$, una prevalenza di 40 mCA ed una potenza di 0.45 kW;
- un variatore di frequenza (VF), Commander SK (Control Techniques, Powys, UK), 0.75 k;
- un modulo a membrana (MM), ove all'interno di un involucro (*housing*) in acciaio inox è alloggiata la membrana ceramica di ultrafiltrazione (UF), le cui principali caratteristiche tecniche, unitamente alle condizioni operative prescelte, sono riassunte in Tab. 4.1;
- trasduttori di pressioni (TP) con fondo-scala da 0 a 5 bar, corpo acciaio inox, posti rispettivamente a monte e a valle del modulo a membrana, per misurare la differenza di pressione transmembrana durante l'esercizio, effettuando la lettura tramite display;
- un manometro (PI) con fondo-scala da 0 a 8 bar, posto lungo la linea del permeato;
- un flussimetro (F1) Georg Fischer tipo SK 11 (*Schaffhausen Schweiz/Switzerland CH*), per misurare la portata volumetrica dell'alimentazione: fondo scala $0.1\text{-}1 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$;
- un flussimetro (F2) in Trögamid-T (*GEMÜ GmbH, Rotkreuz, CH*) per misurare la portata volumetrica del permeato nell'intervallo $2\text{-}25 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$;
- un trasduttore di portata (TF), lettura intervallo $0.2\text{-}0.9 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, posto lungo la linea di ricircolo del retentato, effettuando la lettura tramite display;
- un termocriostato Grant LTD6, in grado di regolare la temperatura fra 20°C e 100°C ;
- uno scambiatore di calore a serpentino (HE) posto lungo la linea di ricircolo del retentato;
- una bilancia (B) mod. Europe 4000 AR (*Gilbertini, Elettronica Srl, Novate, MI*) con fondo-scala 2 kg e sensibilità di $\pm 0.01 \text{ g}$, interfacciata al computer (PC) tramite porta seriale RS-232;
- una plancia con display (PD) per la lettura dei segnali provenienti dai trasduttori;
- tubazioni e valvole a sfera in PVC (V) per varie operazioni ancillari (quali carico, scarico, regolamento della portata e della pressione, modalità operative).

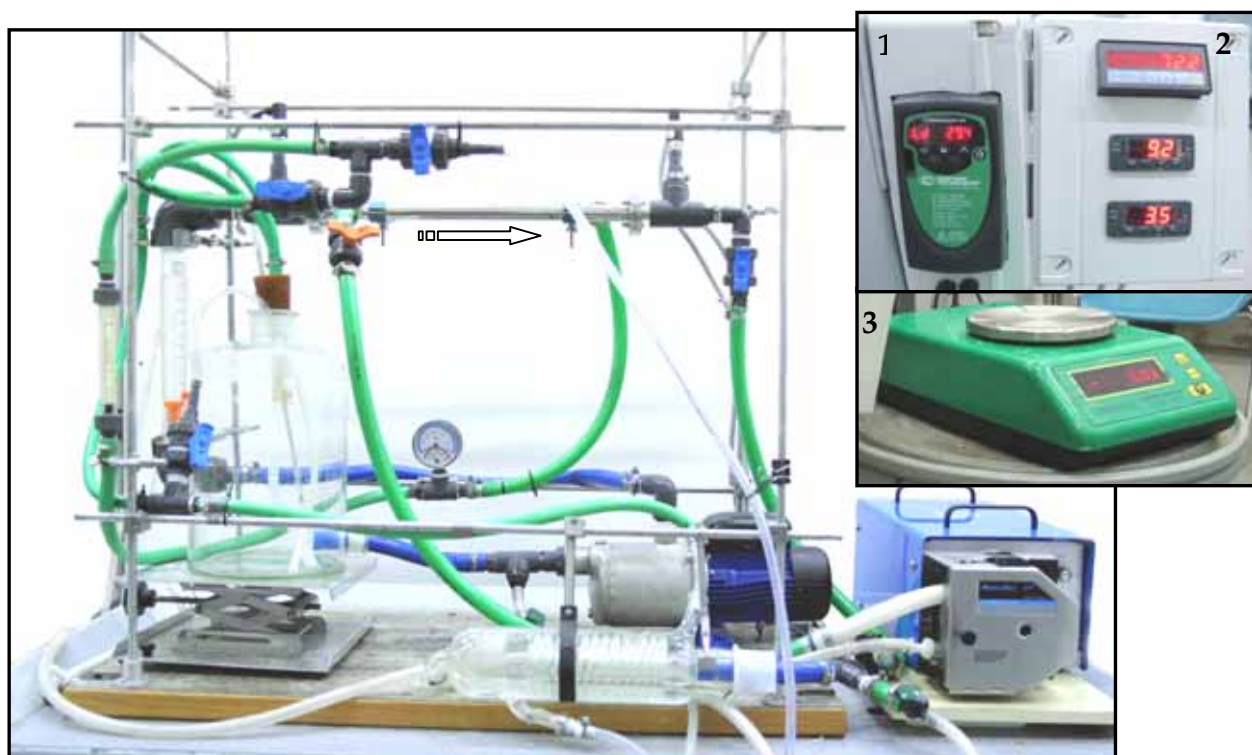
Fig. 4.1 Schema dell'impianto da banco a membrana di UF: A - alimentazione; B - bilancia; CP - pompa centrifuga; D - serbatoio; F - flussimetro; HE - scambiatore di calore; MM - modulo a membrana di UF; PC - personal computer; PD - plancia; PI - manometro; TC - indicatore; TF - trasduttore di portata; TP - trasduttore di pressione; V - valvola manuale; VF - variatore di frequenza; WW - acqua di riscaldamento.



Tab. 4.1 Caratteristiche tecniche e condizioni operative del modulo a membrana di ultrafiltrazione (UF) utilizzato in questa tesi.

Fornitore	US Filter (Warrendale, PA, USA)	
Materiale membrana	ZrO ₂ -TiO ₂	
Dimensioni nominali:	Diametro (mm)	500
	Lunghezza (mm)	10
Diametro canale (mm)		6
Cut-off (kDa)		20
Superficie effettiva membrana (m ²)		0.00942
Permeabilità all'acqua a 50°C, Membrana nuova, L _{pW} (m s ⁻¹ bar ⁻¹)		(12.0±0.1) × 10 ⁻⁵ (r ² =0.98)
Massime condizioni di esercizio:		
Temperatura (°C)		140
Pressione (bar)		10
pH		1-14

Fig. 4.2 Foto dell'impianto di UF da banco e dei particolari: inverter (1), display (2) e bilancia con uscita RS 232 (3).



4.2.1 Flussimetri digitali



Il flussimetro digitale usato è un trasduttore di portata con lettura nell'intervallo $0.2-0.9 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. È formato da un corpo in materiale plastico BASF Ultradur con due attacchi $3/8''\text{G}$ maschio, all'ingresso ed all'uscita del sensore. All'interno è presente una girante che, per ogni litro di acqua a 20°C che passa all'interno emette 830 impulsi; per acqua a diversa temperatura o fluidi a diversa densità è necessaria una taratura preventiva modificando il numero di impulsi per litro. I segnali vengono rilevati tramite un display in grado di interpretare il numero di impulsi ed effettuare le opportune operazioni, con

L'introduzione di costanti moltiplicative, volte a visualizzare la portata in [dm³ h⁻¹]. Il collegamento è assicurato da un connettore DIN IP65 con tre pin riservati rispettivamente uno alla massa, uno all'alimentazione e uno al segnale.

4.2.2 Manometri digitali



I trasduttori di pressione utilizzati hanno un range di funzionamento tra 0 e 5 bar e corpo in acciaio inox. Il principio di funzionamento si basa sulle proprietà piezoelettriche del sensore interno: ad ogni incremento di pressione corrisponde una variazione della resistenza. I manometri sono dotati di un connettore DIN IP65 in materiale plastico a tre poli e sono alimentati direttamente dal circuito dei display.

4.2.3 Variatore di frequenza

L'inverter è un dispositivo che ha cambiato radicalmente l'automazione nell'industria, introducendo la possibilità di regolare la velocità dei motori a induzione con costi molto contenuti sia di installazione che di esercizio. Si hanno due tipologie di inverter, quello a frequenza costante, che rappresenta un dispositivo elettronico atto a trasformare una corrente continua in corrente alternata di forma sinusoidale o pseudosinusoidale; il secondo è l'inverter a frequenza variabile, un dispositivo atto alla regolazione della velocità dei motori elettrici trifasi e monofasi. Le case costruttrici, per separare le due funzionalità, denominano quest'ultimo dispositivo "Drive" (Dal Prà, 2005).

4.2.3.1 *Principio di funzionamento*

Gli inverter sono costituiti da un ponte raddrizzatore per convertire la tensione alternata di rete in una tensione continua (conversione AC/DC) e da un ponte trifase a semiconduttori controllabili per la conversione inversa da DC a AC a frequenza e tensione variabili.

Il motore asincrono (MA) trifase e bifase a gabbia (grazie alla sua semplicità costruttiva, robustezza ed economia) trova largo impiego nell'ambito industriale, come quello del settore delle pompe centrifughe. Il numero di giri di un motore MA espressi in giri/min sono calcolabili con la seguente:

$$n = \frac{60 f}{p} \quad (4.1)$$

dove f è la frequenza della corrente elettrica in alimentazione e p il numero di coppie di poli nell'avvolgimento statorico della macchina. Pertanto, alimentare un motore con una corrente alternata a frequenza variabile permette di regolare la velocità del rotore. Occorrono comunque alcuni accorgimenti per garantire al motore le prestazioni "meccaniche" nominali, in quanto la frequenza influisce notevolmente sulle reattanze e sul flusso magnetico:

- per valori inferiori a 50 Hz si verifica un aumento del flusso magnetico;
- per valori superiori a 50 Hz risulta una diminuzione del flusso magnetico.

Per conservare inalterate le caratteristiche meccaniche del motore, è necessario garantire che il flusso magnetico rimanga il più vicino possibile al valore stabilito dal costruttore. Il motore trifase può, quindi, essere controllato in frequenza a patto che il rapporto (V/f) venga mantenuto il più costante possibile, in modo da assicurare che nel motore il flusso magnetico si mantenga entro i valori stabiliti dal costruttore. Ne consegue che solo applicando ad un motore una alimentazione con frequenza e tensione ridotte in modo proporzionale tra loro si ha una diminuzione nella velocità del motore, pur mantenendo la coppia motrice entro lo stesso valore di quella nominale.

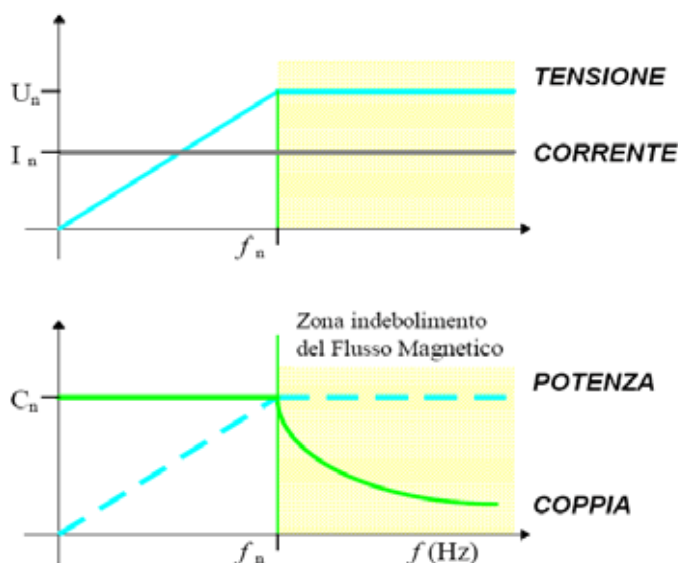
L'inverter utilizzato per regolare il numero di giri di un MA consente di regolare in modo proporzionale frequenza e tensione sulla base del comando esterno impartito dall'utilizzatore del sistema (inverter SCALARE). È da notare che quando l'inverter raggiunge la frequenza nominale, contemporaneamente raggiunge la piena tensione massima (cioè quella della rete di alimentazione),

dopo tale punto è possibile aumentare solo la frequenza, ma non la tensione. L'inverter infatti non può elevare la tensione ad un valore più alto di quello della rete, che comunque danneggerebbe l'isolamento degli avvolgimenti del motore. Avviene così che, aumentando la frequenza oltre a quella nominale, l'inverter non rispetti più la legge di proporzionalità tra frequenza e tensione, entrando nella zona di decadimento del flusso magnetico, cui consegue un calo della coppia motrice. La zona, oltre la frequenza nominale, viene anche denominata *zona a potenza costante* (Fig. 4.3).

Le condizioni di utilizzo di una pompa centrifuga sono individuate dall'intersezione della curva delle perdite di carico del circuito con la caratteristica della pompa, che fornisce la prevalenza erogata in funzione della portata. Si ha quindi un sistema monovariante, cioè variando la portata risulta univocamente determinata la pressione di mandata e viceversa (Fig. 4.4).

L'utilizzo dell'inverter a frequenza variabile per alimentare il motore di una pompa centrifuga permette di traslare la caratteristica verso il basso, abbassando il numero dei giri e, viceversa verso l'alto, aumentando il numero di giri. Il funzionamento della pompa si svincola dalla caratteristica fornita dal costruttore, in quanto la variabile numero di giri permette di operare non più in una curva, ma in una zona delimitata dal numero di giri massimo e minimo del rotore (sistema bivalente).

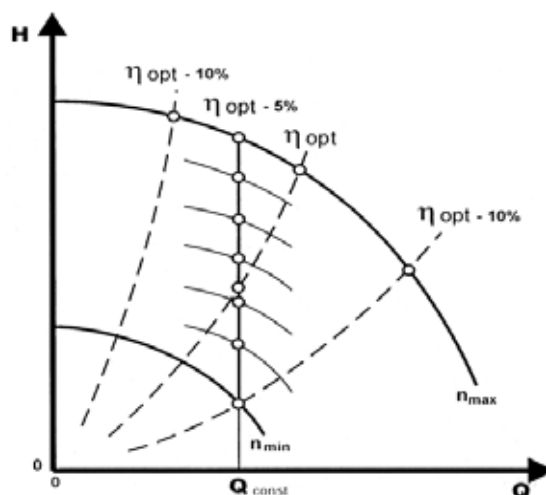
Fig. 4.3 *Variazione della caratteristica elettro-meccanica di un motore asincrono in funzione della frequenza.*



L'introduzione dell'inverter nell'impianto da banco si è resa necessaria per studiare il processo di UF, in funzione della differenza di pressione transmembrana e della velocità superficiale, oltre che dalla concentrazione della soluzione e dal comportamento reologico di questa. Quindi, per effettuare una prova a velocità superficiale costante (portata di alimentazione costante), ma diversa differenza di pressione transmembrana, si è seguita la retta mostrata in Fig. 4.4, andamento possibile variando contemporaneamente sia la frequenza che le perdite di carico del circuito.

Il variatore di frequenza utilizzato era un modello Commander SK (*Control Techniques, Powys, UK*), 0.75 kW, ovvero un convertitore a velocità variabile per motori a induzione trifase da 0.25 a 4 kW, che veniva collegato alla tensione di linea (230V a 50Hz) e poi al motore della pompa centrifuga. È stato integrato all'interno di una plancia di comando comprendente anche i display di lettura degli strumenti digitali.

Fig. 4.4 *Variazione della caratteristica di una pompa centrifuga con la frequenza e andamento tipico di una prova a portata costante.*



4.2.4 Gestione remota della bilancia

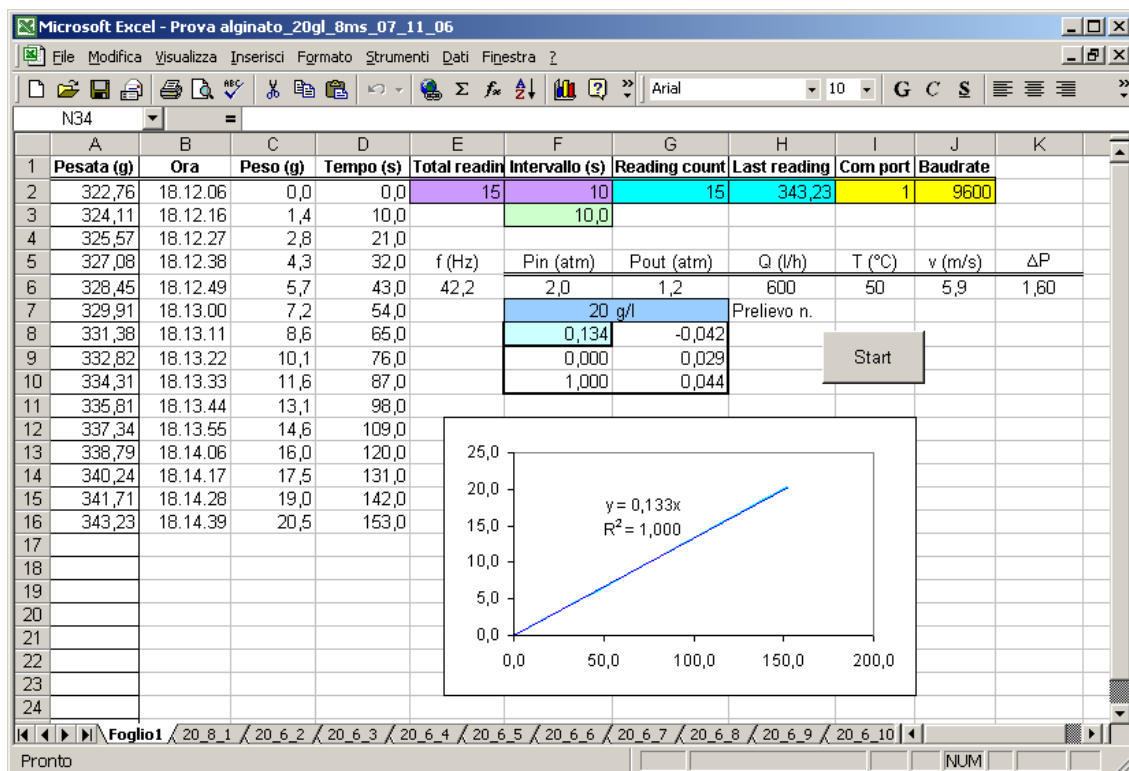
La bilancia (B) modello Europe 4000 AR (Gilbertini, Elettronica Srl, Novate, MI) con fs. 2000 g e sensibilità di ± 0.01 g è stata interfacciata al computer (PC) tramite porta seriale RS-232. Il collegamento seriale ha permesso di registrare ad intervalli di tempo regolare i valori misurati dalla bilancia,

tramite l'utilizzo di un apposito foglio di lavoro di Excel supportata da una Macro. Nella Fig. 4.5 si riporta il foglio di lavoro utilizzato per la registrazione dei dati: colonna A - misurazioni della bilancia in grammi; colonna B - l'orario della misurazione; colonna C l'incremento del peso in grammi a partire dalla prima pesata; colonna D - tempo in secondi. Inoltre venivano registrati manualmente anche altri parametri come la frequenza, le pressioni in ingresso e in uscita, la portata volumetrica e la temperatura.

I dati peso/tempo venivano visualizzati direttamente in un grafico cartesiano (asse x - tempo/ asse y - pesata), che riportava la retta di regressione. Ciò consentiva di verificare l'attendibilità dei risultati sperimentali in tempo reale e provvedere in tempi rapidi ad una eventuale replica della misurazione. La correlazione lineare dei valori delle colonne C-D permetteva di ottenere il flusso di permeazione della prova di UF, secondo la seguente definizione, nelle ipotesi di densità del permeato circa unitaria:

$$J_p = \frac{Q_p}{A_m} = \frac{\Delta M}{\rho t A_m} \quad (4.2)$$

Fig. 4.5 Visualizzazione dei dati sul foglio di lavoro provenienti da una Macro per la gestione della bilancia.



4.3 PROCEDIMENTI OPERATIVI PER LA CARATTERIZZAZIONE DELLE SOLUZIONI

4.3.1 Determinazione della densità

Per la stima della densità si è impiegato il *picnometro*, cioè un matraccio di volume (V) noto, dotato di termometro, che veniva riempito con la soluzione in esame a concentrazione nota. Misurate con una bilancia di precisione la massa del picnometro vuoto (m_1) e quella del picnometro pieno (m_2), la differenza ($m_2 - m_1$) forniva la massa (m) del liquido utilizzato e permetteva di stimare la densità assoluta del liquido.

In via preliminare, la densità di una soluzione o di un miscuglio, costituito da n componenti, può essere stimata nell'ipotesi che i volumi occupati dai singoli componenti siano additivi (*legge di Amagat*) tramite la seguente equazione:

$$\frac{1}{\rho} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{\rho_i} \quad (4.3)$$

dove x_i e ρ_i indicano rispettivamente la frazione ponderale e la densità del generico i -esimo componente.

Nel caso in cui la miscela può essere assimilata ad un sistema binario costituito da acqua (W) e da un unico soluto (B), l'Eq. (4.3) si semplifica:

$$\frac{1}{\rho} = \frac{x_W}{\rho_W} + \frac{x_B}{\rho_B} \quad (4.4)$$

con

$$x_W + x_B = 1 \quad (4.5)$$

Rammentando che la frazione ponderale del soluto (x_B) esprime il rapporto fra la concentrazione ponderale del soluto (c_B) e la densità della soluzione:

$$x_B = \frac{c_B}{\rho} \quad (4.6)$$

e sostituendo le Eq.s (4.5) e (4.6) nell'Eq. (4.4), si ricava:

$$\rho = \rho_W + c_B \left(1 - \frac{\rho_W}{\rho_B}\right) \quad (4.7)$$

da cui, correlando con il metodo dei minimi quadrati la differenza di densità ($\rho - \rho_W$) in funzione di c_B , è possibile determinare la costante di regressione ($a = 1 - \rho_W / \rho_B$) e ricavare da questa costante la densità del soluto secco:

$$\rho_B = \rho_W / (1 - a) \quad (4.8)$$

4.3.2 Determinazione della viscosità intrinseca

La viscosità intrinseca rappresenta una proprietà caratteristica di una macromolecola isolata in un dato solvente, ossia indica il volume idrodinamico occupato dal polimero in soluzione. Dipende primariamente dal peso molecolare, dalla rigidità della catena polimerica e dal tipo di solvente.

Una soluzione presenta, ad una determinata temperatura, una viscosità η dipendente dalla concentrazione del soluto c (p/v) e dalla viscosità del solvente η_s . Si possono definire i seguenti parametri:

$$\text{viscosità relativa: } \eta_R = \eta/\eta_s \quad (4.9)$$

$$\text{viscosità specifica: } \eta_{sp} = (\eta - \eta_s)/\eta_s = \eta_R - 1 \quad (4.10)$$

$$\text{viscosità ridotta: } \eta_{red} = (\eta - \eta_s)/(c \eta_s) = \eta_{sp}/c \quad (4.11)$$

L'unità di misura della viscosità ridotta è [concentrazione]⁻¹, mentre le viscosità relativa e specifica sono adimensionali.

La viscosità intrinseca $[\eta]$ è definita come il valore limite della viscosità ridotta di appropriate soluzioni acquose del polimero in esame al tendere a zero della concentrazione (c), espressa in g dl⁻¹:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{red}) \quad (4.12)$$

La viscosità cinematica (ν) delle dispersioni dei biopolimeri è stata determinata con un viscosimetro capillare a caduta libera del tipo *Cannon-Fenske* #50 (Fig. 4.6). Il principio su cui si basa è quello di misurare il tempo di scorrimento (t_e) del fluido in esame lungo un tubo calibrato inclinato rispetto alla verticale di un angolo (ϕ) di lunghezza costante L , nell'ipotesi che il fluido si muova con moto uniforme sotto l'effetto della forza di gravità. Applicando l'equazione di *Fanning* che descrive la perdita di carico (ΔP), si ricava:

$$\Delta P = 2 f \rho v^2 L/d = g \rho \Delta h \quad (4.13)$$

con

$$v = L/t \quad \text{e} \quad \Delta h = L \cos \phi \quad (4.14)$$

dove ρ indica la densità del liquido (kg m⁻³), v la velocità di scorrimento (m s⁻¹), d il diametro del capillare (m), L la lunghezza del tubo (m), Δh l'abbassamento geodetico, f il fattore di Fanning, che in condizioni di moto laminare è pari a:

$$f = 16/Re \quad (4.15)$$

con

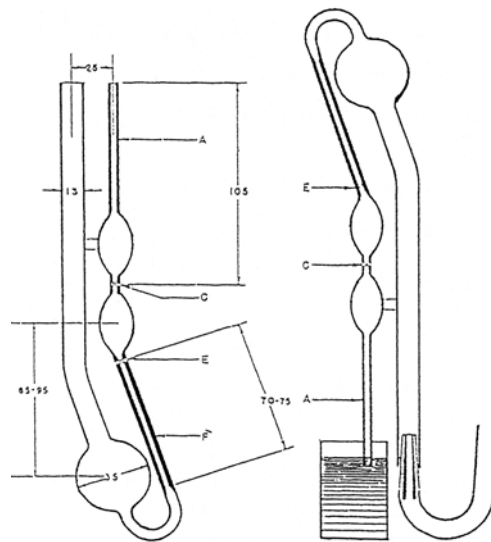
$$Re = (\rho v d)/\eta \quad (4.16)$$

Sostituendo le Eq.s (4.14), (4.15) e (4.16) nell'Eq. (4.13), si ricava la viscosità cinematica (ν) espressa in centistokes:

$$\nu = \frac{g d^2 \cos}{32 L^2} t = C t_e \quad (4.17)$$

dove C rappresenta la costante di calibrazione del viscosimetro espressa in centistokes per secondo e t_e il tempo di efflusso in secondi.

Fig. 4.6 Viscosimetro capillare a caduta libera del tipo Cannon-Fenske.



La viscosità cinematica (ν) di liquidi newtoniani è definita come il rapporto tra la viscosità dinamica (η) e la densità (ρ) del fluido:

$$\nu = \eta / \rho \quad (4.18)$$

In soluzioni diluite, le interazioni idrodinamiche intermolecolari si aggiungono a quelle intramolecolari. Per polimeri neutri η_R è sempre una funzione crescente con c ed è esprimibile attraverso una serie di potenze:

$$\eta_R = 1 + [\eta]c + a([\eta]c)^2 + \dots + o(c)^n \quad (4.19)$$

dove c è la concentrazione totale del polimero ed n l'ordine di interazione molecolare. In soluzioni diluite si possono trascurare i termini superiori al 2° ordine e si ottiene così la classica equazione proposta da Huggins (*Lapasin e Prich, 1995*):

$$\eta_{red} = [\eta] + \lambda_H [\eta]^2 c \quad (4.20)$$

dove λ_H è il coefficiente di Huggins che è direttamente correlato all'interazione polimero-polimero. I valori sperimentali di λ_H sono compresi tra 0.3 (in molti solventi) e circa 1.0, valori eccedenti l'unità sono attribuiti a vere e proprie associazioni tra le varie macromolecole, soprattutto quando l'associazione incrementa la viscosità intrinseca e l'equilibrio tra i monomeri e le macromolecole associate è spostato verso l'associazione con l'incremento della concentrazione. Non sempre comunque il valore di λ_H è un indice della dipendenza della concentrazione sull'associazione; infatti, la viscosità intrinseca delle macromolecole associate può essere inferiore a quella del monomero con conseguente diminuzione del valore di λ_H (Lapasin e Prici, 1995).

L'equazione di Huggins è equivalente all'equazione proposta da Kramer, ottenuta effettuando l'espansione logaritmica dall'Eq. (4.19) e successivo sviluppo in serie di McLaurin:

$$\frac{1}{c} \ln(\eta_R) = [\eta] + \lambda_K [\eta]^2 c \quad (4.21)$$

la costante di Huggins (λ_H) è legata alla costante di Kraemer (λ_K):

$$\lambda_H - \lambda_K = 0.5 \quad (4.22)$$

Nel caso che il valore λ_H sia prossimo a 0.5, λ_K è molto piccolo e l'eq. di Kraemer è più precisa per il calcolo della viscosità intrinseca. In molti casi il valore $\lambda_H + \lambda_K$ è diverso da 0.5. Generalmente si consiglia l'uso di entrambe le equazioni per verificare l'esattezza del valore di $[\eta]$.

4.3.3 Determinazione del comportamento reologico

L'analisi reologica delle dispersioni esaminate sono state effettuate a 25 e 50°C con viscosimetro *Cannon-Fenske* e reometro a stress controllato con sensori piatto-cono e a Couette.

4.3.3.1 Viscosimetri capillari

Sono stati utilizzati viscosimetri capillari, tipo *Cannon-Fenske* di serie variabile da 25 a 75, già descritti nel § 4.3.2. Per risalire alla viscosità dinamica (η) delle soluzioni in esame, si è introdotta la densità delle stesse precedentemente determinata.

4.3.3.2 Viscosimetro a stress controllato

L'apparecchio utilizzato è il *Dynamic Stress Rheometer* mod. SR 200, della (Rheometric Scientific, USA).

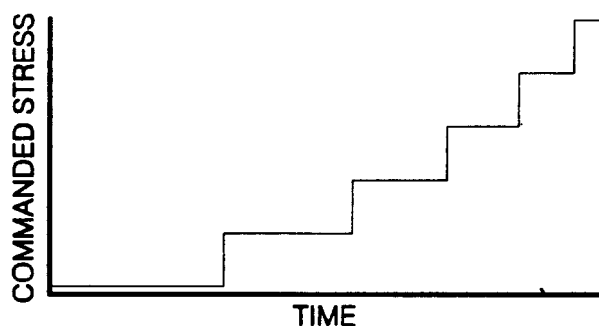
I test effettuabili per l'analisi reologica dei campioni possono essere di tipo stazionario, dinamico e transiente.

Per tutti i test questo reometro calcola lo sforzo o la deformazione da applicare sulla base del momento torcente misurato.

Test stazionari: la deformazione al campione viene applicata con rotazione continua uniforme e gli sforzi di risposta sono calcolati quando il campione raggiunge lo stato stazionario. Per tutti i prodotti si è eseguito un *steady stress sweep test*, avente lo scopo di sondare il comportamento del campione in un ampio intervallo di sforzi (e quindi di velocità di deformazione applicata).

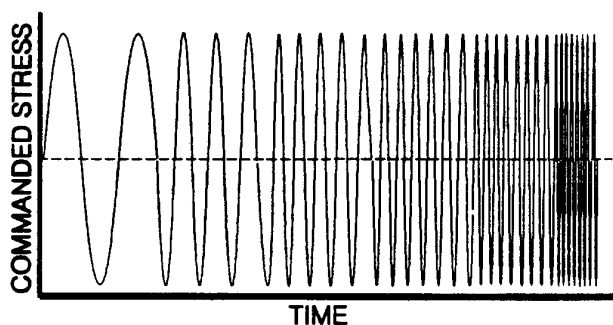
Test dinamici: vengono applicate al campione deformazioni oscillatorie (di norma sinusoidali), fissando preventivamente o le frequenze o le ampiezze di picco con le quali dette deformazioni devono variare. Nei *dynamic stress sweep test* si applica un intervallo di sforzi variabili sinusoidalmente a frequenza costante, ma con ampiezza di picco variabile. Quest'ultima può essere sia crescente che decrescente, ma resta costante (come illustrato in Fig. 4.7) l'incremento o la diminuzione dello stress applicato. Generalmente, questi test sono effettuati per individuare i limiti di validità del comportamento viscoelastico lineare del campione in esame.

Fig. 4.7 Variazione lineare dello stress durante i *dynamic stress sweep test*.



In particolare, nei *dynamic frequency sweep tests* (come mostrato in Fig. 4.8) si applica uno stress sinusoidale di ampiezza massima costante per un dato intervallo di frequenze; in tal modo, si può analizzare il comportamento del fluido in funzione del tempo.

Fig. 4.8 *Rappresentazione grafica della variazione delle frequenze nei dynamic frequency sweep test ad ampiezza di sforzo costante.*



4.4 PROCEDURA OPERATIVA IMPIANTO DA BANCO

Il riempimento dell'impianto con la soluzione da trattare o di lavaggio veniva effettuato con l'ausilio di una pompa peristaltica, una volta eseguito lo svuotamento completo dell'impianto e della pompa tramite l'apposito tappo presente sulla calotta della girante. La soluzione veniva a questo punto ricircolata nell'impianto attivando la pompa centrifuga con l'inverter. Al raggiungimento delle condizioni di regime, si procedeva alla taratura del flussimetro digitale presente lungo la linea attraverso misurazioni di portata con supporto della bilancia, definendo l'esatto numero di impulsi per litro.

4.4.1 Determinazione della permeabilità idraulica della membrana

La misura della permeabilità idraulica della membrana utilizzata è stata effettuata facendo circolare il solo solvente (acqua deionizzata) nell'impianto e rilevando il flusso di permeato al variare della pressione transmembrana (ΔP) mantenendo costante la portata di esercizio (Q_F) e la temperatura ($T = 50^\circ\text{C}$).

Le condizioni di esercizio prescelte sono regolate nel seguente modo: la temperatura della soluzione (T) con l'ausilio del termocriostato; ΔP e Q_F tramite

la valvola V_1 e l'uso dell'inverter, per la regolazione della frequenza della tensione al motore della pompa centrifuga. Stabilizzati i parametri operativi (ΔP , T e Q_F), si iniziava a raccogliere il permeato in un recipiente posto sul piatto della bilancia e i risultati delle pesate trasferiti al PC tramite porta seriale.

Tale misura è condotta dopo ogni operazione di lavaggio per verificare il grado di pulizia della membrana stessa.

4.4.2 Studio del processo di concentrazione per UF a riciclo totale

Il processo di concentrazione a riciclo totale (RT) permetteva di determinare il flusso di permeazione del soluto e del solvente in condizioni stazionarie, in quanto sia il retentato che il permeato venivano rimescolati nel serbatoio D1. Il processo RT è stato utilizzato per individuare le curve di flusso a velocità superficiale (v_s) e concentrazione della soluzione (c_B) costanti. Introdotta la soluzione a concentrazione nota nel serbatoio D1, questa veniva ricircolata nell'impianto fino a raggiungere la temperatura (T) desiderata, per mezzo del termocriostato, mantenendo chiusa V_2 e aperta V_3 per il ricircolo del permeato. La differenza di pressione transmembrana (ΔP) e v_s , erano fissate variando la frequenza dell'inverter e regolando l'apertura della valvola V_1 . Una volta raggiunte le condizioni di regime, si chiudeva V_3 e si apriva V_2 . Il permeato così veniva raccolto in D2, misurando il flusso di permeazione (J_p) mediante la bilancia interfacciata con PC. Una volta effettuata la misurazione, il permeato raccolto veniva rimesso in circolo. In ogni prova venivano annotate la frequenza (Hz), le pressioni in ingresso (P_i : bar) e in uscita (P_u : bar) dalla membrana e la portata (Q : m^3/h).

4.4.3 Studio del processo di concentrazione per UF in batch

La prova in discontinuo (batch) consisteva nel concentrare una soluzione a volume (V_0) e c_B noti, mantenendo per tutto il periodo di durata della prova ΔP e v_s costanti. Quest'ultime venivano fissate variando la frequenza dell'inverter e regolando l'apertura della valvola V_1 . Fissata T tramite il termocriostato, la soluzione veniva ricircolata fino al raggiungimento della T scelta, mantenendo chiusa V_2 e aperta V_3 per il ricircolo del permeato. Raggiunte le condizioni di regime si chiudeva V_3 e si apriva V_2 , il permeato veniva raccolto e allontanato

per tutta la durata della prova rilevandone continuamente il peso nel tempo. Al raggiungimento di 500 ml di permeato si procedeva al prelievo di campioni di retentato e permeato, successivamente utilizzati per determinarne la concentrazione del soluto per via spettrofotometrica.

4.4.4 Lavaggio della membrana

Al termine di ciascuna prova, la membrana veniva ripulita, attraverso la seguente procedura:

- risciacquo del circuito e del modulo a membrana per 15 min con acqua potabile riscaldata a 50°C;
- ricircolo di una soluzione acquosa di NaOH a pH=13 riscaldata a 50°C per circa 30 min;
- risciacquo con acqua potabile riscaldata a 50°C per 15 min;
- ricircolo di una soluzione acquosa di HCl a pH=1 riscaldata a 50°C per circa 30 min;
- risciacquo finale con acqua potabile riscaldata a 50°C per 15 min.

L'efficienza del lavaggio veniva verificata determinando la permeabilità della membrana con acqua demineralizzata.

4.5 METODO SPETTROFOTOMETRICO

La concentrazione del soluto nei campioni prelevati di permeato (C_P) e retentato (C_R) veniva determinata per via spettrofotometrica ad una lunghezza d'onda specifica per ogni soluto trattato, utilizzando cuvette di quarzo da 1 cm. Detto metodo è una semplificazione di quello messo originariamente a punto da *Kennedy e Bradshaw* (1984) e si basa sulla seguente equazione di calibrazione:

$$C_i = a_P [OD_B - OD] = a_P \Delta OD \quad (4.22)$$

dove a_P è un coefficiente empirico, che si ottiene correlando con il metodo dei minimi quadrati la concentrazione della soluzione nella corrente generica i -esima in funzione della differenza di assorbanza fra un bianco di NaCl 0.1 M (OD_B) ed un generico standard di calibrazione (OD).

CAPITOLO 5

- RISULTATI E DISCUSSIONE -

5.1 ALGINATO

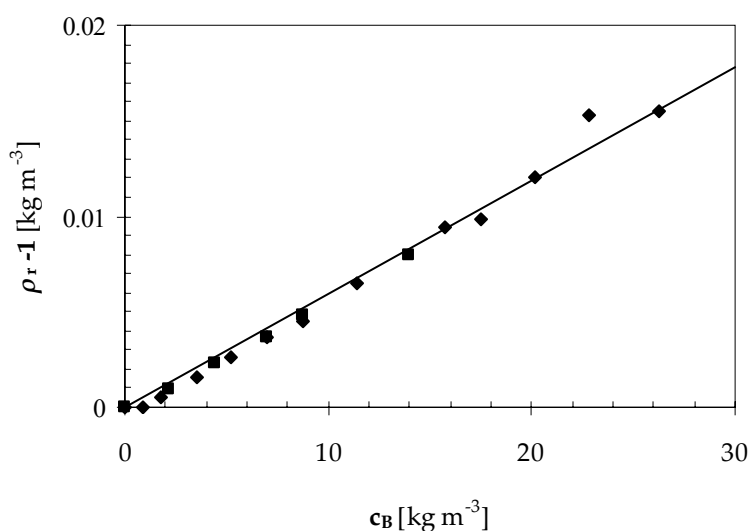
5.1.1 Densità delle dispersioni acquose

Per correlare le densità sperimentali (ρ) alle concentrazioni di soluto (c_B), si è tenuta in considerazione l'ipotesi di mescolamento di liquidi ideali, che ritiene trascurabili gli effetti di interazione solvente-soluto. Infatti come mostrato in Fig. 5.1 si è riscontrato un andamento lineare tra la densità relativa ($\rho_r = \rho/\rho_s$) dell'alginato preso in esame al variare di (c_B), secondo la seguente equazione:

$$\rho_r - 1 = c_B \left(\frac{1}{\rho_s} - \frac{1}{\rho_B} \right) = a c_B \quad (5.1)$$

dove ρ_s ($=1002.4 \text{ kg m}^{-3}$) e ρ_B ($=2478 \text{ kg m}^{-3}$) sono rispettivamente le densità del solvente ($0.1 \text{ kmol m}^{-3} \text{ NaCl}$) e del soluto. La prima è stata misurata dalla letteratura, mentre la seconda è stata stimata tramite il metodo dei minimi quadrati ($r^2=0.994$).

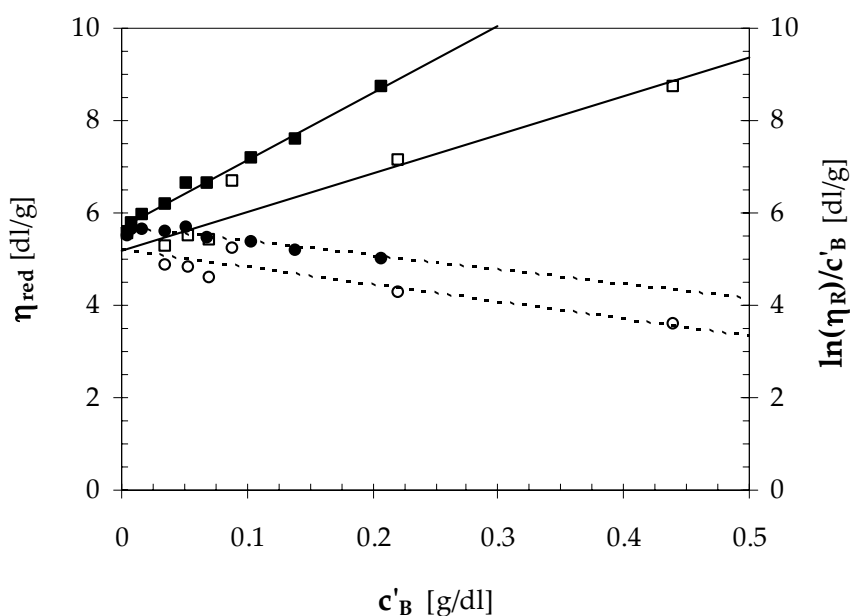
Fig. 5.1 Densità relativa di dispersioni di alginato LF 10/60 L in 0.1 kmol m^{-3} di NaCl in funzione della concentrazione del soluto (c_B) a 25°C : confronto fra i valori sperimentali ($\blacklozenge, \blacksquare$) e calcolati (—) tramite l'Eq. (5.1) con $\rho_B = 2478 \text{ kg m}^{-3}$.



5.1.2 Viscosità intrinseca

In accordo con *Launey et al.* (1986), nota la viscosità dinamica (η) delle dispersioni contenenti 0-2.1 kg m⁻³ del soluto in esame, disciolto in 0.1 kmol m⁻³ NaCl, si sono calcolate le viscosità relative ($\eta_r = \eta/\eta_s$) e ridotte [$\eta_{red} = (\eta_r - 1)/c'_B$]. In Fig. 5.2 si riporta il diagramma di η_{red} e $\ln(\eta_r)/c'_B$ in funzione di c'_B per l'alginato LF 10/60 L, alle temperature di 25 (simboli pieni) e 50°C (simboli vuoti). Tramite il metodo dei minimi quadrati si sono stimate le viscosità intrinseche $[\eta]_{25}$ e $[\eta]_{50}$, rispettivamente, alle temperature di 25 e 50°C, estrapolando per $c'_B = 0$ le equazioni di *Huggins* e *Kraemer*. Il valore medio trovato a 25°C è $[\eta]_{25} = 5.66 \pm 0.02$ dl g⁻¹ con la somma dei parametri di interazione di *Huggins* ($\lambda_H = 0.46$) e *Kraemer* ($\lambda_H = 0.10$) prossima al valore teorico di 0.50 (*Launey et al.*, 1986). Alla temperatura di 50°C il valore medio trovato è risultato $[\eta]_{50} = 5.14 \pm 0.10$ dl g⁻¹ con la somma dei parametri di interazione di *Huggins* ($\lambda_H = 0.31$) e *Kraemer* ($\lambda_H = 0.13$) pari a 0.44.

Fig. 5.2 Effetto della concentrazione di sostanza secca (c'_B) sulla viscosità ridotta (η_{red} : ■, 25°C; □, 50°C) e sul $\ln(\eta_r)/c'_B$ (●, 25°C; ○, 50°C). Le linee continue e tratteggiate sono state calcolate utilizzando, rispettivamente, le equazioni di *Huggins* e *Kraemer*.



Le masse molecolari numero-, M_n , e peso-, M_w , medio per l'alginato in esame sono state stimate tramite le seguenti relazioni di *Mark-Houwink*:

$$[\eta]_{25} = 0.023 (M_w)^{0.984} \quad (r^2=0.97) \quad (5.2)$$

$$[\eta]_{25} = 0.095 (M_n)^{0.963} \quad (r^2=0.96) \quad (5.3)$$

dove $[\eta]_{25}$ ed M_i sono espressi rispettivamente in dl/g ed in kDalton.

Dette correlazioni sono state ricavate correlando le masse molecolari di diversi alginati di origine algale [*Fucus vesicularus* (Mackie et al., 1980), *Laminaria digitata* (Smidsrød, 1970), *Laminaria hyperborea* (Mackie et al., 1980; Martinsen, et al., 1991), *L. cloustoni* (Donnan e Rose, 1950), *Macrocystis pyrifera* (Martinsen et al., 1991)] e batterica [*Azotobacter vinelandi* (Mackie et al., 1980)] alla corrispondente viscosità intrinseca ($[\eta]_{25}$) in 0.1 kmol m⁻³ NaCl (Clementi et al., 1998). Tramite queste correlazioni si sono stimati i valori di M_n ed il grado di polimerizzazione numero-medio ($d_p=M_n/198$), riportati in Tab. 5.1.

In alcuni polisaccaridi, come l'amido (Islam et al., 2001) e il chitosano (Chen et al., 1998), si è notato che la pendenza, $d\ln[\eta]/d(1/T_K)$, decresceva all'aumentare della temperatura assoluta (T_K). Data che la viscosità intrinseca rappresenta la misura del volume idrodinamico occupato dalle macromole in soluzione, la diminuzione di $[\eta]$ con T_K , può essere giustificata dall'instabilità termica delle catene molecolari, le quali a causa dell'incremento delle vibrazioni molecolari subiscono un indebolimento e/o la rottura dei legami a idrogeno tra le molecole stesse o con quelle dell'acqua. Inoltre, la flessibilità delle catene aumenta con T_K , così a molecole più rigide corrisponde una maggiore variazione di $[\eta]$ con T_K . In questo caso specifico, la risposta delle macromolecole di alginato è in linea con questa regola generale.

Tab. 5.1 Principali proprietà chimiche (percentuale dei residui guluronici, F_G , e mannuronici, F_M , e dei residui misti MM, F_{MM} , MG, F_{MG} , e GG, F_{GG}) e fisiche (viscosità intrinseca $[\eta]$ a 25 e 50°C in soluzione acquosa 0.1 kmol m⁻³ di NaCl; masse molecolari numero, M_n , e peso, M_w , medio; grado di polimerizzazione numero medio, d_p) dell'alginato LF 10/60L.

ALGINATO	tipo	no.	F_G	F_M	F_{MM}	F_{MG}	F_{GG}	$[\eta]_{25}$	$[\eta]_{50}$	M_n	M_w	d_p
da			(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(dl/g)	(dl/g)	(kDa)	(kDa)	(-)
<i>Lessonia nigrescens</i>	M	LF10/60-L	40	60	43	17	23	5.66	5.14	69.8	269.4	353

5.1.3 Determinazione del comportamento reologico

Nel lavoro di *Moresi et al.* (1996) e (1999) è stato riscontrato che le dispersioni acquose di alginato di tipo mannuronico (M) e guluronico (G) di origine algale o microbica presentavano un comportamento reologico non-newtoniano per concentrazioni e temperature, rispettivamente, variabili negli intervalli di 0.125-1.5% (p/v) e 5-35°C. Più specificatamente, la variazione dell'indice del comportamento reologico (n) variava in modo statisticamente non significativo con la temperatura rispetto al coefficiente di consistenza (K). Inoltre, n mostrava una progressiva deviazione dall'unità: ad esempio gli alginati a bassa viscosità sia di tipo G che M presentavano $n \approx 0.90$ mentre gli alginati M a media viscosità $n = 0.77$ e quelli ad alta viscosità $n = 0.63$.

La reologia delle dispersioni di alginato, disciolte in una soluzione acquosa 0.1 kmol m⁻³ di NaCl, è stata studiata utilizzando sia viscosimetri del tipo *Cannon-Fenske* sia un reometro a sforzo controllato, equipaggiato con sensori del tipo Couette (cilindrici) e piatto-conici.

A titolo di esempio si mostra in Fig. 5.3 il reogramma di una soluzione a $c_B \sim 22$ kg m⁻³, ove la linea continua evidenzia il comportamento reologico di tipo pseudoplastico. Tutti i dati reometrici, rilevati per le dispersioni di alginato a diverse concentrazioni ed alla temperatura di 50°C, sono stati ricostruiti tramite il modello di potenza. Per liquidi newtoniani K coincide con la viscosità dinamica (η), mentre n è unitario.

In Tab. 5.2 si riportano i valori medi e le deviazioni standard di K ed n per le dispersioni esaminate, che sono stati ottenuti correlando linearmente $\ln(\eta)$ in funzione di $\ln(\gamma)$ tramite il metodo dei minimi quadrati, i cui coefficienti determinazione (r^2) sono variati fra 0.990 e 0.999.

In Fig. 5.4 si riporta l'effetto della concentrazione del soluto su K e n per il sistema esaminato.

Fig. 5.3 Test reometrici a sforzo ($\square$, $\triangle$) e frequenza ($\blacksquare$, $\blacktriangle$) controllati condotti per una dispersione di alginato in $0.1 \text{ kmol m}^{-3} \text{ NaCl}$ a $c_B \approx 22 \text{ kg m}^{-3}$ e 50°C : viscosità apparente (η) in funzione del gradiente di velocità (γ) e viscosità complessa (η^*) in funzione della pulsazione (ω). La linea continua è calcolata usando il modello di potenza.

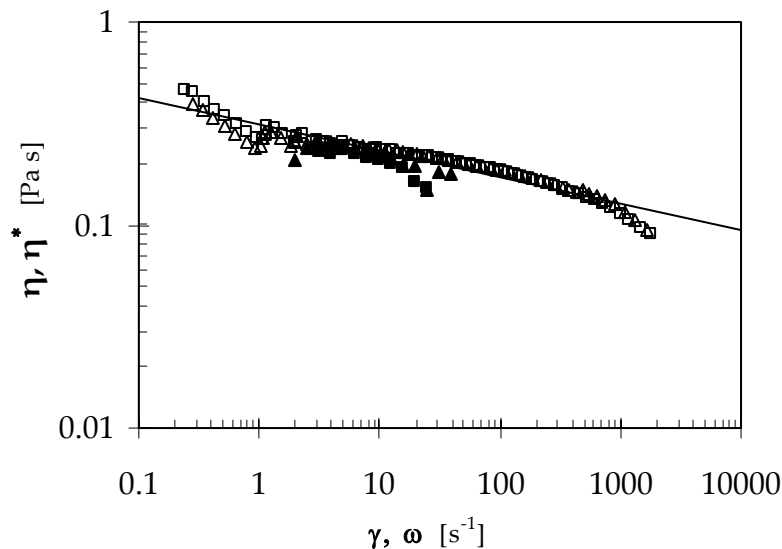
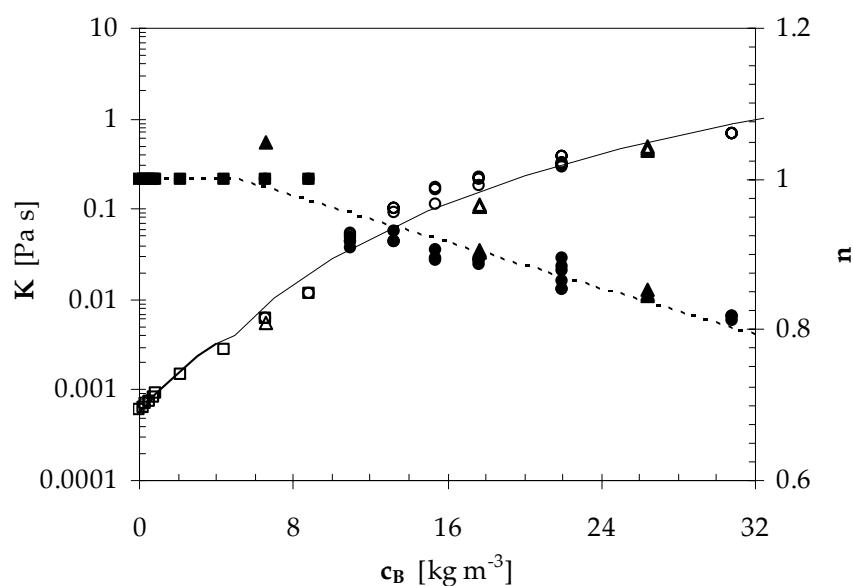


Fig. 5.4 Diagramma dei valori medi del coefficiente di consistenza (K : simboli vuoti) e dell'indice del comportamento reologico (n : simboli pieni) in funzione della concentrazione di alginato (c_B) in $0.1 \text{ kmol m}^{-3} \text{ NaCl}$ at 50°C , ottenuti con l'uso del viscosimetro Cannon-Fenske ($\square$, $\blacksquare$) e del reometro a stress controllato equipaggiato con geometria Piatto/Cono ($\circ$, $\bullet$) e Couette ($\triangle$, $\blacktriangle$). La linea continua e tratteggiata sono state rispettivamente calcolate tramite le Eq.s (5.5) e (5.6), e (5.7) e (5.8).



Tab. 5.2 Valori medi e deviazioni standard dei coefficienti di consistenza (K) e dell'indice del comportamento reologico (n) per dispersioni di alginato di sodio in 0.1 kmol m^{-3} NaCl a 50°C e a diversa concentrazione (c_B), rilevati mediante il viscosimetro Cannon-Fenske o il reometro a stress controllato equipaggiato con sensori piatto/conici o cilindro-cilindro (Couette).

Viscometro tipo	c_B (kg m^{-3})	K (mPa s^n)	n (-)
Cannon - Fenske	0.00	0.58 ± 0.01	1
	0.18	0.63 ± 0.01	1
	0.35	0.69 ± 0.01	1
	0.53	0.75 ± 0.01	1
	0.70	0.81 ± 0.01	1
	0.88	0.93 ± 0.02	1
	2.20	1.5 ± 0.1	1
	4.41	2.8 ± 0.1	1
	6.61	6.1 ± 0.1	1
	8.81	11.4 ± 0.3	1
Sensore Piatto/Cono	11.01	48 ± 5	0.92 ± 0.01
	13.22	98 ± 6	0.92 ± 0.01
	15.42	150 ± 29	0.90 ± 0.01
	17.62	207 ± 16	0.89 ± 0.00
	22.03	330 ± 40	0.87 ± 0.02
	30.84	667 ± 4	0.816 ± 0.003
Sensore Couette	6.61	6 ± 1	1.05 ± 0.02
	17.62	107 ± 3	0.904 ± 0.002
	26.43	471 ± 17	0.848 ± 0.004

In Fig. 5.5 si riporta in un diagramma log-log il coefficiente di consistenza specifico (K_{sp}) definito come:

$$K_{sp} = K/\eta_s - 1 \quad (5.4)$$

dove η_s indica la viscosità del solvente, in funzione del parametro dimensionale $c_B[\eta]_{50}$, il quale rappresenta il volume occupato dal polimero nella soluzione (Lapasin, 1995). In questo modo è possibile stimare la transizione tra le regioni diluita e concentrata per le soluzioni di alginato, attraverso l'identificazione della cosiddetta *concentrazione di sovrapposizione* delle macromolecole o di *overlap* (c_B^*) (Lapasin, 1995). Il metodo dei minimi quadrati, utilizzato per correlare i dati $\ln(K_{sp})$, $\ln\{c_B[\eta]_{50}\}$, ha permesso di ottenere due distinte correlazioni:

$$K_{sp} = \begin{cases} \exp(+0.45 \pm 0.07) \{c_B [\eta]_{50}\} (1.41 \pm 0.05) & (r^2 = 0.99) \text{ per } c_B < c_B^* & (5.5) \\ \exp(-1.09 \pm 0.31) \{c_B [\eta]_{50}\} (3.02 \pm 0.14) & (r^2 = 0.94) \text{ per } c_B > c_B^* & (5.6) \end{cases}$$

Si noti che entrambi gli esponenti di queste leggi di potenza sono all'incirca coincidenti con quelli caratteristici della regione diluita (1.4) e concentrata (3.3) di alginati guluronici e mannuronici disciolti in una soluzione acquosa contenente 0.2 kmol m^{-3} di NaCl a 25°C da Morris *et al.* (1981).

L'intersezione di queste regressioni ha permesso di individuare i parametri $c_B^*[\eta]_{50} \approx 2.6$ e $K_{sp} \approx 6.1$ e quindi, stimare la concentrazione di *overlap* ($c_B^* \approx 5.1 \text{ kg m}^{-3}$). Questi parametri critici variano in dipendenza della conformazione del polimero e della massa molecolare, oltre che dalla forza ionica del solvente; comunque $c_B^*[\eta]_{50}$ e K_{sp} sono stati trovati dello stesso ordine di grandezza di quelli riportati in letteratura, cioè rispettivamente 4 e 10 (Morris *et al.* 1981).

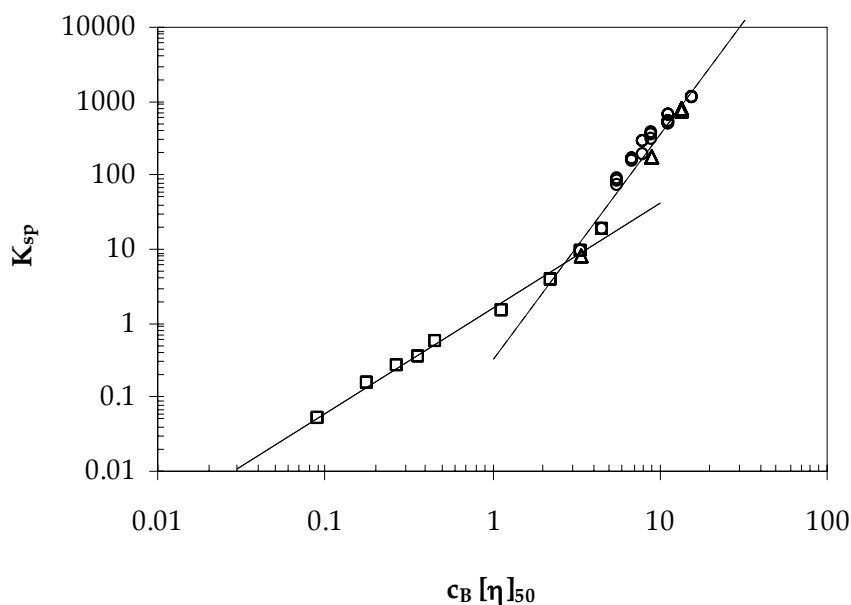
Per concentrazioni minori di c_B^* la dimensione media delle catene è la stessa di quella che si rileva a diluizione infinita, perchè queste non sono perturbate da quelle limitrofe e la soluzione di alginato presenta un comportamento di tipo newtoniano (Lapasin, 1995). Per concentrazioni superiori a c_B^* l'interazione tra le macromolecole non è più trascurabile e si ha una diminuzione delle dimensioni medie delle catene, ciò comporta un decremento dell'indice del comportamento reologico (Fig. 5.4):

$$n = \begin{cases} 1 & \text{per } c_B < c_B^* & (5.7) \\ 1 - (0.0077 \pm 0.0003) (c_B < c_B^*) & (r^2 = 0.96) & \text{per } c_B > c_B^* & (5.8) \end{cases}$$

Le Eq.s (5.5)-(5.8) sono state utilizzate per simulare il comportamento reologico delle dispersioni di alginato che sono state sottoposte al processo di ultrafiltrazione.

Come mostrato in Fig. 5.3 i dati reometrici (η, γ), determinati in condizioni stazionarie in $0.1 \text{ kmol NaCl m}^{-3}$, si sovrappongono a quelli ottenuti in condizioni di piccole oscillazioni (viscosità complessa, η^* , in funzione della pulsazione, ω). La verifica della consistenza dei dati nel diagramma di *Cox-Merz* (*Lapasin*, 1995) anche per dispersioni più ($\sim 31 \text{ kg m}^{-3}$) o meno ($\sim 18 \text{ kg m}^{-3}$) concentrate, permette di confermare il comportamento di tipo pseudoplastico delle dispersioni di alginato.

Fig. 5.5 Diagramma log-log del coefficiente di consistenza specifico (K_{sp}) in funzione del parametro adimensionale $\{c_B^*[\eta]_{50}\}$ per differenti dispersioni di alginato in $0.1 \text{ kmol m}^{-3} \text{ NaCl}$ a 50°C : $\square$, determinazioni con viscosimetro Cannon-Fenske; $\circ$, $\triangle$: determinazioni con reometro a stress controllato equipaggiato, rispettivamente, con geometria Piatto/Conico e a Couette. Le linee continue sono calcolate con le correlazioni sperimentali individuate [Eq.s (5.5)-(5.6)].



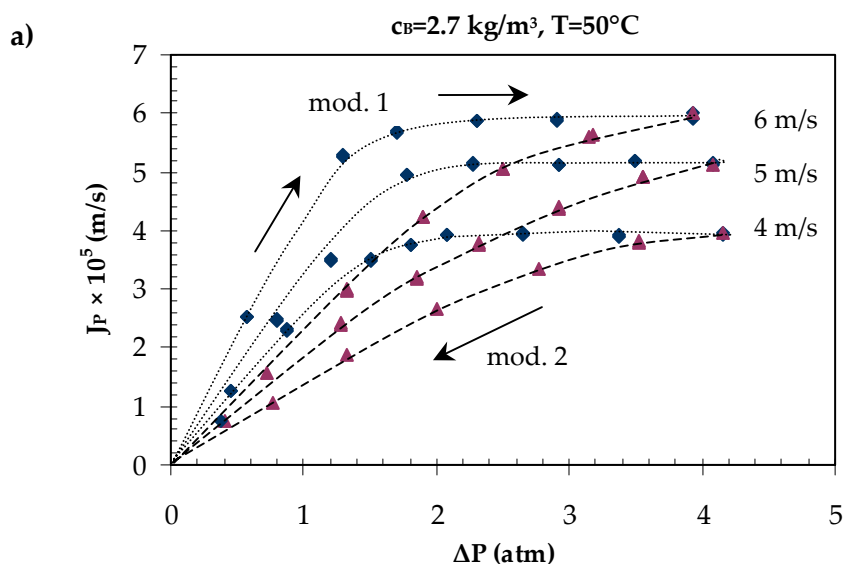
5.1.4 Processo di UF in modalità di ricircolo totale e modellizzazione

I test condotti in modalità di ricircolo totale hanno permesso di individuare in condizioni stazionarie i parametri operativi che influenzano il flusso di permeazione (J_P) e di individuare le regioni controllate dal mass transfer. La sperimentazione ha mirato alla costruzione delle curve J_P in funzione della differenza di pressione transmembrana (ΔP) a parità di velocità superficiale (v_s) e di concentrazione del soluto (c_B). La temperatura operativa (T) è stata mantenuta costante in tutte le prove (50°C).

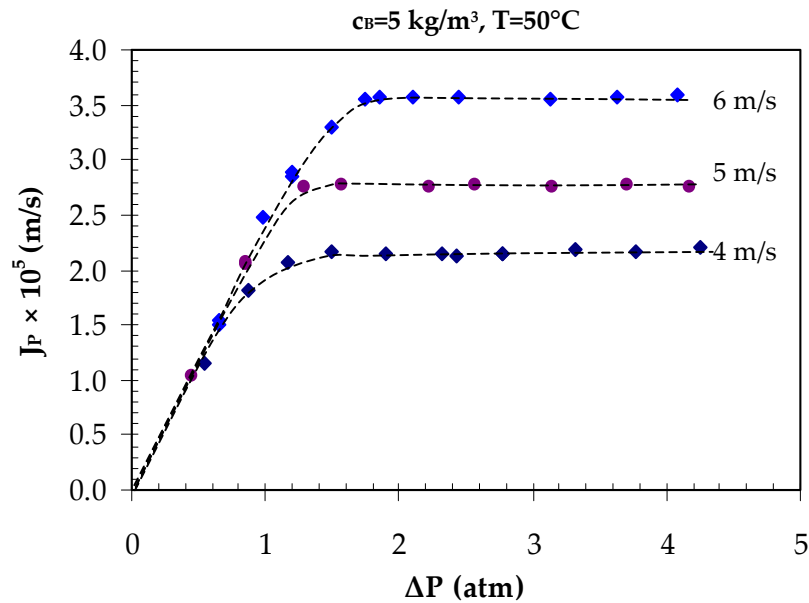
Le curve così ottenute forniscono informazioni sui fattori che influenzano e limitano J_P , quale il regime di flusso, la strato di polarizzazione, il fouling, la viscosità effettiva, l'eventuale formazione del gel-layer, l'eventuale contributo della pressione osmotica e di interazioni soluto-membrana.

Nelle Fig.s 5.6a-c si riportano, a titolo di esempio, le curve sperimentali J_P - ΔP , ottenute per l'alginato tipo LF 10/60-L in 0.1 kmol/m^3 di NaCl a $T=50^\circ\text{C}$, con v_s compresa tra 4-6 m/s e $c_B=2.7-7.5 \text{ kg/m}^3$.

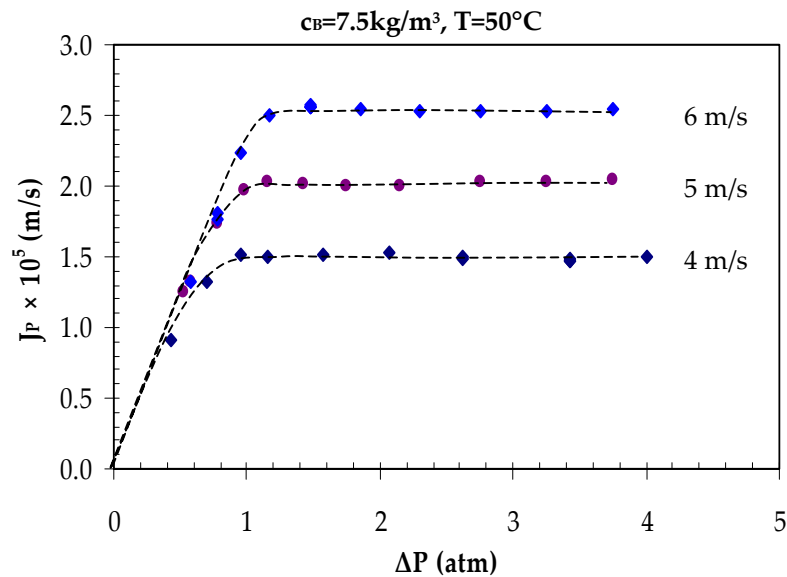
Fig. 5.6 *Recupero di alginato di sodio per UF in modalità di ricircolo totale a 50°C : flusso di permeazione (J_P) in funzione della differenza di pressione transmembrana (ΔP), al variare della velocità superficiale (v_s) e della concentrazione del soluto.*



b)



c)



Le Fig.s 5.6a-c mostrano come J_P è generalmente controllato da ΔP fino ad un valore critico di ΔP , al di sopra del quale è controllato dal mass transfer. Nelle Fig.s 5.6b-c sono evidenti le due zone caratteristiche: nella prima J_P è indipendente dalla velocità superficiale (*pressure controlled region*: comportamento descritto dal modello della filtrazione convenzionale legge di *Darcy* generalizzata); nella seconda si raggiunge un valore asintotico definito come flusso di permeazione limite ($J_{P\infty}$), che dipende solo dalle condizioni

fluidodinamiche all'interno del modulo a membrana (*mass transfer controlled region*, comportamento descritto con la teoria del film) (Cheryan, 1998).

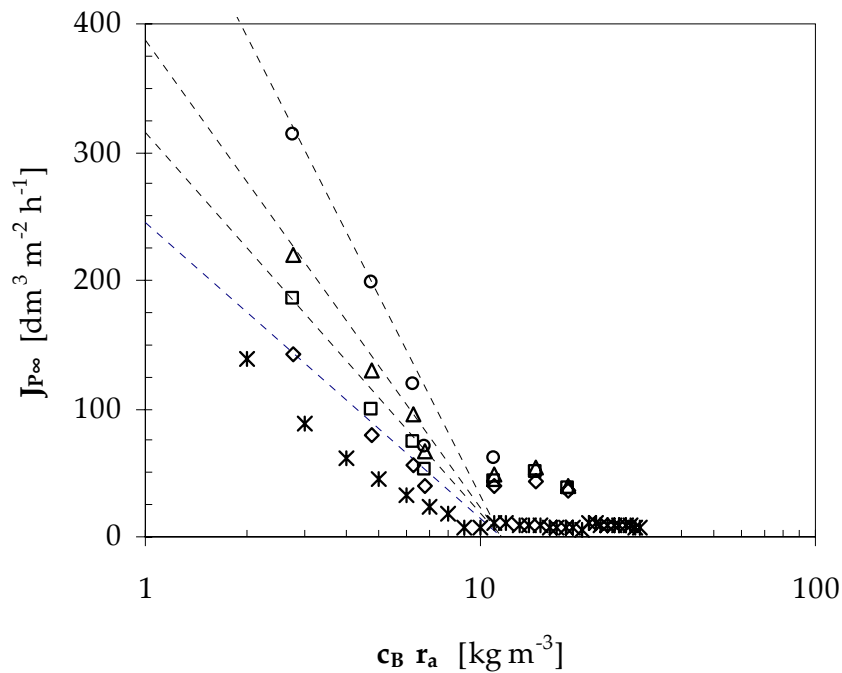
Il modello del film permette di identificare, a partire dai valori di flusso rilevati nelle medesime condizioni di velocità superficiale, la correlazione empirica del coefficiente di trasferimento di massa (k) in funzione di v_s , nell'ipotesi che non si abbia una transizione del regime di moto cioè k sia costante e che i dati $[J_{P\infty} - \log(c_B r_a)]$ convergano in un unico punto definito come concentrazione del gel (c_{Bm}) (Cheryan, 1998).

Un altro aspetto delicato della sperimentazione riguarda la modalità di costruzione delle curve $J_P - \Delta P$. In Fig. 5.6a si mostra il duplice andamento di J_P ottenuto nelle modalità di ΔP crescente (mod. 1) o decrescente (mod. 2). I valori più bassi di J_P ottenuti nella mod. 2 possono essere giustificati alla luce di un incremento del fouling e/o della compattazione dello strato aderente sulla membrana dalle condizioni di elevata ΔP . Questo fenomeno di isteresi è stato già messo in evidenza da altri autori (Altmann e Ripperger, 1997). Tutte le prove condotte a ricircolo continuo sono state condotte in mod. 1, che prevede l'esecuzione del test a membrana pulita non perturbata. Come si evince dalle Fig.s 5.6b-c la mod. 1 permette di raggiungere rapidamente $J_{P\infty}$ già in corrispondenza di bassi valori di pressione, di verificarne l'effettivo raggiungimento e di effettuare una migliore determinazione dello stesso.

Dall'esame delle curve di flusso ottenute, sono stati stimati i valori medi e le corrispondenti deviazione standard di $J_{P\infty}$, al variare di v_s ($\approx 4-8$ m/s) e di c_B (2.7-18 kg/m³). Questi valori di $J_{P\infty}$ sono stati diagrammati Fig. 5.7 in funzione del $\log(c_B r_a)$.

Nella figura sono evidenziabili due zone, la prima dove i valori $[J_{P\infty} - \log(c_B r_a)]$ decrescono linearmente, passando da valori di $J_{P\infty}=140-320$ dm³ m⁻² h⁻¹ (variabili con v_s) ad un valore di circa 40 dm³ m⁻² h⁻¹ (in pratica indipendente da v_s). Questo comportamento è stato evidenziato in letteratura anche per la pectina e lo xantano, dove i valori di $J_{P\infty}$ sembrano rispettare il modello del film solo per basse concentrazioni per poi tendere a valori costanti differenti da zero e, come nel caso dello xantano, poter addirittura incrementare in un dato intervallo di concentrazioni (Pritchard et al., 1995; Howell et al., 1996).

Fig. 5.7 Recupero di alginato di sodio per UF in modalità di ricircolo totale a 50°C: effetto della differenza di concentrazione tra retentato e permeato ($c_B - c_P = c_B r_a$) sul flusso di permeazione limite ($J_{P\infty}$) a diverse velocità superficiali (v_s : $\diamond$, 4 m/s; $\square$, 5 m/s; $\triangle$, 6 m/s; $\circ$, 8 m/s). Le linee tratteggiate sono costruite in base al modello del film, mentre i simboli $\times$ rappresentano i flussi stimati con il modello proposto da Aimar e Field (1992) utilizzando l'esponente del fattore correttivo del rapporto tra la viscosità nella massa e sulla parete pari a 0.27.



Il modello della teoria del film, quindi, permette di ricostruire i dati solo parzialmente, come evidenziano le linee tratteggiate in Fig. 5.7. Utilizzando il metodo dei minimi quadrati, si sono correlati i dati ($J_{P\infty}$, $c_B r_a$) tramite l'equazione del film [Eq. (2.9)] in combinazione di un metodo di stima non lineare per la determinazione del valore di c_{Bm} che massimizza il coefficiente di determinazione (r^2). Si è ottenuto $c_{Bm} = 11.6 \text{ kg m}^{-3}$, unitamente alla seguente correlazione di k (espresso in m s^{-1}) con v_s :

$$k = \exp(-12.10 \pm 0.02) \times 10^{-6} (v_s)^{(1.16 \pm 0.01)} \quad (r^2 = 0.9997) \quad (5.9)$$

Nel campo applicativo dell'UF i biopolimeri trattati mostrano essenzialmente un comportamento non-newtoniano di tipo pseudoplastico; pertanto, il numero di Sherwood ($Sh = k d/D_B$) deve essere posto in relazione con il numero di Reynolds (Re') e di Schmidt (Sc') modificati, già definiti nel § 2.10.3.2:

$$Re' = \frac{d_h^n v_s^{2-n} \rho}{K 8^{n-1}} \left(\frac{4n}{3n+1} \right)^n \quad (5.10)$$

$$Sc' = \frac{K d_h^{1-n} v_s^{n-1} \rho}{8 \rho D_B} \left(\frac{6n+2}{n} \right)^n \quad (5.11)$$

La loro stima richiede la conoscenza delle proprietà reologiche e del coefficiente di diffusione (D_B) in funzione di c_B .

La difficoltà principale risiede nel reperimento dei dati di diffusività, D_B . In prima approssimazione, D_B può essere posto uguale al coefficiente di diffusione a diluizione infinita (D_{B0}) oppure stimato tramite le equazioni di *Stokes-Einstein* ($D_{B0}\eta/T = \text{cost}$) o di *Young-Carroad-Bell* ($D_{B0}\eta M_n^{1/3}/T = \text{cost}$) (*Tyn e Gusek*, 1990). Nel caso del destrano T10 o del polivinilpirrolidone, i coefficienti di diffusione sono stati trovati crescere, rispettivamente, da 4 e $2 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ a circa 8 e $9 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ al variare di c_B fra zero e circa 100 kg m^{-3} (*Clifton*, 1984). Quindi, D_B varia considerevolmente solo per basse concentrazioni per poi tendere ad un valore praticamente costante. Pertanto, date le elevate concentrazioni presenti nel boundary layer in UF, il suo valore si può ritenere indipendente da c_B (*Howell et al.*, 1996).

Nel caso dell'alginato di sodio di origine algale o microbica disciolto in $0.015 \text{ kmol m}^{-3}$ NaCl a pH 6.0 e a 20°C , si è confermato questo comportamento, in quanto per c_B crescente da 1 a 3.4 kg m^{-3} la diffusività è risultata variare solo da 0.54 a $0.57 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (*Paradies et al.*, 1996). È da notare, inoltre, che il valore della diffusività sopra riportata appare troppo bassa se paragonata a quella delle proteine di pari massa molecolare ($\approx 6 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) (*Tyn e Gusek*, 1990), come anche a quelle stimate per mezzo delle correlazioni di *Polson* ($= 6.92 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) (*Tyn e Gusek*, 1990) o *Prádanos et al.* (1995) ($= 2.97 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$).

Per semplicità si è stabilito di estrapolare il coefficiente di diffusione è stato estrapolato a 50°C ($D_B = 1.24 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) mediante l'equazione di *Stokes-Einstein*, a partire dal valore rilevato tramite la correlazione di *Polson* e poi mantenerlo costante nell'elaborazione dei dati.

Sono state condotte stime indipendenti di k , partendo dalle proprietà reologiche delle dispersioni di alginato di interesse. Le condizioni di regime fluidodinamico nel canale sono state stimate valutando il numero di Reynolds

modificato, mentre k è stato calcolato utilizzando le ben note relazioni di *Grober* ed *Harriott-Hamilton* (*van der Berg, Rácz e Smolders*, 1989):

$$Sh = k d_h / D = \begin{cases} 0.664 (Re')^{0.5} (Sc' d/L)^{0.333} & \text{per } Re' < 2100 \\ 0.0096 (Re')^{0.91} (Sc')^{0.35} & \text{per } Re' > 2000-4000, Sc' > 1000 \end{cases} \quad (5.12)$$

Nelle condizioni di $c_B \sim 5 \text{ kg m}^{-3}$ e $v_s = 6 \text{ m s}^{-1}$, Re' e Sc' sono rispettivamente dell'ordine di 8460 e 34300, cui corrisponde un regime di moto all'intero del canale di tipo turbolento e un valore teorico di k ($2.9 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$) 1.6 volte inferiore rispetto quello sperimentale ($4.5 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$).

Riportando J_{P_∞} in funzione di Re' , si è osservato che il cambiamento di pendenza in Fig. 5.6 era dovuto alla transizione del moto da turbolento a laminare (Fig. 5.8). Tramite il metodo dei minimi quadrati sono state ricavate le seguenti correlazioni empiriche (linee tratteggiate in Fig. 5.8):

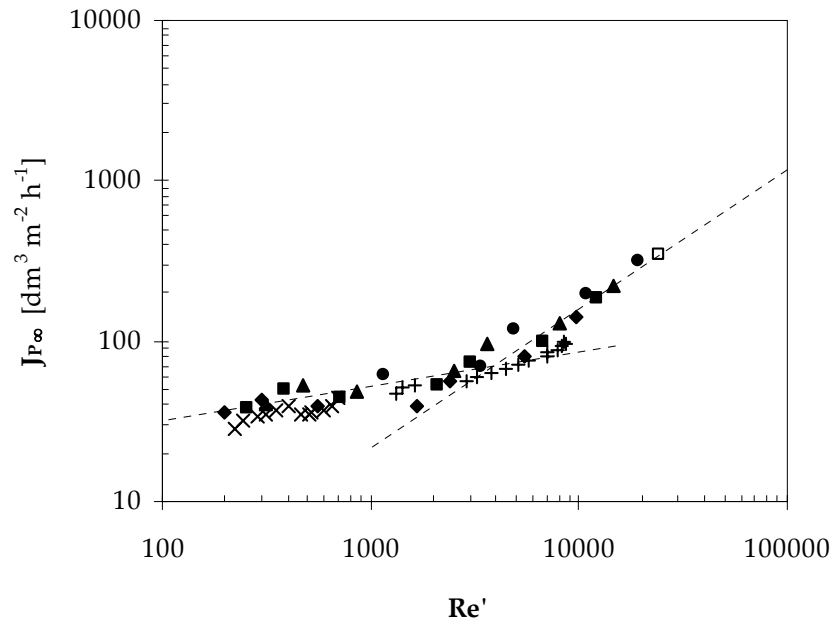
$$J_{P_\infty} = \begin{cases} \exp(2.5 \pm 0.3) (Re')^{0.22 \pm 0.04} & (r^2 = 0.64) & \text{per } Re' < 3780 & (5.14) \\ \exp(-2.9 \pm 0.9) (Re')^{0.9 \pm 0.1} & (r^2 = 0.91) & \text{per } Re' > 3780 & (5.15) \end{cases}$$

Queste rette si intersecano in corrispondenza di un valore di Re' pari a 3,780. Questo valore critico di Re' è maggiore del valore tipico di transizione laminare-turbolento (2100) è ciò deriva principalmente dall'incertezza di determinazione, anche se per fluidi pseudoplastici Re' critico è di solito maggiore di 2100 (*Dodge e Metzner*, 1959). L'uso delle Eq.s (5.14) e (5.15) permette di ricostruire i valori sperimentali di J_{P_∞} con un errore medio del 15% circa.

Il modello proposto da *Aimar e Field* (1992) predice una curvatura verso l'alto di J_{P_∞} vs. $\log(c_B)$ ed un valore minimo J_{P_∞} diverso da zero per $c_B > c_{Bm} = 11.6 \text{ kg m}^{-3}$. Per c_B crescente da 2 a 30 kg m^{-3} , c_{Bm} aumentava da 8 kg m^{-3} a 70 kg m^{-3} ; quest'ultimo valore è da ritenersi assai probabilmente ben superiore alla solubilità limite dell'alginato di sodio.

La scarsa capacità predittiva del modello di *Aimar e Field* (v. ✕ in Fig. 5.7) è da associarsi principalmente alla sottostima del coefficiente di trasferimento di massa teorico rispetto a quelli effettivamente rilevati nei moduli di UF.

Fig. 5.8 Recupero di alginato di sodio per UF in modalità di ricircolo continuo (◆, ■, ▲, ●, □) ed in batch (+, ×) a 50°C: effetto del numero di Reynolds modificato (Re') sul flusso di permeazione limite ($J_{P\infty}$) per diverse velocità superficiali (◆, 4 m/s; +, ×, 4.9 m/s; ■, 5 m/s; ▲, 6 m/s; ●, 8 m/s; □, 10 m/s). Le linee tratteggiate sono calcolate tramite le Eq.s (5.14) e (5.15).



Dal momento che non si riesce a stimare accuratamente c_{Bm} , si è proposto un nuovo modello basato sulle classiche relazione tra Sh , Re' e Sc' , nella quale viene introdotto un numero di Sherwood modificato (Sh') (v. § 2.9), ove in virtù dell'equazione del film si sostituiscono i valori di k con quelli di $J_{P\infty}$. Tramite il metodo dei minimi quadrati, si sono ottenute le due seguenti correlazione empiriche (linee tratteggiate in Fig. 5.9):

$$Sh' = J_{P\infty} d / D_B = \begin{cases} \exp(-1.2 \pm 0.3) (Re')^{0.49 \pm 0.05} (Sc')^{1/3} & (r^2=0.81) \text{ per } Re' < 2000 \quad (5.16) \\ \exp(-5.2 \pm 0.3) (Re')^{1.03 \pm 0.04} (Sc')^{1/3} & (r^2=0.98) \text{ per } Re' > 2000 \quad (5.17) \end{cases}$$

le quali ricostruiscono i flussi limiti di permeazione osservati in modalità di ricircolo totale con un errore percentuale medio del 12%, come mostra la Fig. 5.9. Si noti, inoltre, come gli esponenti di Re' sono sostanzialmente in accordo con quelli caratterizzanti il regime di moto laminare (0.5) e turbolento (0.91) secondo le equazioni di Harriott e Hamilton (van der Berg, Rácz e Smolders, 1989) [Eq.s (5.12) e (5.13)].

Fig. 5.9 Recupero di alginato di sodio per UF in modalità di ricircolo continuo o batch a 50°C: $(Sh')/(Sc')^{0.333}$ in funzione di Re' . Stessi simboli come in Fig. 5.8. Le linee tratteggiate sono state tracciate tramite le Eq.s (5.16) e (5.17).

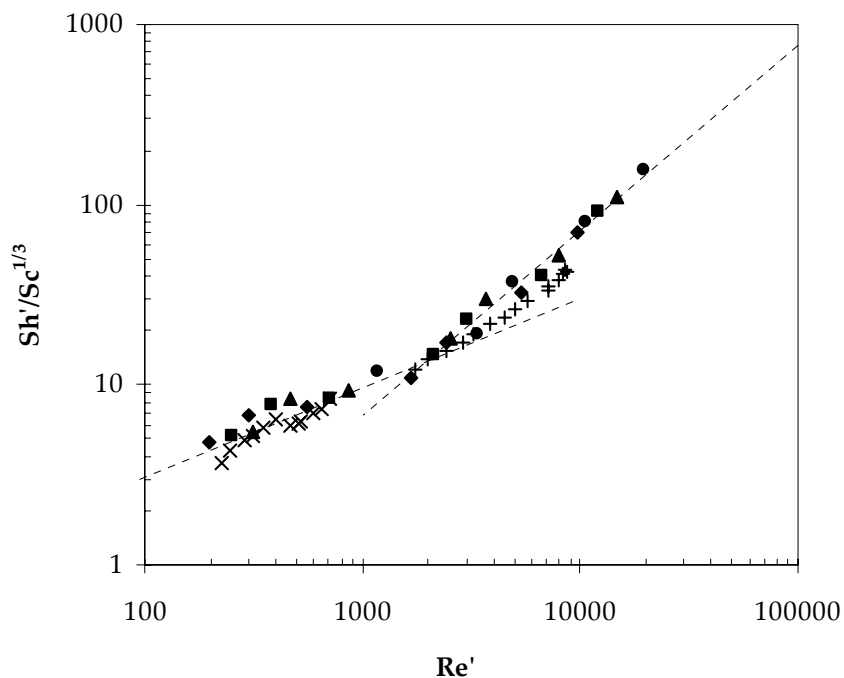
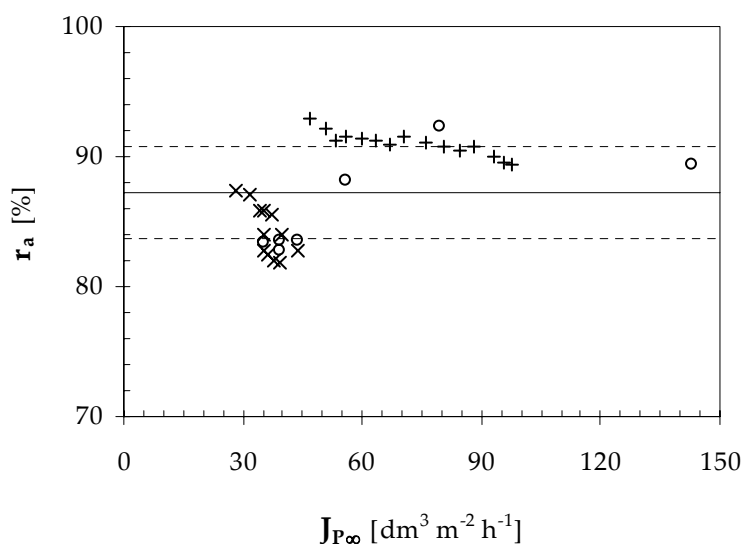


Fig. 5.10 Recupero di alginato di sodio per UF in modalità di ricircolo continuo (○) o batch (+, ×) a 50°C: coefficiente di reiezione apparente (r_a) in funzione del flusso di permeazione limite ($J_{P\infty}$). La linea continua mostra il valore medio di r_a , mentre le linee tratteggiate si riferiscono alla deviazione standard.



Infine, in Fig. 5.10, si mostra il coefficiente di reiezione apparente ($r_a=1-c_{BP}/c_{BR}$) osservato in modalità di ricircolo totale, il quale mostra approssimativamente un andamento indipendente da $J_{P\infty}$:

$$r_a = 0.87 \pm 0.04 \quad (5.18)$$

questo è ulteriormente confermato dai test in modalità batch (Fig. 5.10).

5.1.5 Test di validazione nell'impianto da laboratorio

In Fig. 5.11 viene mostrato l'andamento temporale di due test indipendenti di validazione in modalità batch, mantenendo costanti ΔP , v_s e T e variando la concentrazione iniziale del soluto (c_{B0}).

In virtù dei valori ΔP utilizzati nella prova, la congruenza tra J_P attuale e $J_{P\infty}$ individuata in modalità di ricircolo totale può essere direttamente verificata con l'osservazione della Fig. 5.8.

Per la simulazione dei due test si è risolto numericamente il sistema di equazioni differenziali che esprimono il bilancio di materia del soluto ed il bilancio di volume del retentato:

$$\frac{dc_{BR}}{dt} = \frac{c_{BR} r_a}{V_R} J_{P\infty} A_m \quad (5.19)$$

$$\frac{dV_R}{dt} = -J_{P\infty} A_m \quad (5.20)$$

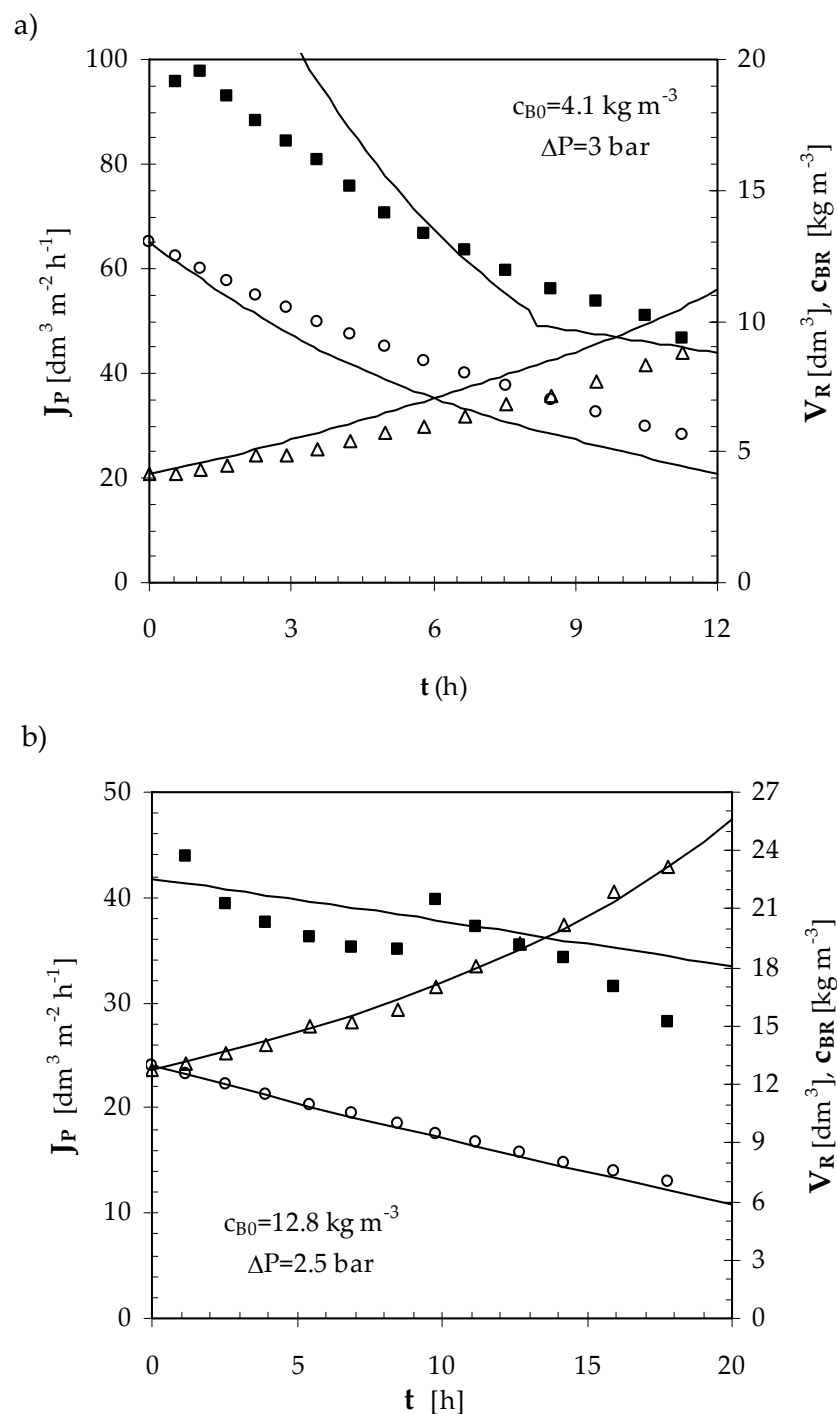
con le seguenti condizioni iniziali:

$$c_{BR}=c_{B0}; V_R=V_0 \quad \text{per} \quad t=0 \quad (5.21)$$

nell'ipotesi di esprimere $J_{P\infty}$ e r_a tramite le Eq.s (5.16)-(5.18).

L'uso combinato di queste equazioni permette una ricostruzione ragionevole dei valori sperimentali di J_P , c_{BR} e V_R , come dimostrano i valori calcolati in Fig. 5.11.

Fig. 5.11 Andamento temporale di due test indipendenti di recupero di alginato di sodio in modalità batch condotte nelle medesime condizioni di v_s (4.9 m s^{-1}), T (50°C), ma a diversa concentrazione iniziale di soluto (c_{B0}) e ΔP : flusso sperimentale di permeazione (J_P : ■), concentrazione di soluto (c_{BR} : △) e volume del retentato (V_R : ○) in funzione del tempo (t). Le linee continue sono state calcolate come riportato nel testo.



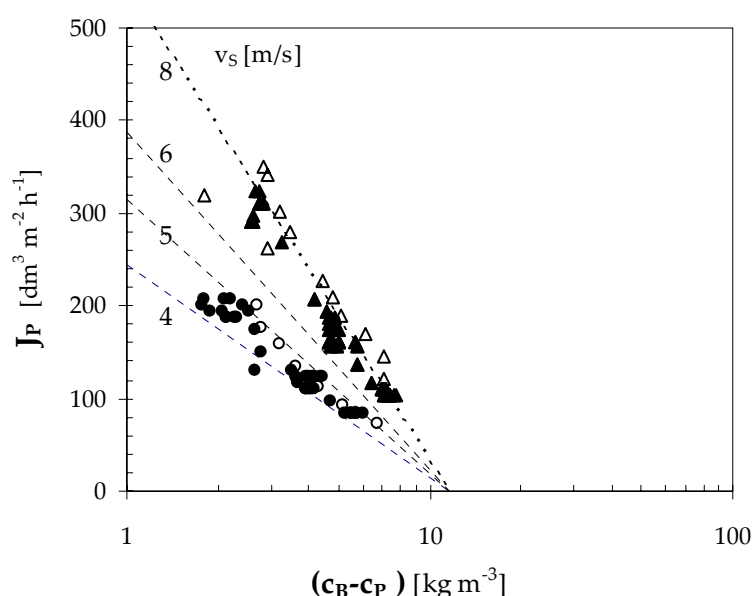
5.1.6 Test di validazione nella scala di impianto pilota

Per validare ulteriormente il modello individuato, sono stati analizzati quattro altri test indipendenti di UF (Moresi *et al.*, 2006), condotti in un impianto pilota precedentemente descritto (Moresi *et al.*, 2002) ed equipaggiato con un modulo commerciale tubolare ceramico a 19 canali (diametro esterno 25.4 mm, lunghezza 900 mm, diametro del canale 3.3 mm, cut-off 10 kDa e superficie effettiva 0.177 m²; US Filter, Warrendale, PA, USA).

I test sono stati condotti in modalità batch operando periodicamente in condizioni di ricircolo totale, utilizzando alcuni alginati algali disciolti in 0.1 kmol m⁻³ NaCl alla temperatura di 60°C e diverse v_s (7.0 e 5.1 m s⁻¹) e ΔP (2.6 e 4.2 bar) (Moresi *et al.*, 2006).

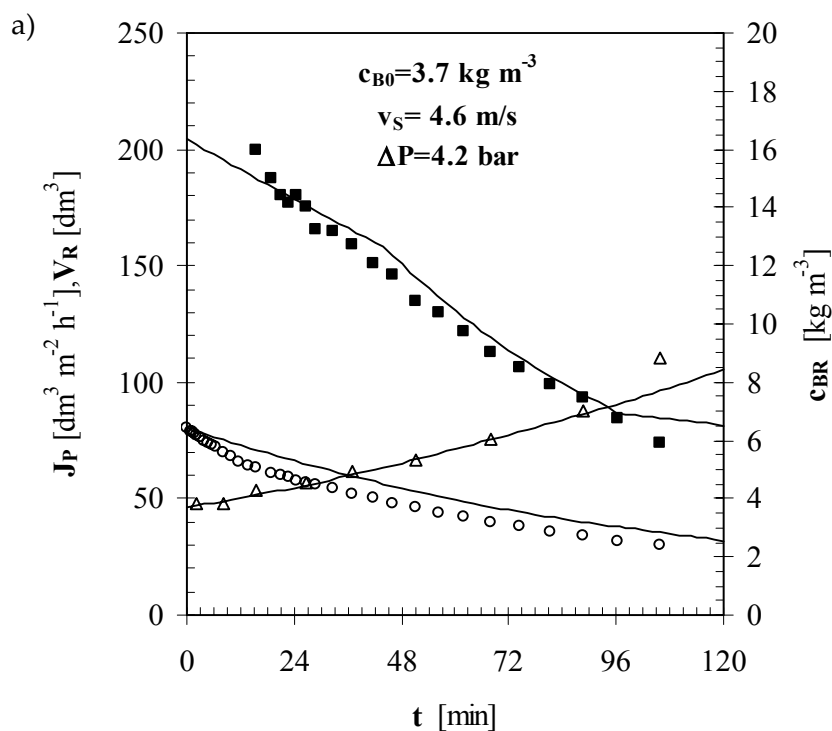
I flussi di permeazione (J_P) osservati nell'impianto pilota sono stati diagrammati in funzione del $\log(c_B - c_P)$, (Fig. 5.12) e concordano con quanto previsto dalla teoria del film precedentemente discussa (linee tratteggiate in Fig. 5.12).

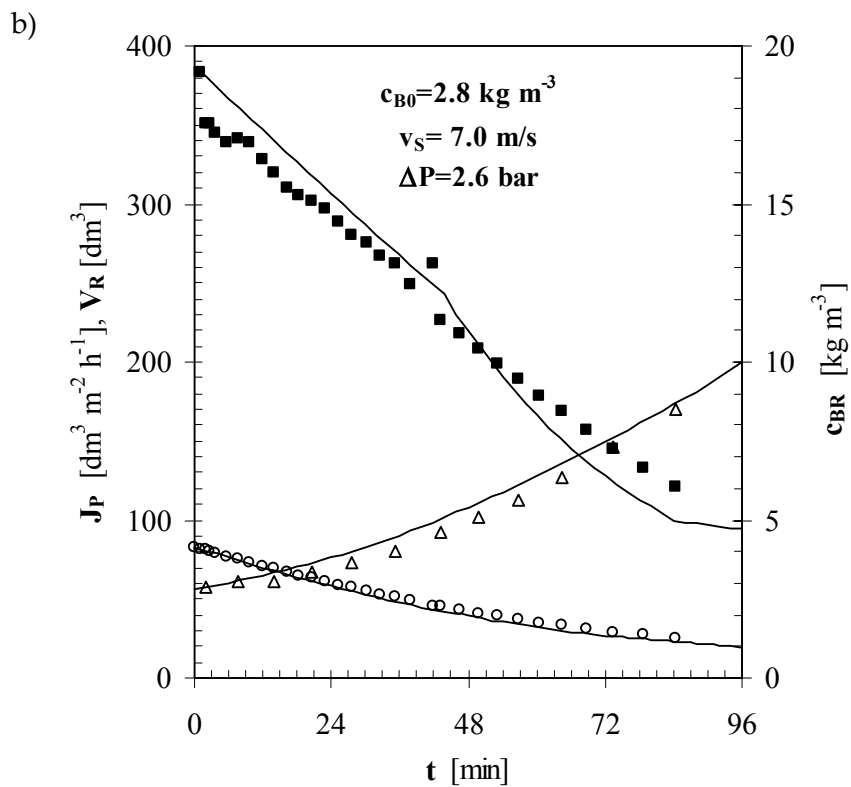
Fig. 5.12 Recupero di alginato di sodio per UF nella scala di impianto pilota, in modalità batch (simboli pieni) o di ricircolo totale (simboli vuoti), a diverse velocità superficiali e differenze di pressione transmembrana (Δ , $\blacktriangle$: $v_s=7.0$ m s⁻¹; $\Delta P=2.6$ bar; $\circ$, $\bullet$: $v_s=5.1$ m s⁻¹; $\Delta P=4.2$ bar) a 60°C: effetto della differenza di concentrazione nel retentato e nel permeate ($c_B - c_P$) sul flusso di permeazione sperimentale (J_P). Le linee tratteggiate sono calcolate usando l'Eq. (5.9) del modello del film e ricavata dalle osservazioni sperimentali di questo lavoro nella scala di impianto di laboratorio.



Riportando il parametro adimensionale $[Sh'/Sc'^{1/3}]$ in funzione di Re' , è stato possibile individuare lo stesso trend osservato in Fig. 5.9. L'integrazione numerica dell'Eq.s (5.19)-(5.20) con l'uso delle correlazioni sperimentali ricavate [Eq.s (5.16)-(5.18)] ha permesso di ottenere una soddisfacente ricostruzione di entrambe i test di recupero in batch, come mostrato in Fig. 5.13.

Fig. 5.13 *Andamento temporale di due indipendenti test di recupero di alginato di sodio per UF nella scala di impianto pilota in modalità batch a differenti velocità superficiali, differenze di pressione transmembrana e concentrazione di soluto iniziale (c_{B0}), a 60°C: flusso sperimentali di permeazione (J_P : ■), concentrazione di soluto (c_{BR} : △) e volume del retentato (V_R : ○) in funzione del tempo (t). Le linee continue sono state calcolate come riportato nel testo.*





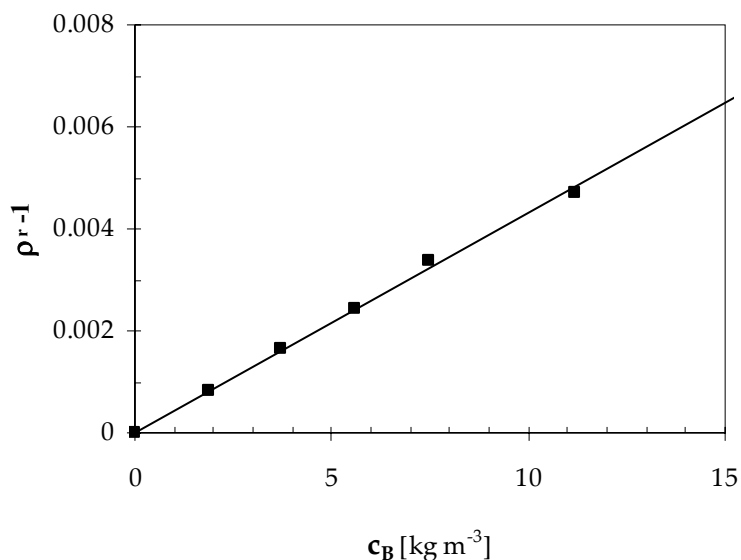
5.2 PECTINA

La descrizione dei risultati inerenti le proprietà chimico-fisiche ed il recupero delle soluzioni di pectina segue la stessa impostazione di quella delle soluzioni di alginato di Na.

5.2.1 Densità delle dispersioni acquose

La correlazione lineare delle densità relative (ρ_r) delle dispersioni di pectina prese in esame al variare di (c_B) (Fig. 5.14), tramite l'Eq. (5.1) ha permesso di stimare con il metodo dei minimi quadrati la densità del soluto ($\rho_B=1766 \text{ kg m}^{-3}$; $r^2=0.999$).

Fig. 5.14 Densità relativa di dispersioni di pectina in 0.1 kmol m^{-3} di NaCl in funzione della concentrazione del soluto (c_B) a 25°C : confronto fra i valori sperimentali (simboli in nero) e calcolati (—) tramite l'Eq. (5.1) con $\rho_B = 1766 \text{ kg m}^{-3}$.



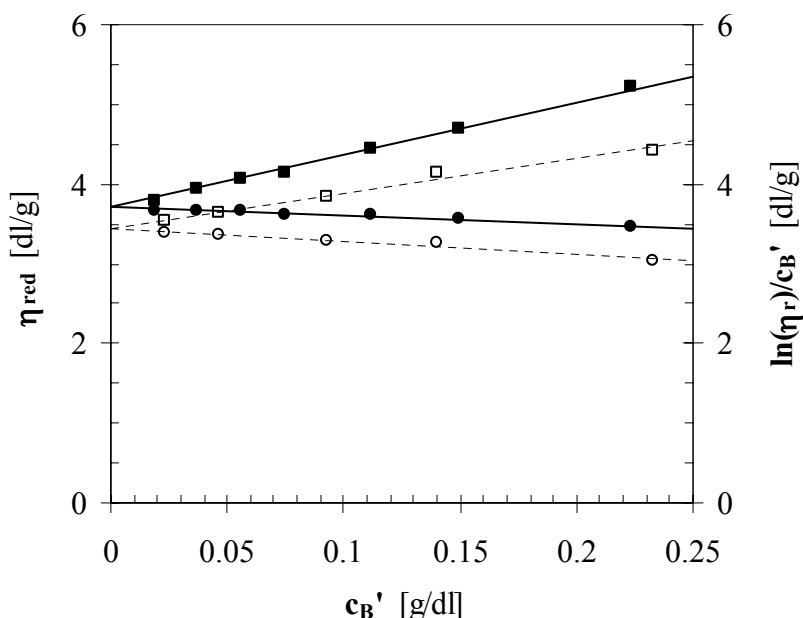
5.2.2 Viscosità intrinseca

In Fig. 5.15 si riportano i valori della viscosità ridotta $[\eta]_{red}=(\eta_r-1)/c_B$ e del $\ln(\eta_r/c_B')$ stimate a partire dalle misure della viscosità dinamica (η), per la pectina disciolta in una soluzione acquosa $0.1 \text{ kmol m}^{-3} \text{ NaCl}$.

Per $c'_B=0$ le equazioni di *Huggins* e *Kraemer* hanno permesso di individuare la viscosità intrinseca ($[\eta]_{25}=3.69\pm0.03 \text{ dl g}^{-1}$) a 25°C e i parametri di interazione di *Huggins* ($\lambda_H=0.51$) e *Kraemer* ($\lambda_H=0.08$), la cui somma è prossima al valore teorico 0.50 (*Launey et al.* 1986).

L'uso della relazione di *Mark-Houwink* ($[\eta]_{25}=4.36\times10^{-5} M_n^{0.78}$), sviluppata da *Garnier et al.* (1993) per la pectina con DE di 30-72% disciolta in $0.1 \text{ kmol m}^{-3} \text{ NaCl}$ a 25°C , ha permesso di stimare il peso molecolare numero medio ($M_n=108.3\pm0.2 \text{ kDa}$) della pectina usata in questo lavoro. Alla temperatura di 50°C il valore della viscosità intrinseca è risultato: $[\eta]_{50}=5.14\pm0.10 \text{ dl g}^{-1}$. La somma dei parametri di interazione di *Huggins* ($\lambda_H=0.37$) e *Kraemer* ($\lambda_H=0.14$) era pari a 0.51.

Fig. 5.15 Effetto della concentrazione di soluto (c'_B) sulla viscosità ridotta (η_{red} : ■ 25°C , □ 50°C) e sul $\ln(\eta_r)/c_B'$ (● 25°C , ○ 50°C). Le linee continua e tratteggiata sono state calcolate utilizzando, rispettivamente, le equazioni di *Huggins* e di *Kraemer*.



5.2.3 Determinazione del comportamento reologico

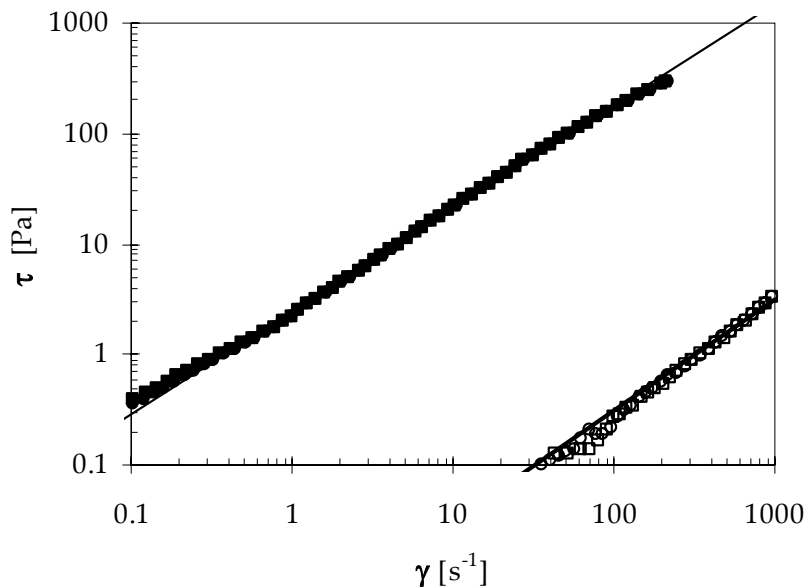
La viscosità delle soluzioni di pectina dipende non solo dalla concentrazione del polimero, ma anche dal peso molecolare, dalla struttura, dal pH e dalla forza ionica (*Thibault e Rombouts, 1986*). I risultati riportati in letteratura sulla viscosità della pectina sono discordanti. *Chou e Kokin (1987)* rivelarono che il comportamento reologico delle soluzioni al di sotto del 3% era di tipo newtoniano. *Kar e Arslan (1999)* assunsero che il comportamento di diverse soluzioni di pectina disciolte in 0.1 kmol m^{-3} in tampone di fosfato di sodio (pH=7), per c_B e T_K variabili rispettivamente fra 2.5 e 20 kg m^{-3} e da 20 a 60°C , fosse newtoniano. Altri autori, invece, rilevarono che il comportamento delle soluzioni di pectina di agrumi, a $c_B=20 \text{ kg m}^{-3}$ e 45°C era di tipo pseudoplastico, con K e n rispettivamente pari a 0.51 Pa s^{-n} e 0.74 (*Saravacos, 1968*) o 0.36 Pa s^{-n} e 0.76 (*Pritchard, Howell, e Field, 1995*). *Howell et al. (1996)*, utilizzando lo stesso tipo di pectina indicata nel lavoro di *Pritchard et al. (1995)*, alla stessa concentrazione sopra indicata, riscontravano un comportamento pseudoplastico, ma con valori abbastanza differenti di K (0.2 Pa s^{-n}) ed n (0.8).

A titolo di esempio, si riportano in Fig. 5.16 i dati relativi a due soluzioni di pectina aventi concentrazione pari a circa 3.7 e 55.8 kg m^{-3} , che mostrano, rispettivamente, un comportamento newtoniano e pseudoplastico. Tutti i dati reometrici ottenuti per le dispersioni di pectina, a diverse concentrazioni ed alla temperatura di 50°C , sono stati ricostruiti facendo uso del modello di potenza.

In Tab. 5.3 si riportano i valori medi e le deviazioni standard di K e n per le dispersioni esaminate, ottenute correlando linearmente i dati $\ln(\eta)$ in funzione di $\ln(\gamma)$ tramite il metodo dei minimi quadrati, i cui coefficienti di determinazione r^2 sono variati fra 0.992 e 0.999.

In Fig. 5.17 si riporta l'effetto della concentrazione del soluto su K e n per il sistema esaminato a 50°C . Si noti come il comportamento reologico dei due lotti di pectina, disciolti in 10 mol m^{-3} e tampone di citrato (pH 4) a 45°C , caratterizzati da *Pritchard et al. (1995)* e *Howell et al. (1996)* non coincidano. Questo mette in evidenza la significativa variabilità di un prodotto naturale come la pectina.

Fig. 5.16 Test reometrici a sforzo controllato condotti per dispersioni di pectina in $0.1 \text{ kmol m}^{-3} \text{ NaCl}$ a 50°C e diverse concentrazioni di soluto ($\square, \circ$: $c_B=3.72 \text{ kg m}^{-3}$; $\blacksquare, \bullet$: $c_B=55.76 \text{ kg m}^{-3}$): sforzo di taglio (τ) in funzione del gradiente di velocità (γ). La linea continua è stata calcolata usando il modello di potenza ed i parametri riportati in Tab. 5.3.



In Fig. 5.18 si riporta in un diagramma log-log il coefficiente di consistenza specifico ($K_{sp} = K/\eta_s - 1$) in funzione del parametro adimensionale $c_B[\eta]_{50}$.

Il metodo dei minimi quadrati, utilizzato per correlare i dati $\ln(K_{sp}) - \ln\{c_B[\eta]_{50}\}$, ha permesso di ottenere due distinte correlazioni:

$$K_{sp} = \begin{cases} \exp(0.34 \pm 0.05) \{c_B [\eta]_{50}\}^{(1.15 \pm 0.03)} & (r^2 = 0.997) \text{ per } c_B < c_B^* \quad (5.22) \\ \exp(-1.03 \pm 0.15) \{c_B [\eta]_{50}\}^{(3.11 \pm 0.07)} & (r^2 = 0.992) \text{ per } c_B > c_B^* \quad (5.23) \end{cases}$$

Si noti che entrambi gli esponenti di queste leggi di potenza sono all'incirca coincidenti con quelli caratteristici delle regioni diluita (1.2) e concentrata (3.3) di pectine da agrumi a 25°C (Morris *et al.*, 1981).

Tab. 5.3 Valori medi e deviazioni standard dell'coefficiente di consistenza (K) e dell'indice del comportamento reologico (n) per dispersioni di pectina in 0.1 kmol m^{-3} NaCl a 50°C a diversa concentrazione, ottenute con l'uso del viscosimetro Cannon-Fenske o del reometro a stress controllato equipaggiato con sensori piatto/cono.

Viscometro tipo	c_B (kg m^{-3})	K (mPa s^n)	n (-)
Cannon - Fenske	0.00	0.590 ± 0.001	1.0
	0.23	0.638 ± 0.002	1.0
	0.47	0.690 ± 0.001	1.0
	0.93	0.801 ± 0.003	1.0
	1.40	0.931 ± 0.003	1.0
	2.33	1.198 ± 0.003	1.0
	4.66	2.179 ± 0.002	1.0
	9.32	5.492 ± 0.002	1.0
Sensore Piatto/Cono	3.72	3.2 ± 0.1	1.0
	9.29	9.3 ± 0.2	1.0
	18.59	86 ± 19	0.903 ± 0.025
	27.88	268 ± 29	0.870 ± 0.014
	37.17	547 ± 34	0.918 ± 0.002
	46.46	1131 ± 29	0.937 ± 0.003
	55.76	2418 ± 7	0.927 ± 0.001

L'intersezione delle equazioni Eq.s (5.22)-(5.23) per $c_B^*[\eta]_{50} \approx 2.02$ ha permesso di stimare la concentrazione di *overlap* $c_B^* \approx 5.9 \text{ kg m}^{-3}$. Questi parametri critici variano in dipendenza della conformazione del polimero e della massa molecolare, oltre che dalla forza ionica del solvente; comunque, $c_B^*[\eta]_{50}$ è stato trovato dello stesso ordine di grandezza di quelli riportati in letteratura: 0.7 per *Axelos, Thibault e Lefebvre* (1989), 1 per *Frisch e Simha* (1956) e 6 per *Chou e Kokin* (1987), in corrispondenza di un valore di c_B^* compreso fra 0.9 e 14 kg m^{-3} .

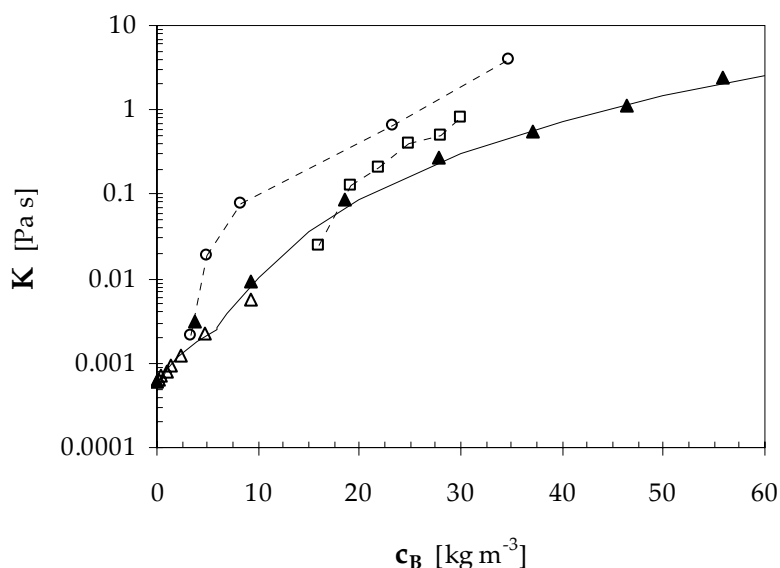
Per l'indice del comportamento reologico sono state trovate le seguenti correlazioni:

$$n = \begin{cases} 1 & \text{per } c_B < 10 \text{ kg m}^{-3} \\ 0.91 \pm 0.03 & \text{per } c_B > 18 \text{ kg m}^{-3} \end{cases} \quad (5.24)$$

Le Eq.s (5.22)-(5.25) permettono una ricostruzione soddisfacente dei dati reometrici (η, γ) (Fig. 5.17) con un errore percentuale del 12% e sono state utilizzate per simulare il comportamento reologico delle dispersioni di pectina che sono state sottoposte al processo di UF.

Fig. 5.17 Diagramma di valori medi del coefficiente di consistenza [K, a] e dell'indice del comportamento reologico [n, b] in funzione della concentrazione di alginato (c_B): $\blacktriangle$: dati ottenuti mediante viscosimetro Cannon-Fenske e reometro a stress controllato equipaggiato con geometria Piatto/Cono in $0.1 \text{ kmol m}^{-3} \text{ NaCl}$ at 50°C ; $\circ, \square$: dati stimati, rispettivamente, da Pritchard et al. (1995) e Howell et al. (1996), in tampone citrato 10 mol m^{-3} a 45°C . Le linee continue sono state calcolate con le Eq.s (5.22)-(5.25), le rette tratteggiate orizzontali in Fig. 5.17b definiscono la banda di deviazione standard di n .

a)



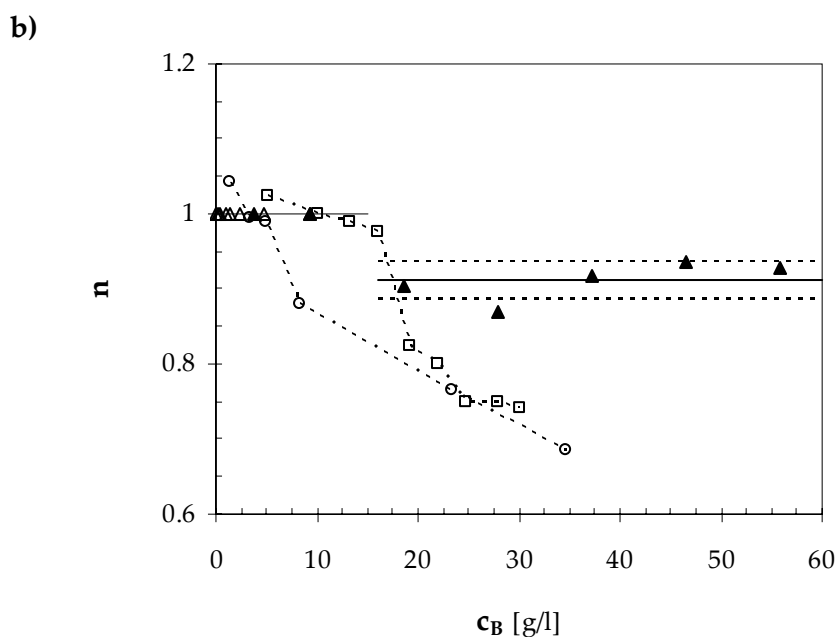
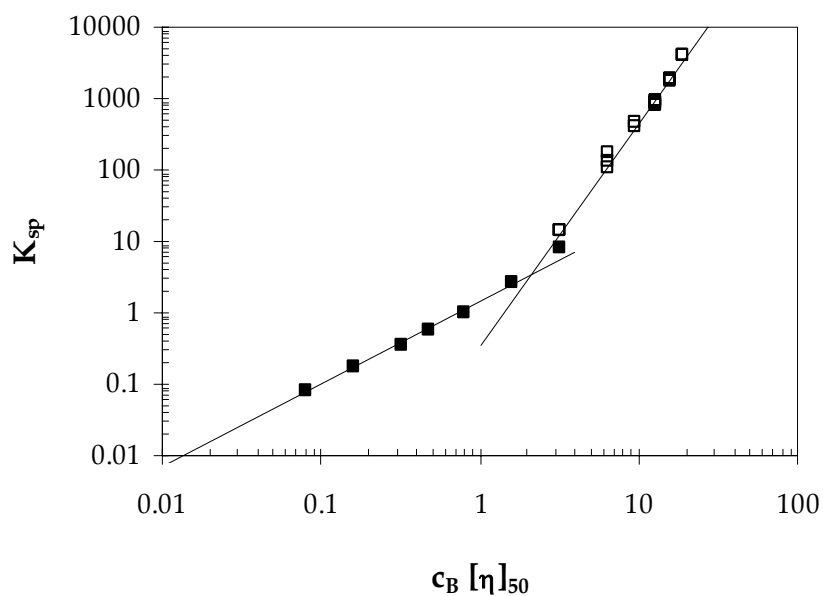


Fig. 5.18 Diagramma log-log del coefficiente di consistenza specifico (K_{sp}) in funzione del parametro adimensionale $\{c_B^*[\eta]_{50}\}$ per differenti dispersioni di pectina in $0.1 \text{ kmol m}^{-3} \text{ NaCl}$ at 50°C : $\blacksquare$, determinazioni con viscosimetro Cannon-Fenske; $\square$, determinazioni con reometro a stress controllato equipaggiato con geometria Piatto/Conico. Le linee continue sono calcolate con le correlazioni sperimentali individuate [Eq.s (5.22)-(5.23)].



5.2.4 Processo di UF in modalità di ricircolo totale e modellizzazione

I test di UF condotti in modalità di ricircolo totale hanno permesso di individuare le curve di J_P in funzione della differenza di pressione transmembrana (ΔP) a parità di velocità superficiale (v_S) e di concentrazione del soluto (c_B). Nelle Fig.s 5.19a-b si riportano, a titolo di esempio, le curve sperimentali $J_P - \Delta P$ ottenute per due dispersioni di pectina, c_{BR} pari a 9.8 e a 19.3 kg m⁻³, e velocità comprese tra 4 e 6 m/s.

Dalle curve di flusso ottenute, sono stati stimati i valori medi e le corrispondenti deviazione standard di $J_{P\infty}$ al variare di v_S ($\approx 4-6$ m/s) e di c_B (3-30.4 kg/m³). I valori di $J_{P\infty}$ in funzione del $\log(c_B)$ sono stati diagrammati Fig. 5.20. Nella figura sono evidenziabili due regioni, la prima ($c_B < 12-13$ kg/m³) dove i valori $[J_{P\infty} - \log(c_B)]$ decrescono linearmente, passando da valori di $J_{P\infty} = 130-200$ dm³ m⁻² h⁻¹ (variabili con v_S) ad un valore di circa 25 dm³ m⁻² h⁻¹ (in pratica indipendente da v_S). Nella prima regione i valori rispettano il modello del film e convergono in un unico punto approssimativamente pari a circa 15 kg m⁻³. Nella seconda si osserva il raggiungimento di un valore di $J_{P\infty}$ all'incirca costante, confermando il raggiungimento di un *plateau* dei valori, come osservato per l'alginato (Fig. 5.7) e per la pectina da *Howell et al.* (1996) e *Pritchard et al.* (1995).

Correlando i dati ($J_{P\infty}$, $c_{BR} - c_{BP}$) mediante l'equazione del film [Eq. (2.9)] tramite il metodo dei minimi quadrati con un metodo di stima non lineare, si è determinato c_{Bm} massimizzando il coefficiente di determinazione (r^2). Si è ottenuto: $c_{Bm} = 14.95$ kg m⁻³, e una serie di valori di k , espressi in m s⁻¹, che sono stati correlati a v_S :

$$k = \exp(-12.5 \pm 0.1) (v_S)^{(1.07 \pm 0.06)} \quad (r^2 = 0.997) \quad (5.26)$$

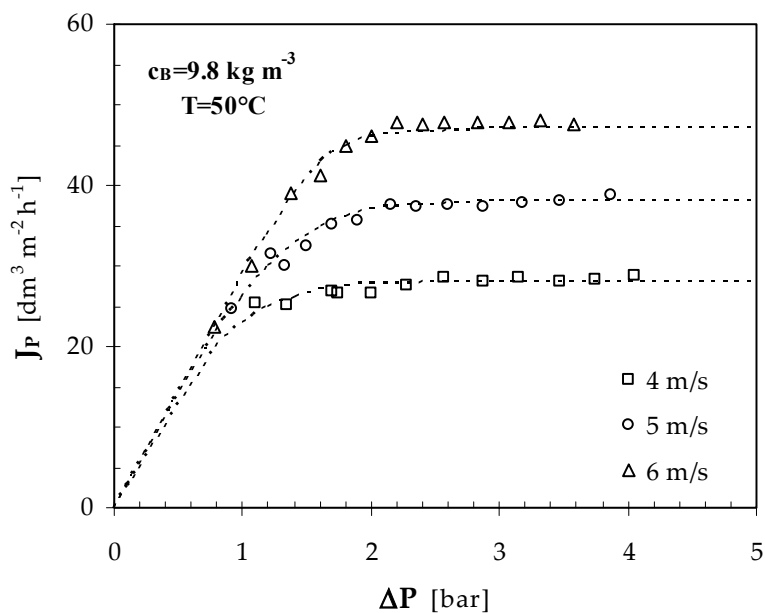
Per la stima del coefficiente teorico di scambio di materia si sono utilizzate le Eq.s (5.10)-(5.13), che permettono di tener conto del comportamento pseudoplastico della pectina.

Il coefficiente di diffusività (D_B) è stato ipotizzato pari quello a diluizione infinita (D_{B0}) e stimato con il metodo di *Polson* a 25°C:

$$D_{B0} = A / (M_n)^{1/3} \quad (5.27)$$

Fig. 5.19 Recupero di pectina per UF in modalità di ricircolo totale a $T=50^{\circ}\text{C}$ a due diverse concentrazioni (c_B): effetto della differenza di pressione transmembrana (ΔP) sul flusso di permeazione (J_P) al variare della velocità superficiale (v_s).

a)



b)

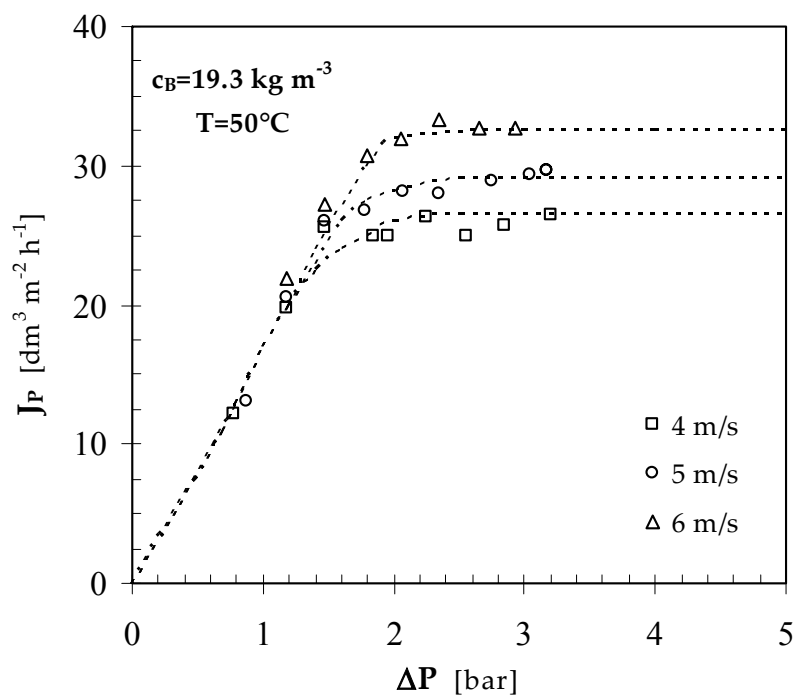
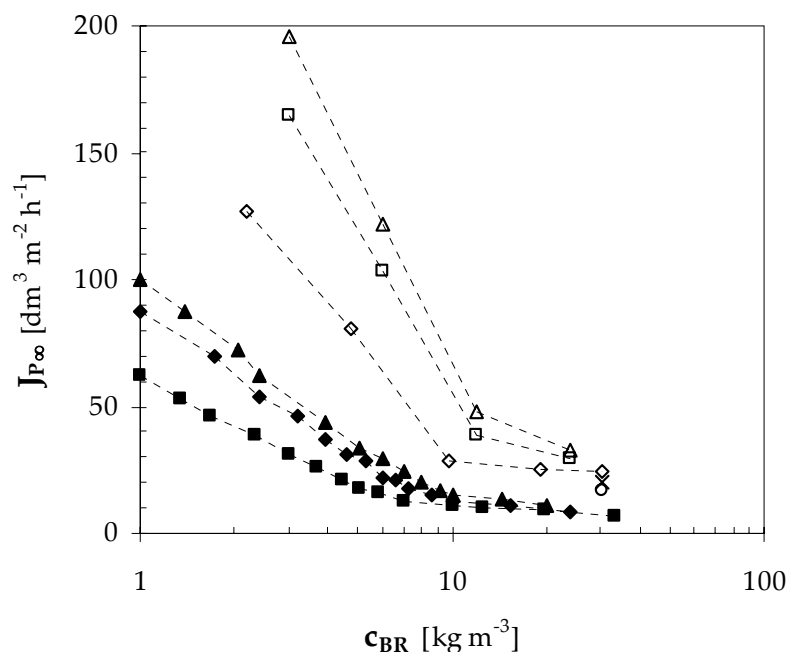


Fig. 5.20 Recupero di pectina per UF in modalità di ricircolo totale a 50°C: effetto della concentrazione del retentato (c_B) sul flusso di permeazione limite ($J_{P\infty}$) a diverse velocità superficiali (v_s : ■, 1.3 m/s; ◆, 2.0 m/s; ▲, 2.7 m/s; ○, 1.6 m/s; ×, 2.85 m/s; ◇, 4 m/s; □, 5 m/s; △, 6 m/s). I simboli vuoti si riferiscono a quelli ottenuti in questo lavoro, mentre quelli pieni sono quelli osservati a 45°C da Pritchard et al. (1995).



dove A è una costante pari a $2.85 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ Da}^{1/3}$ (Tyn e Gusek, 1990). Il coefficiente di diffusione è stato poi estrapolato a 50°C ($=5.98 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) mediante l'equazione di Stokes-Einstein ed infine mantenuto costante nell'elaborazione dei dati, in stretta analogia alla ricostruzione dei dati ottenuti con l'alginato di sodio.

Nelle condizioni di c_B pari a ~ 2.2 e 9.8 kg m^{-3} e v_s pari a 6 m s^{-1} , Re' e Sc' sono risultati rispettivamente pari a 29982-3695 e 10800-87600. Pertanto per entrambe le concentrazioni il regime di moto all'interno del canale era di tipo turbolento.

I valori teorici di k (5.4×10^{-5} e $1.7 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$), stimati con l'Eq. (5.13), risultano inferiori, rispettivamente, di circa 0.5 o 1.6 volte rispetto a quello sperimentale, predetto con l'Eq. (5.26).

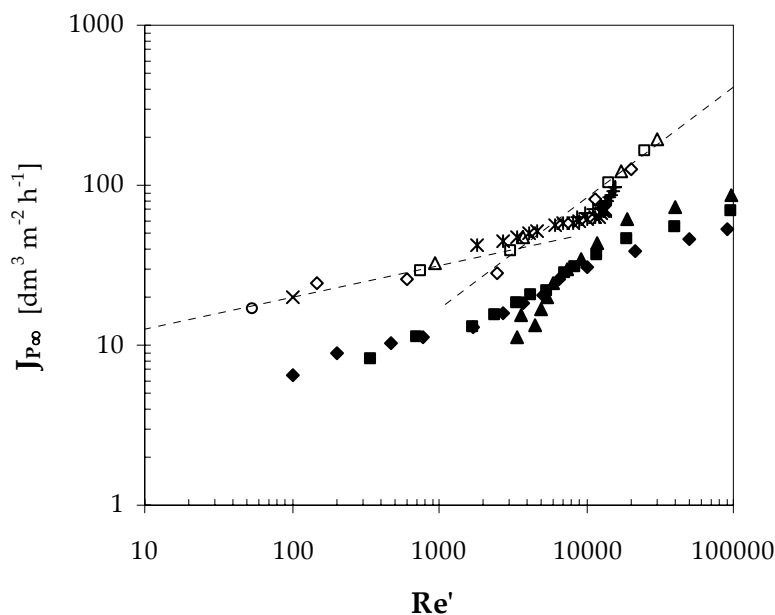
Diagrammando $J_{P\infty}$ in funzione di Re' , è stato possibile nuovamente verificare che il cambiamento di pendenza era dovuto alla transizione da moto turbolento a laminare, a causa dell'aumento della viscosità effettiva del

retentato (Fig. 5.21). Tramite il metodo ai minimi quadrati, sono state ricavate le seguenti correlazioni empiriche (linee tratteggiate in Fig. 5.21):

$$J_{P\infty} = \begin{cases} \exp(2.1 \pm 0.2) (Re')^{0.20 \pm 0.03} & (r^2=0.89) \quad \text{per } Re' < 3541 & (5.28) \\ \exp(-2.0 \pm 0.3) (Re')^{0.70 \pm 0.04} & (r^2=0.98) \quad \text{per } Re' > 3541 & (5.29) \end{cases}$$

Queste si intersecano in corrispondenza di un valore critico di Re' pari a 3541. Questo valore critico di Re' è maggiore del valore tipico di transizione laminare-turbolento (2100) e ciò è da associarsi principalmente dall'incertezza di determinazione, anche se per fluidi pseudoplastici Re' critico è di solito maggiore di 2100 (*Dodge e Metzner, 1959*). L'uso delle Eq.s (5.28) e (5.29) permette di ricostruire i valori sperimentali di $J_{P\infty}$ con un errore medio del 15% circa.

Fig. 5.21 *Recupero di pectina per UF in modalità di ricircolo totale (○, ×, ◇, □, △) o in batch (■, ◆, ▲, +, ✕): effetto del numero modificato di Reynolds (Re') sul flusso di permeazione limite ($J_{P\infty}$) per diverse velocità superficiali (vs : ■, 1.3 m/s; ◆, 2.0 m/s; ▲, 2.7 m/s; ○, 1.6 m/s; ×, 2.85 m/s; ◇, 4 m/s; □, 5 m/s; △, 6 m/s). I simboli vuoti si riferiscono ai dati ottenuti in questo lavoro ($T=50^\circ\text{C}$), mentre quelli pieni ai dati osservati da Pritchard et al. (1995) ($T=45^\circ\text{C}$). Le linee riportate sono calcolate con l'uso delle Eq. s (5.28) e (5.29).*



I dati di $J_{P\infty}$ in funzione di Re' , osservati in questo lavoro, mostrano un andamento simile, ma non sono sovrapponibili a quelli ottenuti da *Pritchard et al.* (1995) (Fig. 5.21).

Per correlare in maniera univoca entrambi i gruppi di esperimenti, si è introdotto il modello (v. § 2.9) che si basa sulle relazioni classiche tra Sh , Re' e Sc' , nella quale viene introdotto un numero di Sherwood modificato (Sh'), ove in virtù dell'equazione del film si sostituiscono i valori di k con quelli di $J_{P\infty}$. Tramite il metodo dei minimi quadrati, si sono ottenute le due seguenti correlazioni empiriche (linee tratteggiate in Fig. 5.22):

$$Sh' = J_{P\infty} d/D_B = \begin{cases} \exp(-1.3 \pm 0.2) (Re')^{0.47 \pm 0.03} (Sc')^{1/3} & (r^2=0.93) \text{ per } Re' < 3160 \quad (5.30) \\ \exp(-5.3 \pm 0.4) (Re')^{0.96 \pm 0.05} (Sc')^{1/3} & (r^2=0.93) \text{ per } Re' > 3160 \quad (5.31) \end{cases}$$

le quali ricostruiscono i flussi limiti di permeazione osservati in modalità di ricircolo totale e quelli estrapolati dal lavoro di *Pritchard et al.* (1995) con un errore percentuale medio del 21.4% (linee tratteggiate in Fig. 5.22). Si noti come gli esponenti di Re' sono sostanzialmente in accordo con quelli caratterizzanti il regime moto laminare (0.5) e turbolento (0.91) secondo le equazioni di *Harriott e Hamilton* [Eq.s (5.12) e (5.13)].

In conclusione, si riportano i coefficienti di reiezione apparenti ($r_a = 1 - C_{BP}/C_{BR}$) osservati in modalità di ricircolo continuo (Fig. 5.22), i quali possono essere considerati praticamente indipendenti da $J_{P\infty}$:

$$r_a = 0.85 \pm 0.02 \quad (5.32)$$

Ciò è stato ulteriormente confermato dai successivi test di validazione condotti in modalità batch (Fig. 5.22).

Fig. 5.22 Recupero di pectina per UF in modalità di ricircolo continuo ($\circ$, $\times$, $\diamond$, $\square$, $\triangle$) o batch ($\blacksquare$, $\blacklozenge$, $\blacktriangle$, $+$, $\times$) a 50°C: $(Sh')/(Sc')^{0.333}$ in funzione di Re' . Stessi simboli come in Fig. 5.21. Le linee tratteggiate sono state calcolate tramite le Eq.s (5.30) e (5.31).

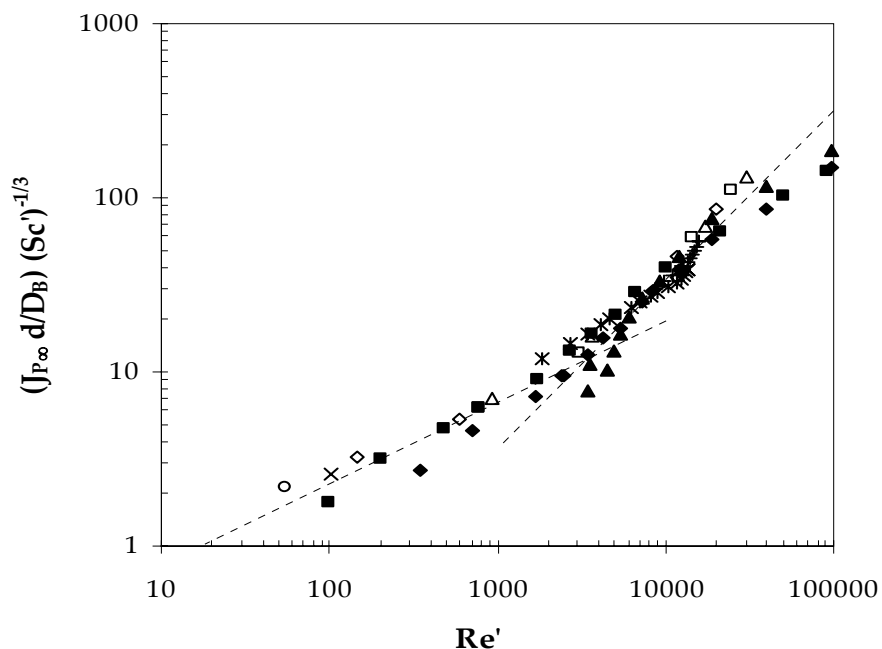
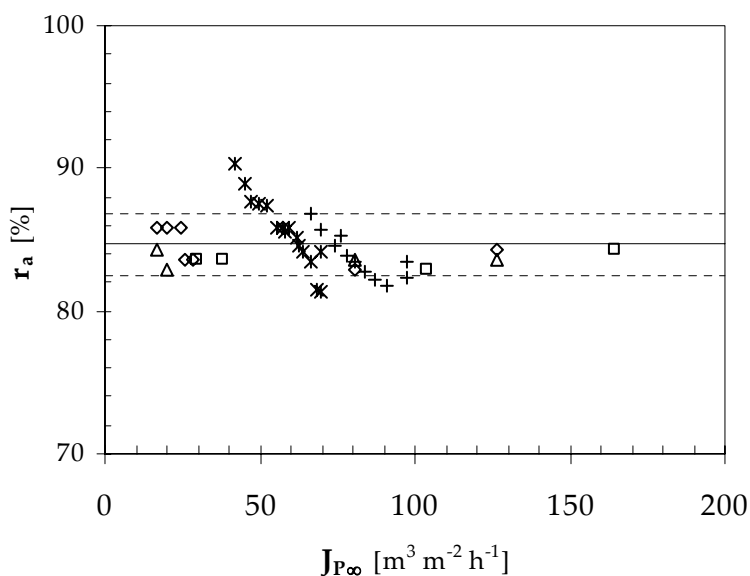


Fig. 5.22 Recupero di pectina per UF in modalità di ricircolo continuo ($\diamond$, $\square$, $\triangle$) o batch ($+$, $\times$) a 50°C: coefficiente di reiezione apparente (r_a) in funzione del flusso di permeazione limite ($J_{P\infty}$). La linea continua mostra il valore medio di r_a , mentre le linee tratteggiate si riferiscono alla deviazione standard.



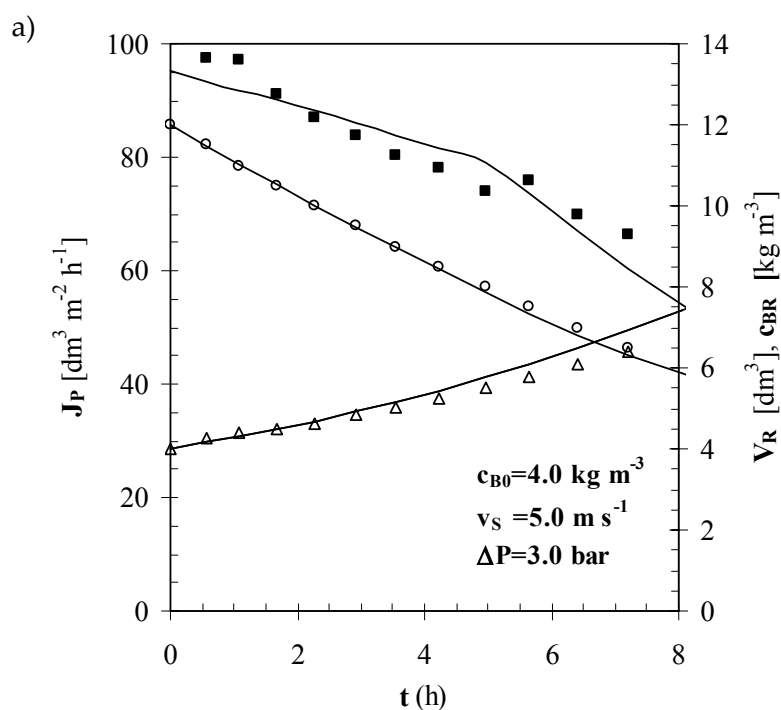
5.2.5 Test di validazione nell'impianto da laboratorio

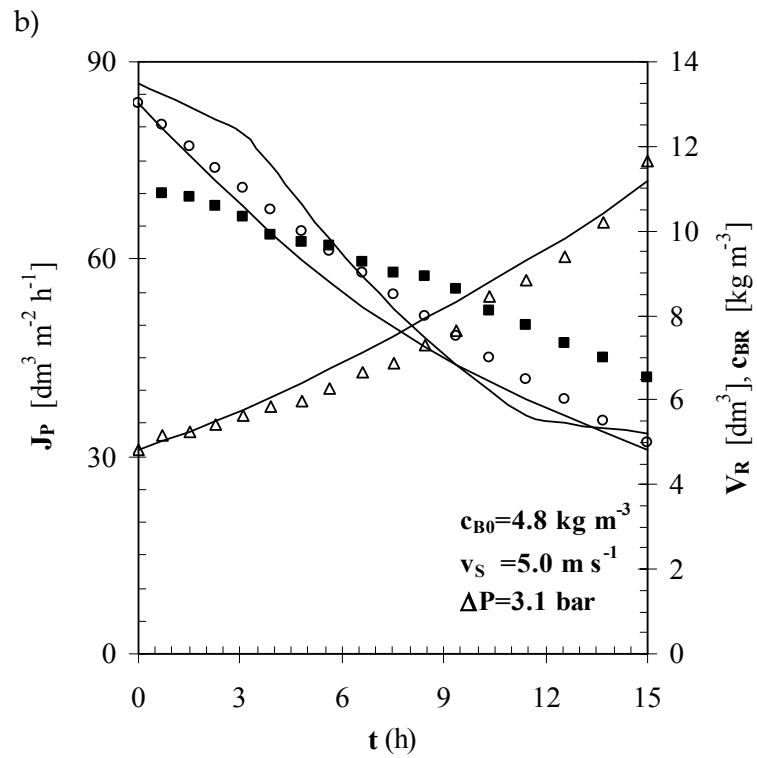
In Fig. 5.23 viene mostrato l'andamento temporale di due test indipendenti di validazione in modalità batch, mantenendo costanti v_s e T , e variando il ΔP e la concentrazione iniziale del soluto (c_{B0}).

Per la simulazione dei due test si è risolto numericamente il sistema di equazioni differenziali che esprimono il bilancio di materia del soluto e del volume del retentato [Eq.s (5.19)-(5.20)], con le condizioni iniziali espresse dall'Eq. (5.21). $J_{p\infty}$ ed r_a sono state espresse, rispettivamente, con le Eq.s (5.30)-(5.31) e l'Eq. (5.32).

L'uso combinato di queste equazioni permette una ragionevole ricostruzione dei valori sperimentali di J_P , c_{BR} e V_R , come dimostrano i valori calcolati in Fig. 5.23.

Fig. 5.23 Andamento temporale in due test indipendenti di recupero di pectina in modalità batch, condotte nelle medesime condizioni di v_s (5 m s^{-1}), T (50°C), ma diverse concentrazioni iniziali di soluto (c_{B0}) e differenze di pressione transmembrana (ΔP): flusso sperimentale di permeazione (J_P : ■), concentrazione di soluto nel bulk (c_{BR} : △) e volume del retentato (V_R : ○) in funzione del tempo (t). Le linee continue sono state calcolate come riportato nel testo.



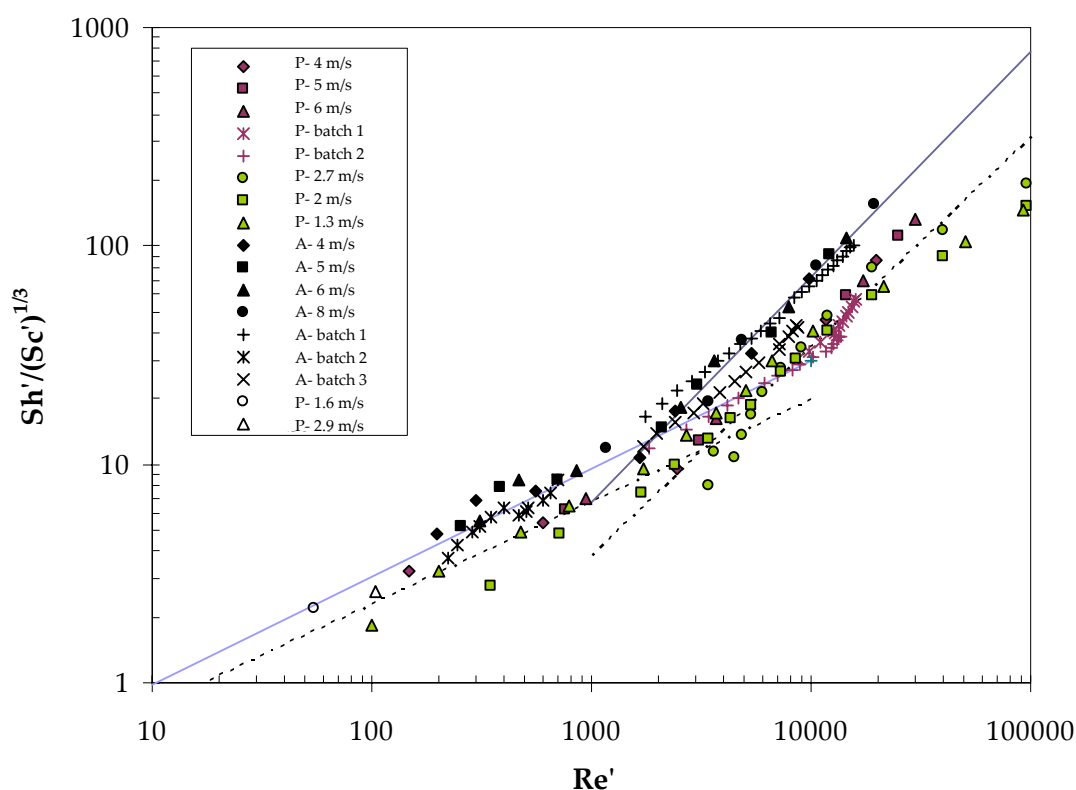


5.3 DISCUSSIONE DEI RISULTATI

5.3.1 Confronto fra le correlazioni empiriche del flusso limite di permeazione

In Fig. 5.24 viene mostrato il rapporto adimensionale $[Sh'/(Sc')^{1/3}]$ in funzione del numero di Reynolds modificato (Re'), ottenuti dalle prove di UF effettuate in modalità batch e di riciclo totale, per le soluzioni di pectina e di alginato di sodio.

Fig. 5.24 *Recupero di sodio alginato (A) e pectina (P) mediante UF in modalità di riciclo totale o batch a 50°C: $(Sh')/(Sc')^{0.333}$ in funzione di Re' , al variare della velocità superficiale. Le linee continue e tratteggiate sono state calcolate, rispettivamente, mediante l'Eq.s (5.16) e (5.17) per l'alginato e l'Eq.s (5.30) e (5.31) per la pectina.*



Si riportano di seguito le correlazioni empiriche fra i numeri modificati di Sherwood, Reynolds e Schmidt determinate per le soluzioni di pectina e di alginato di sodio, ricavate a partire dalla stima del coefficiente di diffusione 25°C di ciascun soluto tramite il metodo di *Polson* estrapolarlo a 50°C mediante l'equazione di *Stokes-Einstein* e mantenuto costante per tutto il processo di UF.

Alginato ($D_B=1.24 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)

$$Sh' = J_{P_\infty} d / D_B = \begin{cases} (0.30 \pm 0.08) (Re')^{0.49 \pm 0.05} (Sc')^{1/3} & (r^2=0.81) \text{ per } Re' < 2000 \quad (5.33) \\ (0.006 \pm 0.002) (Re')^{1.03 \pm 0.04} (Sc')^{1/3} & (r^2=0.98) \text{ per } Re' > 2000 \quad (5.34) \end{cases}$$

Pectina ($D_B=1.11 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)

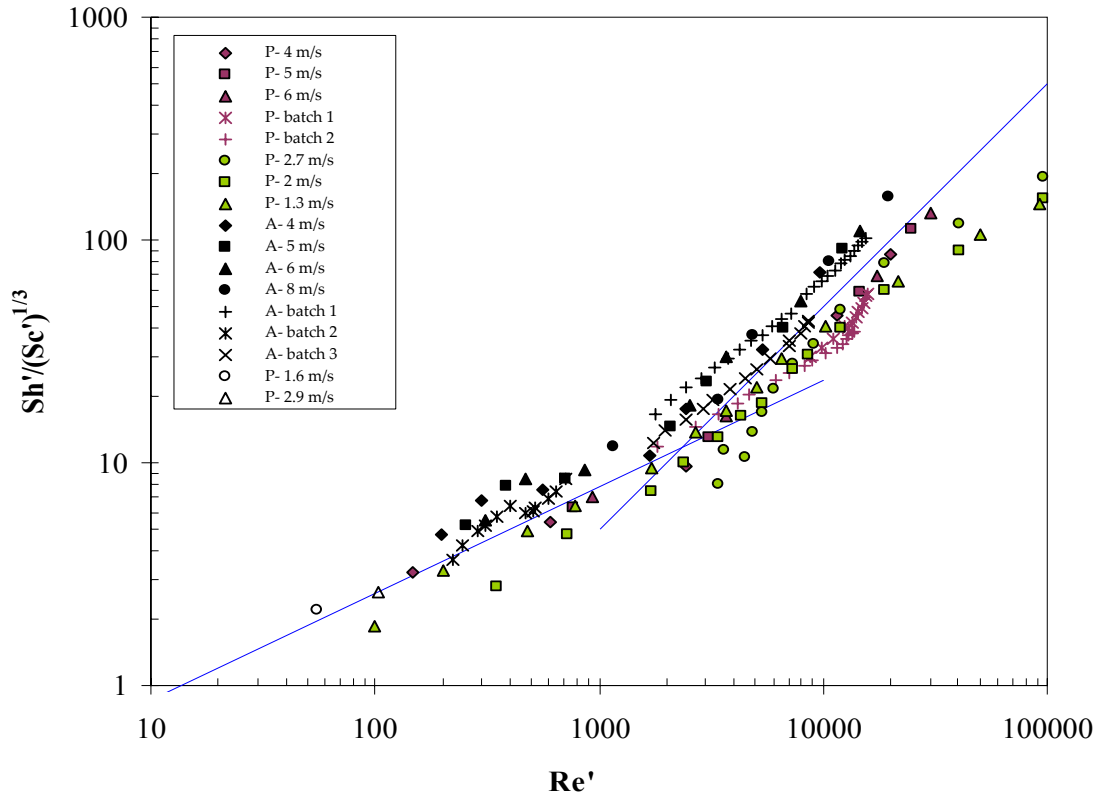
$$Sh' = J_{P_\infty} d / D_B = \begin{cases} (0.27 \pm 0.06) (Re')^{0.47 \pm 0.03} (Sc')^{1/3} & (r^2=0.93) \text{ per } Re' < 3160 \quad (5.35) \\ (0.005 \pm 0.002) (Re')^{0.96 \pm 0.05} (Sc')^{1/3} & (r^2=0.93) \text{ per } Re' > 3160 \quad (5.36) \end{cases}$$

Si può notare che, per entrambe le soluzioni esaminate, le differenze fra gli esponenti empirici del numero di Reynolds modificato (Re') in condizioni laminari e turbolente sono statisticamente irrilevanti ed in buon accordo con quelli delle relazioni rispettivamente di *Grober* e di *Harriott-Hamilton* (*van der Berg et al.*, 1989), che caratterizzano il moto laminare (0.5) and turbolento (0.91).

Per quanto concerne i coefficienti moltiplicativi di entrambe le correlazioni, anche le loro differenze debbono ritenersi statisticamente trascurabili.

Si può tuttavia rilevare che il metodo di *Polson* attribuisce al campione di pectina in esame (avente una massa molecolare di circa 108 kDa) una diffusività pari al 90% circa di quella attribuita al campione di alginato, la cui massa molecolare era dell'ordine di 70 kDa. Qualora la diffusività della pectina fosse stata inferiore di un 60% circa rispetto a quella sopra indicata, i numeri modificati Sc' ($\propto 1/D_B$) e Sh' ($\propto 1/D_B$) ed il rapporto $Sh'/(Sc')^{1/3}$ ($\propto D_B^{-2/3}$) sarebbero aumentati, il che avrebbe spostato verso l'alto i dati relativi alle prove di UF con soluzioni pectiche, portandoli a sovrapporsi a quelli delle prove di UF con soluzioni di alginato.

Fig. 5.25 Recupero di sodio alginato e pectina mediante UF in modalità di riciclo totale e batch a 50°C: $(Sh')/(Sc')^{0.333}$ in funzione di Re' . La linea continua è stata calcolata con la correlazione univoca [Eq.s (5.37)-(5.38)].



In prima approssimazione, si ritiene appropriato utilizzare come equazioni di progetto le seguenti:

$$Sh' = J_{P\infty} d/D_B = \begin{cases} 0.285 (Re')^{0.48} (Sc')^{1/3} & \text{per } Re' < 2380 \quad (5.37) \\ 0.005 (Re') (Sc')^{1/3} & \text{per } Re' > 2380 \quad (5.38) \end{cases}$$

dove la transizione fra regime laminare e turbolento si sposta verso $Re' = 2380$, come illustrato in Fig. 5.25.

5.3.2 Procedimento operativo per lo studio dei processi di UF

Alla luce dei risultati sperimentali conseguiti, lo sviluppo di un processo di UF può effettuarsi adottando il seguente procedimento operativo, che si articola in 7 fasi distinte:

- 1) Determinazione delle principali proprietà fisiche (densità, viscosità intrinseca, comportamento reologico) delle soluzioni da sottoporre al processo di UF.
- 2) Esecuzione del test idraulico per rilevare la resistenza intrinseca della membrana (R_m) in un impianto in scala di laboratorio.
- 3) Determinazione del flusso di permeazione (J_P) e del coefficiente di reiezione apparente (r_a) in funzione della differenza di pressione transmembrana (ΔP) al variare della concentrazione del soluto nell'alimentazione (c_B), della velocità superficiale nel modulo (v_s) e della temperatura (T) nella modalità di riciclo totale.
- 4) Risciacquo dell'impianto con acqua potabile ed esecuzione di un test idraulico per rilevare l'incremento della resistenza totale della membrana in modo da valutare l'entità dello sporco reversibile ed irreversibile della membrana e predisporre l'eventuale lavaggio chimico od enzimatico del modulo di UF.
- 5) Determinazione dei principali parametri di progetto (flusso limite di permeazione, $J_{P\infty}$, coefficiente di reiezione apparente, r_a) del processo di UF in esame e costruzione del diagramma $Sh'/(Sc')^{1/3}$ in funzione di Re' .
- 6) Esecuzione di una serie di test di validazione nella scala di impianto da laboratorio del processo di UF in modalità batch, assegnando ai parametri operativi ΔP , v_s e T i valori più appropriati alla luce degli esperimenti effettuati alla stadio 5).
- 7) *Scaling-up* del processo di UF in un impianto pilota munito di moduli di UF commerciali per validare il modello empirico di progetto.

5.3.3 Sporciamento del modulo a membrana

Per valutare lo sporciamento del modulo a membrana, occorre far riferimento al modello delle resistenze in serie, nell'ipotesi di ritenere trascurabile il contributo della pressione osmotica e di esprimere il termine di resistenza dello strato polarizzato come $R_p = \Phi \Delta P$. In tal caso, il flusso di permeazione del solvente J_p si esprime:

$$J_p = \frac{\Delta P}{\eta_p (R_m + R_f + \Phi \Delta P)} \quad (5.39)$$

dove R_m indica la resistenza intrinseca della membrana e R_f la resistenza dovuta al fouling, mentre η_p la viscosità del permeato e Φ il cosiddetto *indice di resistenza* (Masciola et al., 2001).

Ne consegue che per $\Delta P \rightarrow \infty$, J_p tende al flusso limite $J_{p\infty}$, pari a

$$J_{p\infty} = \frac{1}{\eta_p \Phi} \quad (5.40)$$

Per individuare l'indice Φ del film di polarizzazione, si è operata la seguente trasformazione:

$$Y = \frac{\Delta P}{\eta J_p} - R_m = R_f + \Phi \Delta P \quad (5.41)$$

Si riportano in Fig. 5.26 i valori della resistenza intrinseca della membrana rilevati in numerosi test idraulici, che oscillano intorno ad $R_m = (0.24 \pm 0.04) \times 10^{13} \text{ m}^{-1}$.

Si riporta in Fig. 5.27 l'effetto di ΔP sul parametro Y , da cui si evince che, in ogni gruppo di esperimenti effettuati con soluzioni di sodio alginato a $c_B = \text{cost}$ al variare di v_s , la resistenza R_f può essere approssimativamente ritenuta nulla.

Fig. 5.26 Dispersione dei valori misurati della resistenza intrinseca della membrana (R_m) in numerosi test idraulici con indicazione del valore medio (linea continua) e della banda di deviazione standard (linee tratteggiate).

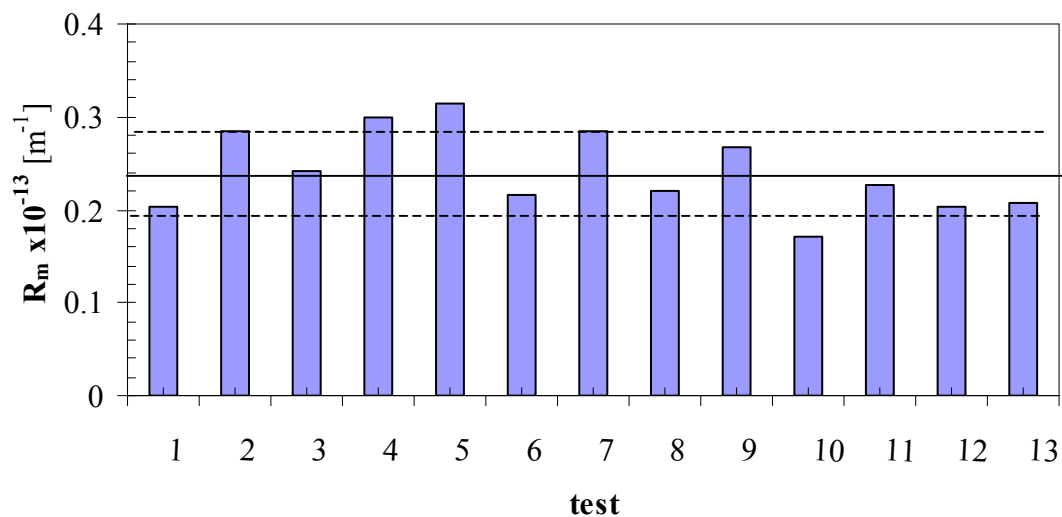
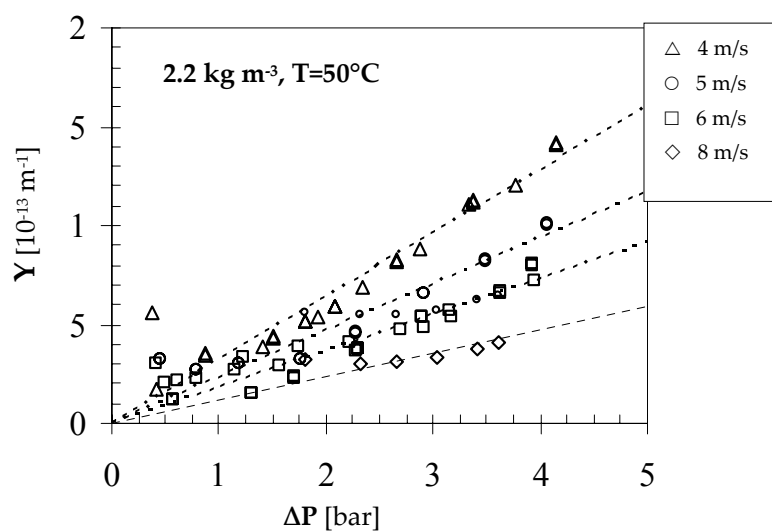
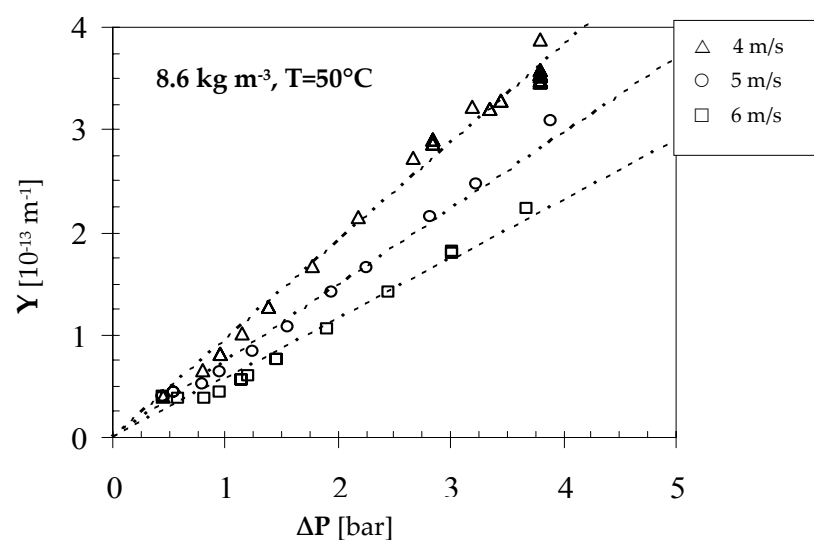
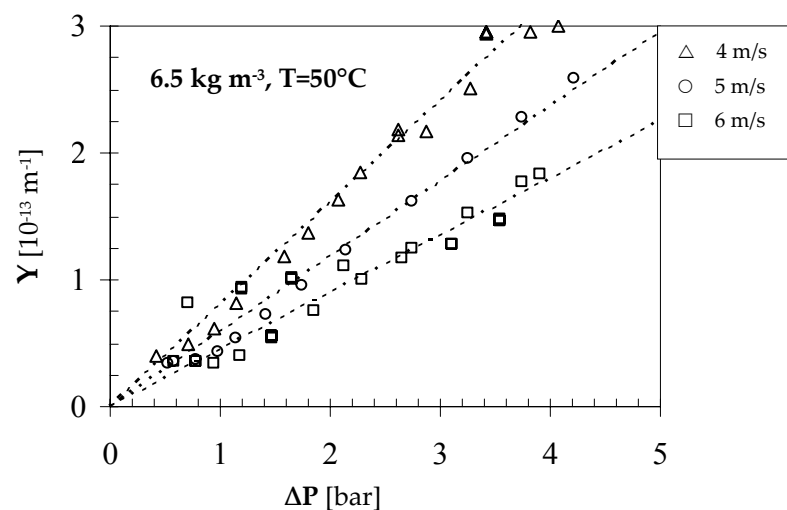
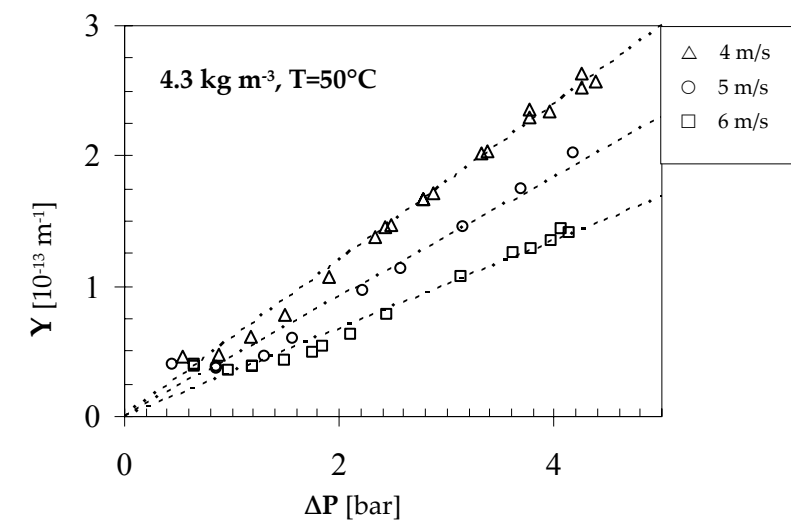
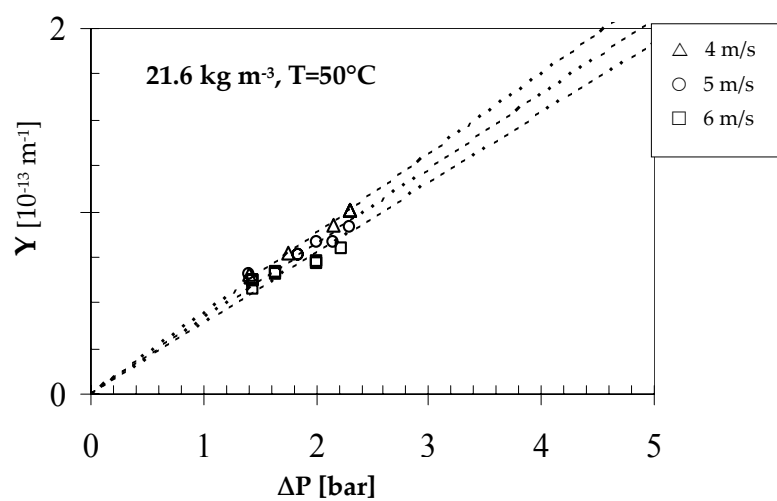
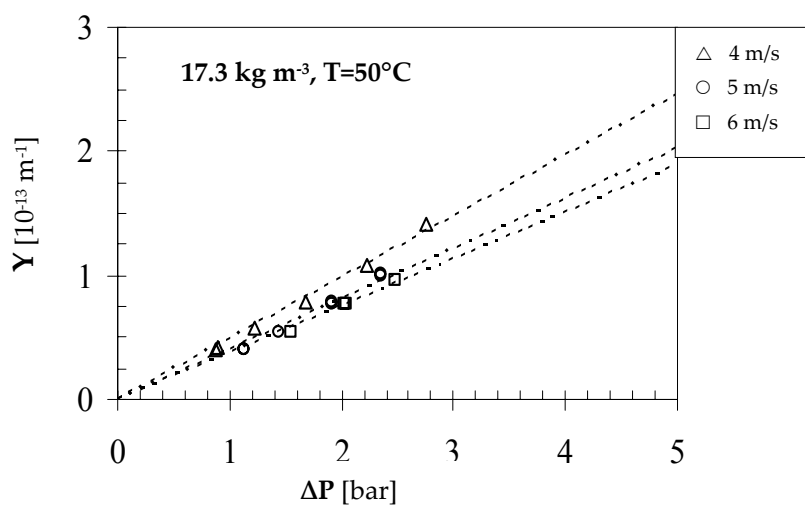
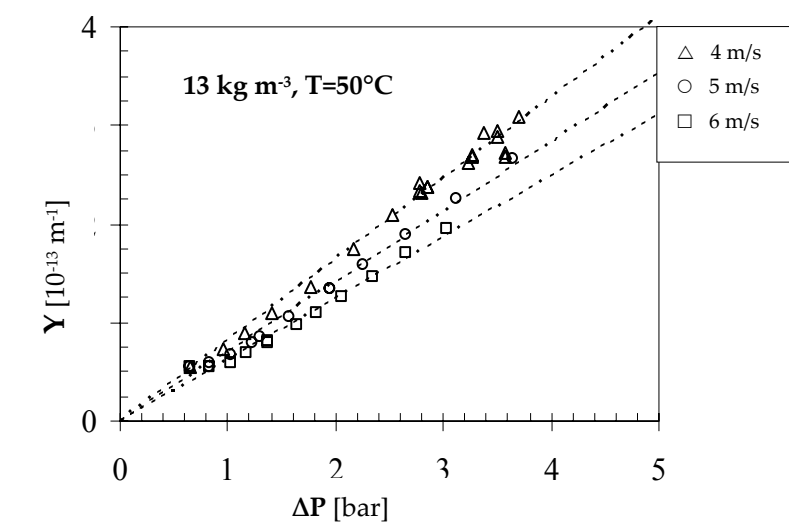


Fig. 5.27 Effetto della differenza di pressione transmembrana (ΔP) sul parametro Y al variare della concentrazione di sodio alginato fra 2.2 e 21.6 $kg\ m^{-3}$ e della velocità superficiale (v_s).

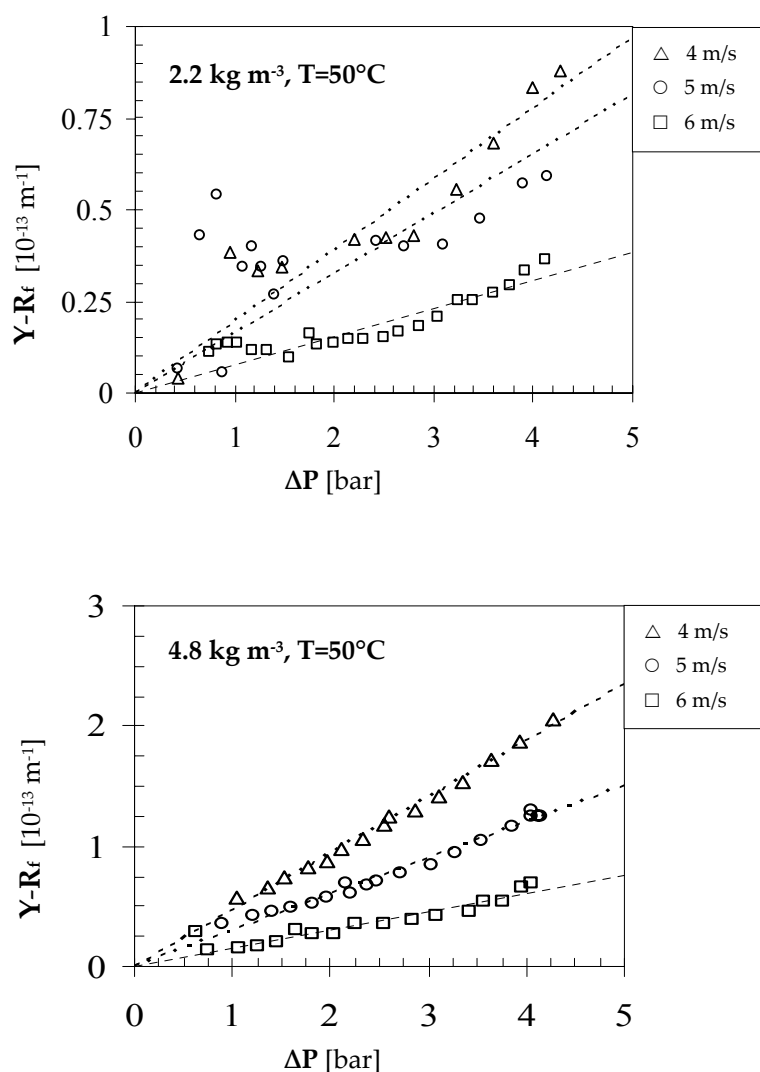


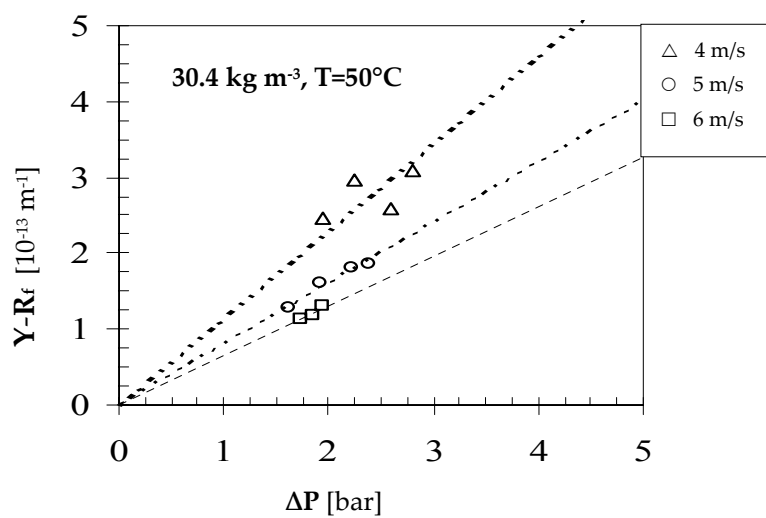
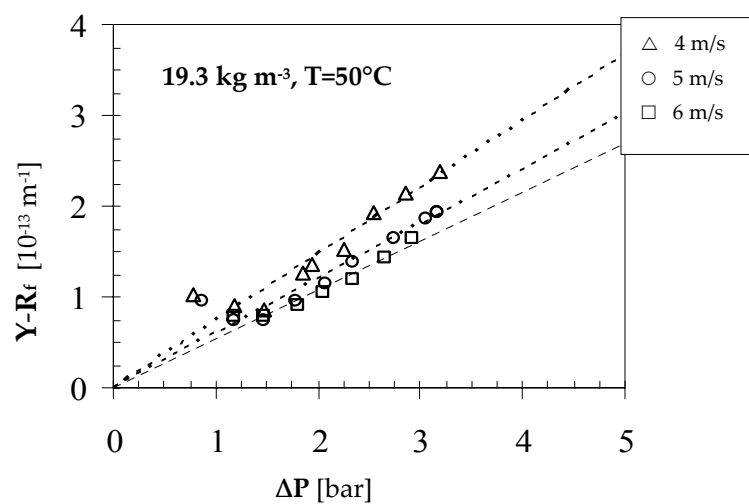
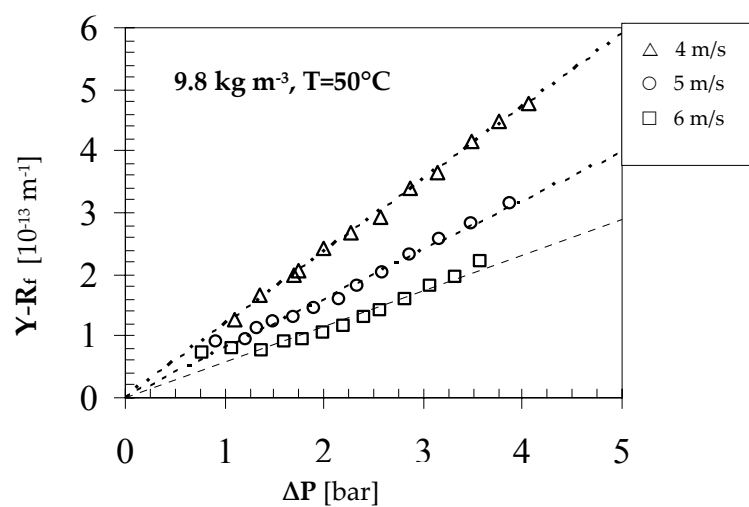




Si riporta in Fig. 5.28 l'effetto di ΔP sul parametro ($Y-R_f$) per gli esperimenti effettuati con la soluzioni di pectina. Si evince che nelle prove $c_B = \text{cost}$ al variare di v_s , la resistenza R_f può essere diversa da zero.

Fig. 5.28 Effetto della differenza di pressione transmembrana (ΔP) sul parametro $Y-R_f$ al variare della concentrazione di pectina fra 2.2 e 30.4 kg m^{-3} e della velocità superficiale (v_s).





Tab. 5.4 Valori medi (mean) e deviazioni standard (sd) dell'indice di resistenza Φ e del corrispondente coefficiente di determinazione (r^2) al variare della concentrazione di sodio alginato nel retentato (c_{BR}) e nel permeato (c_{BP}) e della velocità superficiale nel modulo tubolare di UF (v_s).

CB [kg m ⁻³]	CP [kg m ⁻³]	VS [m/s]	Φ [m ⁻¹ bar ⁻¹]		r^2
			mean	sd	
2.16	0.13	4.00	0.321	0.010	0.982
2.16	0.13	5.00	0.234	0.010	0.974
2.16	0.13	6.00	0.183	0.006	0.973
2.16	0.13	8.0	0.119	0.007	0.981
4.3	0.3	4.0	0.600	0.005	0.999
4.3	0.3	5.0	0.460	0.013	0.993
4.3	0.3	6.0	0.337	0.008	0.992
6.5	0.4	4.0	0.802	0.011	0.996
6.5	0.4	5.0	0.590	0.011	0.996
6.5	0.4	6.0	0.450	0.015	0.970
8.6	0.6	4.0	0.954	0.007	0.998
8.6	0.6	5.0	0.740	0.019	0.990
8.6	0.6	6.0	0.578	0.013	0.994
13.0	1.1	4.0	0.819	0.008	0.998
13.0	1.1	5.0	0.706	0.008	0.999
13.0	1.1	6.0	0.622	0.010	0.997
17.3	1.6	4.0	0.493	0.009	0.998
17.3	1.6	5.0	0.406	0.010	0.997
17.3	1.6	6.0	0.377	0.008	0.999
21.6	2.4	4.0	0.437	0.006	0.999
21.6	2.4	5.0	0.409	0.010	0.997
21.6	2.4	6.0	0.383	0.010	0.995

Tab. 5.5 Valori medi (mean) e deviazioni standard (sd) dell'indice di resistenza Φ e del corrispondente coefficiente di determinazione (r^2) e della resistenza dovuta al fouling (R_f) al variare della concentrazione di pectina nel retentato (C_{BR}) e nel permeato (C_{BP}) e della velocità superficiale nel modulo tubolare di UF (v_s).

CB	CP	VS	R _f ×10 ⁻¹³	Φ		r ²
				[m ⁻¹ bar ⁻¹]		
kg m ⁻³	g/l	m/s	m ⁻¹	mean	sd	
2.21	0.35	6	0.802	0.077	0.003	0.968
2.21	0.35	5	0.798	0.163	0.019	0.832
2.21	0.35	4	0.824	0.194	0.010	0.974
4.8	0.8	6.0	0.597	0.151	0.006	0.977
4.8	0.8	5.0	0.315	0.299	0.003	0.998
4.8	0.8	4.0	0.118	0.469	0.004	0.999
9.8	1.6	6.0	0.254	0.575	0.014	0.993
9.8	1.6	5.0	0.193	0.796	0.008	0.999
9.8	1.6	4.0	0.029	1.179	0.005	1.000
19.3	3.2	6.0	0.264	0.537	0.015	0.995
19.3	3.2	5.0	0.393	0.600	0.022	0.988
19.3	3.2	4.0	0.278	0.732	0.029	0.987
30.4	4.3	4.0	0.000	0.653	0.007	1.000
30.4	4.3	2.9	0.076	0.801	0.012	0.999
30.4	4.3	1.6	0.000	1.142	0.074	0.988

Nel caso delle soluzioni di alginato sodio sottoposte ad UF, la correlazione del parametro ($Y \times 10^{-13}$) in funzione di ΔP con il metodo dei minimi quadrati ha permesso di rilevare che la resistenza dovuta al fouling (R_f) era praticamente nulla in tutti i casi esaminati, mentre l'indice di resistenza Φ tendeva ad aumentare al diminuire di v_s (Tab. 5.4).

Nel caso delle soluzioni di pectina, si riscontra un analogo comportamento dell'indice Φ con v_s (Tab. 5.5), mentre il contributo della resistenza R_f non è in genere trascurabile, anzi il suo contributo cresce al diminuire della concentrazione del soluto e all'aumentare di v_s (Tab. 5.5).

Questi risultati dimostrerebbero che nel caso delle soluzioni di sodio alginato il flusso di permeazione sarebbe del tutto reversibile, mentre nel caso delle soluzioni pectiche lo sarebbe solo in parte, come peraltro rilevato da *Pritchard et al.* (1995), che confrontarono la risposta del modulo tubolare sottoposto in sequenza a soluzioni di pectina e di xantano. Molto

probabilmente, le molecole di pectina, trascinate dal flusso del solvente, interagiscono con il materiale della membrana, dando origine non ad un film di polarizzazione, che è per definizione reversibile, in quanto dipende dal gradiente di concentrazione fra la massa della soluzione (*bulk*) e la parete della membrana, ma ad un vero e proprio strato gelificato (*gel layer*) aderente alla parete della membrana stessa.

Lo sporcamento delle membrane di UF viene in genere attribuito all'adsorbimento del soluto (proteine o polisaccaridi) sulla superficie esterna o nei pori interni della membrana, all'ostruzione dei pori a causa dei soluti ritenuti od alla formazione di un deposito di soluti precipitati sulla superficie e all'interno della membrana stessa. Questo deposito è in maniera prevalente provocato dal fenomeno della polarizzazione che porta ad un incremento della concentrazione del soluto nello strato laminare aderente alla parete della membrana.

Per evidenziare la eventuale formazione di uno strato più o meno consistente, si è studiato il flusso di permeazione di diverse soluzioni pectiche a $C_B = \text{cost}$ operando secondo la seguente modalità:

- a) si regolava v_s al valore massimo (6 m s^{-1});
- b) si aumentava la differenza di pressione transmembrana (ΔP) da un valore minimo ad un valore massimo, per evitare il consolidamento immediato dell'eventuale strato gelificato sulla parete della membrana;
- c) si riduceva ΔP al valore minimo e si riduceva v_s a 5 m s^{-1} ;
- d) si ripeteva il punto b);
- e) si riduceva ΔP al valore minimo e si riduceva v_s a 4 m s^{-1} ;
- f) si svuotava l'impianto di UF da laboratorio e si risciacquava l'impianto con acqua demineralizzata per rimuovere il fouling;
- g) si riempiva l'impianto di UF con acqua demineralizzata e si effettuava un test idraulico per misurare la resistenza della membrana.

Se la resistenza misurata risultava dello stesso ordine di grandezza della resistenza intrinseca della membrana (R_m), lo sporcamento della membrana era ritenuto *reversibile*, in quanto eliminabile completamente per semplice risciacquo con acqua. Altrimenti, si rilevava un *fouling irreversibile*, che richiedeva l'adozione di azioni (lavaggi acidi, alcalini e/o enzimatici) più drastiche.

Si riportano in Tab. 5.6 i risultati degli esperimenti così condotti. Si nota che, operando a $c_B=2.2 \text{ kgm}^{-3}$ e $v_s=6 \text{ m/s}$ ed aumentando ΔP da 0.8 a 4.1 bar, il flusso di permeazione aumentava da 35 a $159 \text{ dm}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Tenendo conto della viscosità del corrispondente permeato, si stimava che la resistenza totale del modulo di UF (R_T) aumentava da 1.16 a $1.41 \times 10^{13} \text{ m}^{-1}$, di cui la quota $0.2 \times 10^{13} \text{ m}^{-1}$ era relativa ad R_m , la quota $0.8 \times 10^{13} \text{ m}^{-1}$ (Tab. 5.5) era dovuta al fouling (R_f) ed il residuo $0.41 \times 10^{13} \text{ m}^{-1}$ alla resistenza dello strato di polarizzazione (R_p). Proseguendo i test di permeazione a $v_s=5 \text{ m/s}$ e riducendo ΔP a 0.4 bar, R_T si riduceva da 1.41 a $1.11 \times 10^{13} \text{ m}^{-1}$, mentre R_f rimaneva praticamente costante ($0.8 \times 10^{13} \text{ m}^{-1}$). Riducendo v_s a 4 m/s e ΔP a 0.4 bar, R_T si riduceva da 1.63 allo stesso valore di $1.11 \times 10^{13} \text{ m}^{-1}$, come pure rimaneva praticamente costante R_f ($0.82 \times 10^{13} \text{ m}^{-1}$). Tuttavia, il risciacquo del modulo e dell'impianto di UF con acqua non era sufficiente a rimuovere lo sporco superficiale ed interno della membrana, in quanto la resistenza residua della membrana (R_m')_{irrev} risultava pari a $1.77 \times 10^{13} \text{ m}^{-1}$ ed era inferiore di solo $0.18 \times 10^{13} \text{ m}^{-1}$ alla R_T del modulo alla fine delle prove di UF ($R_T=1.94 \times 10^{13} \text{ m}^{-1}$).

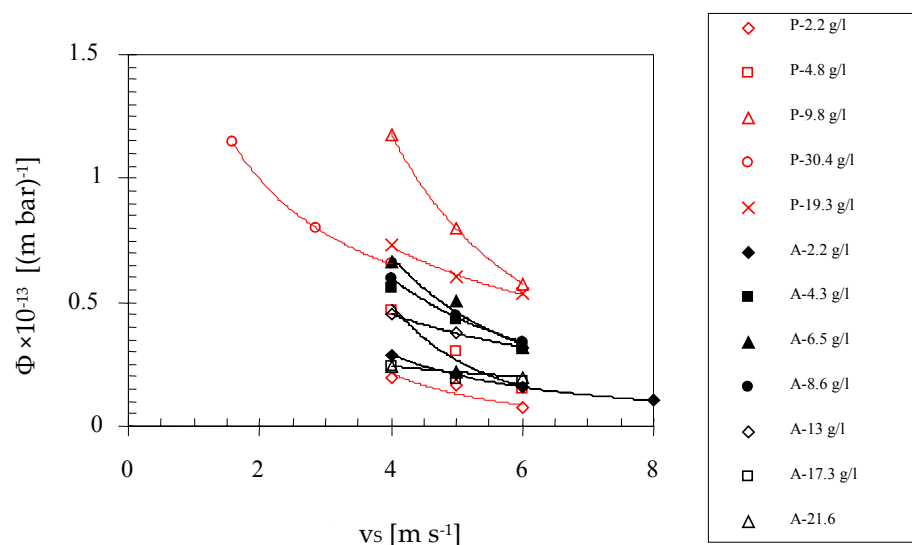
All'aumentare della concentrazione del soluto, la correlazione dei dati (J_P - ΔP) permetteva di individuare una resistenza R_f progressivamente decrescente, mentre il contributo di R_p aumentava. Inoltre, la resistenza residua della membrana (R_m')_{irrev} risultava praticamente costante e pari a $(2.0 \pm 0.4) \times 10^{13} \text{ m}^{-1}$, mentre con il proseguire degli esperimenti il lavaggio chimico riportato nel § 4.4.4 non risultava più particolarmente efficiente, in quanto la resistenza della membrana aumentava da (0.24 ± 0.04) a $(0.40 \pm 0.03) \times 10^{13} \text{ m}^{-1}$, il che rendeva necessario il controlavaggio acido ed alcalino precedentemente descritto (Moresi *et al.*, 2006).

Diagrammando il termine Φ in funzione della velocità superficiale (v_s) nel modulo tubolare (Fig. 5.29), si nota che, per qualsiasi valore di c_B , Φ tende a decrescere con v_s , anche se appare esistere una concentrazione critica del soluto nel retentato (c_{BR}^*) oltre la quale questo andamento non è più confermato. Ciò trova conferma nelle osservazioni di Pritchard *et al.* (1995) relativamente alle sospensioni acquose molto viscosi di pectina o xantano in concomitanza del passaggio delle condizioni di flusso nel modulo tubolare da turbolenti a laminari.

Tab. 5.6 Effetto delle condizioni operative nelle prove di UF in continuo per la pectina (concentrazione del soluto, c_B ; velocità superficiale, v_s ; differenza di pressione transmembrana, ΔP) sul flusso di permeazione (J_P), sulla resistenza totale (R_T), della membrana (R_m) e del contributo del fouling (R_f) durante il processo di UF e sulla resistenza residua della membrana (R_m')_{irrev} dopo il risciacquo dell'impianto con acqua e stima del contributo reversibile (R_m')_{rev}.

Data	c _B	v _s	ΔP		J _P		R _T		R _m	R _f	(R _m ') _{irrev}	(R _m ') _{rev}
	[kg m ⁻³]	[m/s]	[bar]		[dm ³ m ⁻² h ⁻¹]		10 ¹³ m ⁻¹		10 ¹³ m ⁻¹	10 ¹³ m ⁻¹	10 ¹³ m ⁻¹	10 ¹³ m ⁻¹
			min	max	min	max	min	max				
11.10.07	2.2	6.0	0.8	4.1	35.3	159.3	1.16	1.41	0.20	0.80		
	2.2	5.0	0.4	4.2	20.9	138.4	1.11	1.63		0.80		
	2.2	4.0	0.4	4.3	20.9	119.7	1.11	1.94		0.82	1.77	0.18
16.10.07	4.8	6.0	0.6	4.1	25.4	122.4	1.13	1.52	0.21	0.60		
	4.8	5.0	0.9	4.2	45.5	105.7	0.91	1.81		0.31		
	4.8	4.0	1.1	4.3	51.6	81.3	0.94	2.42		0.12	1.92	0.50
17.10.07	9.8	6.0	0.8	3.6	22.4	47.5	1.23	2.68	0.41	0.25		
	9.8	5.0	0.9	3.9	24.7	38.7	1.33	3.57		0.19		
	9.8	4.0	1.1	4.1	25.4	28.7	1.54	5.02		0.03	1.55	3.47
30.10.07	19.3	6.0	1.2	2.9	21.9	32.8	1.29	2.14	0.37	0.26		
	19.3	5.0	0.9	3.2	13.2	29.6	1.60	2.57		0.39		
	19.3	4.0	0.8	3.2	12.1	26.4	1.53	2.90		0.28	2.46	0.44
13.11.07	30.4	4.0	1.7	2.0	24.2	24.2	1.36	1.54	0.43	0.00		
	30.4	2.9	1.6	2.4	19.5	20.9	1.59	2.17		0.08		
	30.4	1.6	2.0	2.8	13.8	16.1	2.71	3.32		0.00	2.18	1.14

Fig. 5.29 Effetto della velocità superficiale (v_s) sull'indice di resistenza dello strato polarizzato (Φ) al variare della concentrazione di alginato di sodio e pectina.



5.3.4 Modello adimensionale dell'indice del film di polarizzazione

Per esplicitare la relazione funzionale che caratterizza l'indice Φ , si possono prendere in considerazioni le variabili che influenzano il coefficiente di trasferimento di materia nel retentato, quali densità (ρ_R) e viscosità effettiva (η_{Re}), velocità superficiale (v_s), diffusività del soluto (D_B) e diametro del modulo tubolare (d), ed applicare il teorema dell'analisi dimensionale sviluppato da Buckingham (*Kern*, 1950):

$$\Phi = \varphi(d, \rho_R, \eta_{Re}, D_B, v_s) = a d^b (\rho_R)^c (\eta_{Re})^d (D_B)^e (v_s)^f \quad (5.42)$$

Sostituendo nell'Eq. (5.42) le unità di misura di ciascuna variabile esaminata, si ricava:

$$(s^2 kg^{-1}) = a (m)^b (kg m^{-3})^c (kg m^{-1} s^{-1})^d (m^2 s^{-1})^e (m s^{-1})^f \quad (5.43)$$

Imponendo la consistenza delle unità di misura a I e II membro dell'Eq. (5.43), si ottengono 3 equazioni e 5 parametri indipendenti:

$$kg \equiv -1 = c + d \quad (5.44)$$

$$m \equiv 0 = b - 3c - d + 2e + f \quad (5.45)$$

$$s \equiv 2 = -d - e - f \quad (5.46)$$

Risolvendo il sistema in funzione di f ed e , si ricava:

$$d = -(2 + e + f) \quad (5.47)$$

$$c = 1 + e + f \quad (5.48)$$

$$b = 1 + f \quad (5.49)$$

Sostituendo le Eq.s (5.47)-(5.49) nell'Eq. (5.42), si ha:

$$\Phi = a d^{1+f} (\rho_R)^{1+e+f} (\eta_{Re})^{-2-e-f} (D_B)^e (v_s)^f \quad (5.50)$$

$$\Phi' = \frac{\Phi \eta_{Re}^2}{d \rho_R} = a \left(\frac{\rho_R D_B}{\eta_{Re}} \right)^e \left(\frac{d \rho_R v_s}{\eta_{Re}} \right)^f \quad (5.51)$$

Introducendo i numeri adimensionali modificati di Reynolds (Re') e di Schmidt (Sc') e l'indice di resistenza adimensionale Φ' , si ottiene:

$$\Phi' = a (Re')^f (Sc')^{-e} \quad (5.52)$$

In Fig. 5.30 viene messa in evidenza l'effetto del numero di Reynolds modificato (Re') sull'indice adimensionale di resistenza dello strato polarizzato $(\Phi')/(Sc')^{1/3}$ per le prove di UF eseguite con soluzioni di sodio alginato e di pectina.

Utilizzando il metodo dei minimi quadrati, si sono potute individuare le seguenti correlazioni empiriche:

$$\Phi'/(Sc')^{1/3} = \begin{cases} \exp(14.0 \pm 0.4) (Re')^{-1.37 \pm 0.06} & (r^2=0.96) & \text{per } Re' < 3600 & (5.53) \\ \exp(22.6 \pm 0.9) (Re')^{-2.4 \pm 0.1} & (r^2=0.98) & \text{per } Re' > 3600 & (5.54) \end{cases}$$

che permettono di ricostruire i valori calcolati e sperimentali di Φ' con un errore percentuale medio del 22.8%.

Si riporta in Fig. 5.31 un confronto fra i valori sperimentali del flusso di permeazione limite ($J_{P\infty}$) e quelli calcolati tramite le Eq.s (5.40) e (5.53) o (5.54), da cui si evidenzia una buona ricostruzione solo per flussi di permeazione inferiori a $150 \text{ dm}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$.

Fig. 5.30 Effetto del numero di Reynolds modificato (Re') sul rapporto $(\Phi')/(Sc')^{1/3}$ per le prove di UF eseguite con soluzioni di sodio alginato (simboli neri) e di pectina (simboli rossi). Le linee tratteggiate sono state calcolate tramite le Eq.s (5.53) e (5.54).

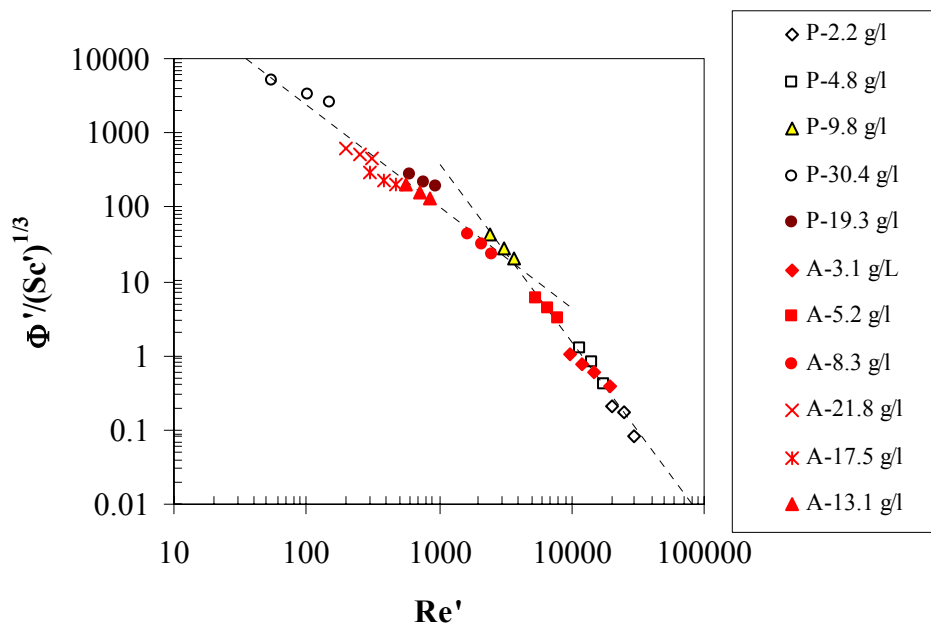
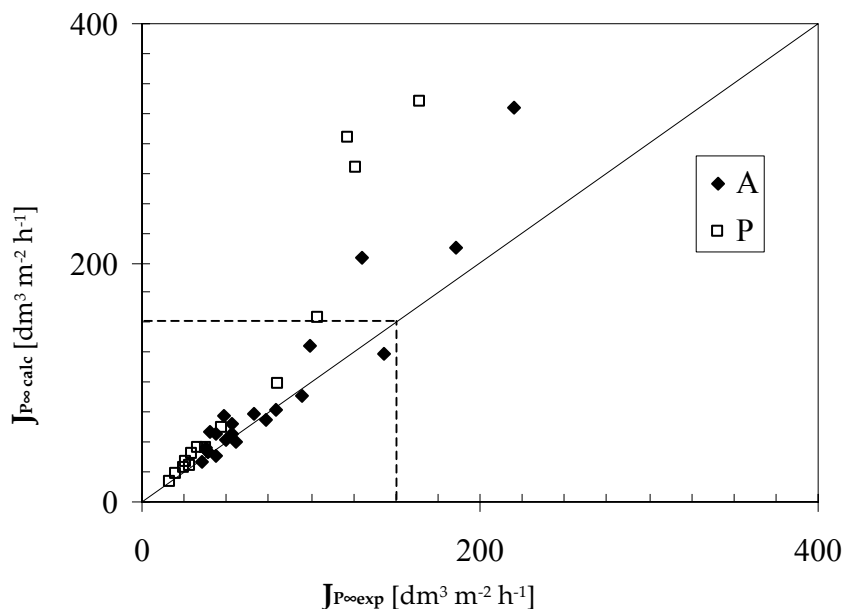


Fig. 5.31 Confronto fra valori sperimentali del flusso limite di permeazione ($J_{P_{\infty exp}}$) e quelli calcolati ($J_{P_{\infty calc}}$) utilizzando le correlazioni dell'indice adimensionale di resistenza Eq.s (5.53) e (5.54).



Si può pertanto concludere che l'impiego del modello empirico qui sviluppato a partire dal modello generalizzato di Darcy è in grado di predire la risposta del modulo tubolare ceramico di UF al variare della differenza di pressione transmembrana (ΔP), della velocità superficiale (v_s) e della concentrazione di soluto (c_{BR}) e delle condizioni di flusso laminari o turbolente.

Si è quindi potuto stabilire una corrispondenza biunivoca fra l'impiego dei due modelli adimensionali qui sviluppati, che si richiamano al modello delle resistenze in serie o a quello della teoria del film, che sono quelli maggiormente utilizzati in letteratura per progettare od ottimizzare unità di UF (Cheryan, 1998).

- CONCLUSIONI -

Questa tesi di dottorato ha riguardato l'identificazione di un appropriato modello matematico del processo di recupero per ultrafiltrazione (UF) di due biopolimeri di interesse alimentare (alginato di sodio e pectina) da soluzioni acquose molto viscosi in un impianto da banco, appositamente allestito e provvisto di un modulo tubolare ceramico. Difatti, l'incompleta comprensione del meccanismo di mass-transfer nel processo di UF, dei fenomeni di polarizzazione, di formazione di un gel-layer, di fouling reversibile e irreversibile, nonché la scarsa disponibilità di progettuali adeguate, rendono necessarie sperimentazioni piuttosto onerose nella scala di impianto sia da laboratorio che pilota per definire la risposta di un modulo a membrana in uno specifico settore applicativo.

L'identificazione di una procedura sperimentale generalizzata, supportata da un modello adeguato per la ricostruzione della risposta del modulo (flusso di permeazione e coefficiente di reiezione), che tenga conto delle variabili operative principali e delle proprietà chimico-fisiche delle soluzioni trattate, permetterà di valutare l'entità dei fenomeni controllanti il mass-transfer e di pervenire ad procedimento razionale per progettare e/o ottimizzare unità di UF.

Dopo aver caratterizzato le principali proprietà fisiche dei soluti in esame (densità, viscosità intrinseca e comportamento reologico) in funzione della concentrazione di soluto, si sono stimati i pesi molecolari medi ed infine il coefficiente di diffusione mediante la correlazione di *Polson* e l'equazione di *Stokes-Einstein*.

Si è quindi assemblato un impianto da banco equipaggiato con un modulo tubolare ceramico di UF, trasduttori digitali di pressione e di flusso, oltre che con i classici flussimetri a galleggiante, ed un variatore di frequenza per svincolare la pompa centrifuga dalla caratteristica di costruzione, ossia per poter operare a velocità superficiali (v_s) costanti a prefissate differenze di pressione transmembrana (ΔP).

La sperimentazione del processo di UF, condotta inizialmente su soluzioni modello di alginato di Na, ha permesso di identificare una procedura sperimentale generalizzata, che include anche le modalità di ripristino della permeabilità idraulica della membrana.

Operando in modalità di ricircolo totale, si sono individuate le curve del flusso di permeazione (J_P), in funzione di ΔP a parità di v_s e di concentrazione del soluto (c_B), tenendo conto dei fenomeni di isteresi tipici dei processi di UF.

Dall'esame delle curve di flusso, sono stati stimati i valori medi e le corrispondenti deviazione standard dei flussi di permeazione limiti ($J_{P\infty}$), che diagrammati in funzione del $\log(c_B r_a)$ hanno permesso di individuare due regioni distinte associate al regime di moto turbolento o laminare. Questo comportamento è stato riscontrato anche nel caso di soluzioni pectiche.

In sintesi, è stato possibile correlare $J_{P\infty}$ ai numeri modificati di Reynolds (Re') e Schmidt (Sc') tramite un numero di Sherwood modificato (Sh'). Pur con plausibili differenze, dovute all'incertezza nella stima del coefficiente di diffusione dei soluti in esame, è stato possibile compendiare le distinte regressioni nelle seguenti equazioni di progetto:

$$Sh' = J_{P\infty} d / D_B = \begin{cases} 0.285 (Re')^{0.48} (Sc')^{1/3} & \text{per } Re' < 2380 \\ 0.005 (Re') (Sc')^{1/3} & \text{per } Re' > 2380 \end{cases}$$

dove la transizione fra regime laminare e turbolento è associata ad un valore critico del numero di Reynolds modificato dell'ordine di 2380 e dove gli esponenti empirici di Re' in condizioni laminari e turbolente sono in buon accordo con quelli, rispettivamente, delle relazioni di *Grober* (0.5) e di *Harriott-Hamilton* (0.91) (*van der Berg et al.*, 1989).

Queste regressioni hanno permesso di ricostruire anche i dati osservati da *Pritchard et al.* (1995) in un modulo tubolare organico (PES) e quelli ottenuti in un impianto pilota con un modulo tubolare ceramico commerciale (*Moresi et al.*, 2006).

Infine, si è valutato quantitativamente il contributo del fenomeno di polarizzazione e del fouling nel processo di UF, ricorrendo al modello delle resistenze in serie, ritenendo trascurabile il contributo della pressione osmotica ed esprimendo il termine di resistenza dello strato polarizzato come prodotto tra ΔP ed un coefficiente Φ , noto come *indice della resistenza del film di polarizzazione*.

Premesso che la resistenza della membrana, rilevata in numerosi test idraulici, era praticamente costante [$R_m = (0.24 \pm 0.04) \times 10^{13} \text{ m}^{-1}$], si è notato che

nel caso delle soluzioni di alginato sodio la resistenza dovuta al fouling (R_f) era praticamente nulla, mentre nel caso delle soluzioni di pectina R_f non era in genere trascurabile, ma cresceva al diminuire della concentrazione del soluto e all'aumentare di v_s .

Questi risultati dimostrerebbero che il flusso di permeazione sarebbe del tutto reversibile nel caso delle soluzioni di sodio alginato, mentre lo sarebbe solo in parte nel caso delle soluzioni pectiche, come peraltro rilevato da *Pritchard et al.* (1995).

Correlando l'indice di resistenza del film adimensionale, $\Phi' = (\Phi \eta_{Re}^2 / d \rho_R)$ ad Re' e Sc' , si è riscontrata una netta variazione nel comportamento del modulo tubolare di UF al passaggio da condizioni di moto laminare a turbolento:

$$\Phi' / (Sc')^{1/3} = \begin{cases} \exp(14.0 \pm 0.4) (Re')^{-1.37 \pm 0.06} & (r^2=0.96) & \text{per } Re' < 3600 \\ \exp(22.6 \pm 0.9) (Re')^{-2.4 \pm 0.1} & (r^2=0.98) & \text{per } Re' > 3600 \end{cases}$$

Queste regressioni hanno permesso di ricostruire i valori calcolati e sperimentali di Φ' con un errore percentuale medio del 22.8% e di predire accuratamente il flusso limite di permeazione ($J_{P\infty}$), solo per valori inferiori a $150 \text{ dm}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$.

Si è quindi potuto stabilire una corrispondenza biunivoca fra l'impiego dei due modelli adimensionali qui sviluppati, che si richiamano al modello delle resistenze in serie o a quello della teoria del film, che sono quelli maggiormente utilizzati in letteratura per progettare od ottimizzare unità di UF (*Cheryan*, 1998).

Si può pertanto suggerire l'uso combinato della strategia sperimentale qui delineata e dei procedimenti standard di progettazione di unità di UF, operanti in batch, fed-batch od in continuo, descritti in letteratura (*Cheryan*, 1998), per programmare lo scaling-up dei processi di UF, oppure per promuovere lo sviluppo di nuove applicazioni dei processi di UF nel settore delle biotecnologie alimentari, come anche nel recupero di polisaccaridi microbici o di enzimi da brodi di fermentazione.

- BIBLIOGRAFIA -

- Aimar P. and Field R., (1992). Limiting flux in membrane separations: a model based on the viscosity dependency of the mass transfer coefficient. *Chemical Engineering Science*, 47: 579-586.
- Aimar P., Howell J.A and Turner M., (1989). Effects of concentration boundary layer development on the flux limitations in ultrafiltration, *Chem.Eng.Res.Des.*, 67, 255-261.
- Alistair M. Stephen, Glyn O. Phillips, & Peter A. Williams (1995). "Food Polysaccharides and Their Applications", 2nd ed. .Marcel Dekker: New York.
- Altmann J. and Ripperger S., (1997). Particle deposition and layer formation at the crossflow microfiltration. *J. Membr. Sci.*, 124: 119-128.
- Álvarez R., Álvarez S., Rius F.J.A., Riera F.A. and Coca J. (1998), Polysaccharides (alginates, agar, carraghénanes, pectines, xanthane,...), in Daufin G., René F. and Aimar P. (Eds.), *Les séparations par membrane dans les procédés de l'industrie alimentaire*, Technique & Documentation Lavoisier, Paris, pp. 507-531.
- Aspinall G.O., (1980). Chemistry of cell wall polysaccharides, *The Biochemistry of Plants* (J.Preiss, ed.) Academic Press, New York, p. 473.
- ASTM (1964) Standard method of test for kinetic viscosity (ASTM D445-IP 71). In ASTM Standards -Electrical Insulating Materials - Part 29, Baltimore (USA): American Society for Testing and Materials, pp. 312-363.
- Axelos M.A.V., Thibault J.F. and Lefebvre J., (1989). Structure of citrus pectins and viscosimetric study on their solution properties, *Int. J. Biol. Macromol.* 11: 186-191.
- Bader M.S.H., Jennings, P.A., and Alsaygh. A.A. (1993). Separation of Organic Solutes from Water by Low Pressure Reverse Osmosis, *J. Environ. Sci. and Health, Part A -- Environ. Sci. and Eng.* A28(8): 1669-1687.
- Bader M.S.H., Veenstra J.N., (1996). Analysis of concentration polarization phenomenon in ultrafiltration under turbulent flow conditions, *J. Membr. Sci.* 114: 139-148.
- Baker R.J., Fane A.G., Fell C.J.D., Yoo B.H. (1985) Factors affecting flux in crossflow filtration. *Desalination*, 53: 81-93.
- Baker, Richard W. (2004). "Membrane Technology and Applications". 2nd ed. WileyVCH. California (USA).
- Bauser, H., H. Chmiel, N. Stroh, and E. Walitza. (1982). Interfacial effect with microfiltration membranes. *J. Membr. Sci.* 11:321.
- Beaton, N. C., and H. Steadly. (1982). Industrial Ultrafiltration. In *Recent Developments in Separation Science*, ed. N. N. Li, Vol. 7, pp. 1-29. Boca Raton, FL: CRC Press.
- Bechhold H., (1907). Kolloidstudien mit der Filtrationsmethode, *Z. Physik Chem.* 60, 257

- Bechhold H., Durchlässigkeit von Ultrafilter. , Z. Phys. Chem. 64 (1908) 328.
- Bechhold H., M. Schlesinger, K. Silbereisen, L.Maier, and W. Nurnberger. (1931). Pore diameters of ultrafilters. Kolloid Z. 55:172-198. Bennisar.
- Behall K. and Reiser S.. (1986). Effect of pectin on human metabolism, Chemistry and Fuction of Pectin.
- Belfort G. and Nagata N. (1985). Fluid mechanics and crossflow filtration: some Thoughts. Desalination 53:57-59.
- Belfort G., (1987). Transport properties of osmotic membranes. In Advanced Biochemical Engineering, ed. H.R. Bungay and G. Belfort, pp. 239-297. New York: John Wiley & Sons.
- Belfort G., (1988). Membrane modules: comparison of different configurations using fluid mechanics. J. Membr. Sci. 35:245-270.
- Belfort G., (1989). Fluid mechanics in membrane filtration recent developments. J. Membr. Sci. 40:123-147.
- Bhave, R. R. (1991). Inorganic Membranes: Synthesis, Characteristics, and Applications. New York: Van Nostrand Reinhold.
- Bird R. B., Steward W. E. and Lightfoot E. H. (1960). "Transport Phenomena". Wiley, New York.
- Bray T. D., Reverse Osmosis Purification Apparatus, US-Patent 3 417 870 (1968).
- Brian P.L.T. (1965). Concentration polarization in RO desalination with variable flux and incomplete rejection. Ind. Eng. Chem. Fundam. 4:439-445.
- Cantarelli C. (1987). Ricerca e formazione nel campo delle biotecnologie alimentari. Ind. Aliment. 26: 333.
- Chen R.H., & Tsaih M. L., (1998) Effect of temperature on the intrinsic viscosity and conformation of chitosans in dilute HCl solution. International Journal of Biological Macromolecules (Int. J. Biol. Macromol.) 23, 135-141.
- Chen, V.; Fane, A.G.; Madaeni, S.; Wenten, I.G. (1997). Particle deposition during membrane filtration of colloids: transition between concentration polarization and cake formation Journal of Membrane Science Volume: 125, pp. 109-122
- Cheryan M. 1998. "Ultrafiltration and Microfiltration Handbook". Lancaster, USA: Technomic Publ. Co.
- Chiang B.H. and Cheryan M. (1986). Ultrafiltration on skim milk in hollow fibers. J. Food Sci. 51: 340.
- Chou T.D. and Kokin J. L., (1987). Rheological properties and conformation of tomato paste pectins, citrus and apple pectins, J. Food Sci. 52: 1658-1664.

- Clementi F, Mancini M, Moresi M (1998) Rheology of alginate from *Azotobacter vinelandii* in aqueous dispersions. *J. Food Eng.* 36: 51-62.
- Clementi F., (1997). Alginate production by *Azotobacter vinelandii*. *Critical Reviews in Biotechnology* 17: 327-361.
- Clementi F., Crudele, M. A., Parente, E., Mancini, M., & Moresi, M. (1999). Production and characterization of alginate by *Azotobacter vinelandii*. *Journal of Agriculture and Food Science*, 79: 602-610.
- Clementi F., Crudele, M. A., Parente, E., Mancini, M., & Moresi, M. (1999). Production and characterisation of alginate from *Azotobacter vinelandii*. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 79: 602-610.
- Clementi F., Fantozzi, P., Mancini, F., & Moresi, M. (1995) Optimal conditions for alginate production by *Azotobacter vinelandii*. *Enzyme and Microbial Technology* 17: 983-988.
- Clementi F., Mancini, M., & Moresi, M. (1998). Rheology of alginate from *Azotobacter vinelandii* in aqueous dispersions. *Journal of Food Engineering*, 36: 51-62.
- Clerk Maxwell J., (1860). "Illustrations of the Dynamical Theory of Gases", *Phil.Mag.* 19, 19-32; 20, 21-37. Citato da: W.D.Niven (a cura di), *The Scientific Papers of James Clerk Maxwell*, Cambridge: Cambridge UP, 1890, vol. I, pp. 377-409; i due volumi di questa edizione saranno indicati con le sigle SPI, SPII.
- Clifton M. J., Aptel A. P. and Sanchez V., (1984). Growth of the polarization layer in ultrafiltration with hollow-fibre membranes. *Journal of Membrane Science*, 21: 233-246.
- Clifton M.J., Abidine N., Aptel P. and Sanchez V., (1984). Growth of the polarisation layer in ultrafiltration with hollow-fibre membranes, *J. Membr. Sci.*, 21: 233-246.
- Cobasso I. (1980b). Practical aspects in the development of a polymer matrix for ultrafiltration. In *Ultrafiltration Membranes and Applications*, ed. A.R. Cooper. New York: Plenum Press.
- Cottrell I. W., Baird J. K. (1980) Gums (Algin). In: KIRK-OTHMER. *Encyclopedia of Chemical Technology*. 3rd Edn., Vol. 12. J. Wiley & Sons, New York, pp. 48-51.
- Dal Prà M., (2005). Inverter Per Motori Asincroni Trifasi. A cosa servono e come funzionano Ver.04. website Novatekno Srl.
- Daufin G., René F. and Aimar P. (1998) "Les Séparations par Membrane dans les Procédés de l'Industrie Alimentaire". Paris: Technique & Documentation Lavoisier.
- Davies R. H. (1992). Theory for crossflow microfiltration. In "Membrane Technology". W. S. W. Ho and K. S. Sirkar (Ed.), p.480. Chapman & Hall, New York.
- De Groot, S. R., Mazur, P., (1962). *Non-Equilibrium Thermodynamics*, Amsterdam, North Holland, p.100-106.

- Deboer R., Hiddink J. (1980). Membrane processes in the dairy-industry - state of the art. *Desalination*, 35 (1-3): 169-192.
- Denisov G.A., (1994). Theory of concentration polarization in cross - flow ultrafiltration - Gel layer model and osmotic pressure model, *J. Membr. Sci.*, 91, 173-187.
- Desalination*, 104 141.
- DiLeo, A. J., A. E. Allegrezza, Jr., and E. T. Burke. (1991). Membrane, process and System for isolating virus from solution. U.S. Patent 5, 017, 292.
- DiLeo, A. J., and A. E. Allegrezza, Jr., (1991). Validatable virus removal from protein Solutions. *Nature* 351:420-421.
- Dobry, A., *Bull. de la Societe Chim. de France*, 5 (1936) pp. 312-318.
- Dodge D. W. and Metzner A.B., (1959). Turbulent flow of non-Newtonian fluids. *AIChEJ*, 5 189-209.
- Doesburg, J. J., (1965). Pectic substances in fresh and preserved fruits and vegetables. IB VT Commun.No. 25, Institute for Research on Storage and Processing of Horticultural Produce, Wageningen, The Netherlands.
- Dollimore, D., and G. R. Heal. (1964). An improved method for the calculation of pore size distribution from adsorption data. *J. Appl. Chem.* 14:109-114.
- Donnan F.G. & Rose R.C., (1950). Osmotic pressure, molecular weight, and viscosity of sodium alginate. *Can. J. Research*, 28 (Sec. B): 105-113.
- Donnan F.G., Theorie der Membrangleichgewichte und Membranpotentiale bei Vorhandensein von nicht dialysierenden Elektrolyten, "Zeitschrift für Elektrochemie" und angewandte physikalische Chemie, 17 (1911), 572.
- Dream R.F. (2000). How to design nano-, ultra- and microfiltration systems. *Chem. Eng.* 107: 84.
- Elford W. J., A new Series of Graded Collodion Membranes Suited for General Bacteriological Use, Especially in Filterable Virus Studies, *J. Pathol. Bacteriol.* 34 (1931) 505.
- FAO Food and Nutrition Paper 31/2, Rome (1984).
- Ferry J.D., Ultrafilter Membranes and Ultrafiltration, *Chem. Rev.* 18, 373 (1936).
- Fick A., (1855), On liquid diffusion, *Philos.Mag.J. Sci.*, 10, 31-39.
- Fisher F. G., Dorfel H. (1955). Die Polyuronsauren der Braunalgen, *Z. Physiol. Chem.* 303: 186.
- Fonteyn, M., B. H. Bijsterbosch, and K. Van't Riet. (1987). Chemical characterization of ultrafiltration membranes by spectroscopic techniques. *J. Membr. Sci.* 36:141-145.
- Frisch H.L. and Simha R., (1956). The viscosity of colloidal suspensions and macromolecular solutions, in F. R. Eirich (Ed.), *Rheology*, Vol. 1, Chp. 14, Academic Press, New York.

- Garnier C, Axelos MAV, Thibault JF (1993) Phase diagrams of pectin-calcium systems: Influence of pH, ionic strength, and temperature on the gelation of pectins with different degrees of methylation, *Carb Res* 240: 219-232.
- Gekas V. (1988) Terminology for pressure-driven membrane operations, *Desalination* 68: 77.
- Gekas V. and Hallström B. (1987) Mass transfer in the membrane concentration polarization layer under turbulent cross flow. I. Critical literature review and adaption of existing Sherwood correlations to membrane operations. *J Membrane Sci.*, 30: 153-170.
- Harris, P. (1990). "Food Gels"; Ed.; Elsevier Applied Science: London and New York.
- Haug A. (1964). Composition and properties of alginates. Thesis, Norwegian Institute of Technology, Trondheim.
- Haug A., Smidsrød O. (1965). Fractionation of alginates by precipitation with calcium and magnesium ions, *Acta Chem. Scand.* 19:1221.
- Ho W.S.W. and Sirkar K.S. 1992. "Membrane Technology". Chapman & Hall, New York.
- Howell J. A., Field R. and Wu D., (1996). Ultrafiltration of high-viscosity solutions: theoretical developments and experimental findings, *Chem. Eng. Sci.* 51: 1405-1415.
- Hsieh, H. P. (1988). Inorganic membranes. *AIChE Symp. Ser.* 84 (261):1-18.
- Hsieh, H. P., R. R. Bhavé, and H. L. Fleming. (1988). Microporous alumina membranes. *J. Membr. Sci.* 39:221-241.
- Hvid, K. B., P. S. Nielsen, and F. F. Stengaard. (1990). Preparation and characterization of a new ultrafiltration membrane. *J. Membr. Sci.* 53:189-202.
- Ibarz A. e G.V. Barbosa-Canovas, (2003). "Unit Operations in Food Engineering". CRC Press, London.
- Islam Nurul Md., Manan Dos Mohd A. and Noor A.B.M., (2001). Effect of temperature and starch concentration on the intrinsic viscosity and critical concentration of Sago starch (Metroxylon sagu). *Starch/Stärke*, 53: 90-94.
- Kar F. and Arslan N., (1999). Effect of temperature and concentration on viscosity of orange peel pectin solutions and intrinsic viscosity-molecular weight relationship, *Carbohydrate Polymers* 40: 277-284.
- Kasai, M., and N. Koyama. (1986). Hydrophilic porous membranes. Japanese Patent 61,161,103 A2.
- Kay, J.M. and R.M. Nedderman, "Fluid Mechanics and Transport Processes", Cambridge University Press, Cambridge, UK (1985).
- Kennedy J. F., Bradshaw I. J. (1984) A rapid method for the assay of alginates in solution using polyhexamethylenbiguanidinium chloride. *Brit. Polymer J.*, 16: 95-101.

- Kern, DQ (1950) Process Heat Transfer, Mc-Graw-Hill Book Co., Tokyo, ppp. 38-40.
- Kolff W.J. and H.T. Berk, The Artificial Kidney: A Dialyzer with Great Area, *Acta Med Scand.* 117, 121 (1944).
- Kozinski A.A. and Lightfoot E.N. (1972). Protein ultrafiltration: a general example of boundary layer filtration. *AIChE J.* 18(5):1030.
- Kulprathipanja, S., E. W. Punk, S. S. Kulkarni, and Y. A. Chang. (1988). Separation of a monosaccharide with mixed-matrix membranes. U.S. Patent 4,735,193.
- Lapasin R. and Prici S., (1995). "Rheology of industrial polysaccharides: Theory and Applications", Blackie Academic & Professional, London (UK).
- Larsen B., Smidsrød O., Painter T., and Haug A. (1970). Calculation of the nearest- neighbour frequencies in fragments of alginate from the yields of free monomers after partial hydrolysis, *Acta Chem. Scand.* 24: 726.
- Launey B., Doublier J.L., Cuvelier G. (1986). Flow properties of aqueous solutions and dispersions of polysaccharides. In: J. R. Mitchell, D. A. Ledward (ed.s), *Functional properties of food macromolecules*, Elsevier Applied Science Publ.s, London pp. 1-78.
- Lee K.L., Baker R.W. and Lonsdale H.K. (1981) Membranes for power generation by pressure-retarded osmosis, *Journal of membrane science*, 8, pp. 141-171.
- Liabastre, A. A., and C. Orr. (1978). An evaluation of pore structure by mercury penetration. *J. Colloid Interface Sci.* 64:1-18.
- Lo Presti S. and Moresi M. (2000b). Recovery of selected microbial metabolites from model solutions by reverse osmosis. *J. Membrane Sci.* 174: 243.
- Lo Presti S. and Moresi M. (2002). Impact of membrane processing on the food fermentation industry. In "Ricerche e Innovazioni nell'Industria Alimentare". S. Porretta (Ed.). Vol. 5, p. 712. Chiriotti Editori, Pinerolo.
- Lo Presti S., Moresi M. (2000) Recovery of selected microbial metabolites from model solutions by reverse osmosis. *J. of Membrane Sci.*, 31, (2), July, pp. 243-253.
- Lo Y.-M., Yang S.-T. and Min D. B. (1997). Ultrafiltration of xanthan gum fermentation broth: process and economic analyses, *J. Food Eng.* 31 219-236.
- Loeb S. (1998). Energy production at the Dead Sea by pressure-retarded osmosis: challenge or chimera? *Desalination Volume: 120*, pp. 247-262.
- Loeb S. and Sourirajan S. (1963). Sea water demineralization by means of an osmotic membrane. *Adv. Chem. Ser.* 38: 117.
- Lonsdale H.K. and Kock K. (1977). The formation mechanism of phase inversion membranes. *Polym. Eng. Sci.*, 25(17): 1079.

- Mackie, W., Noy, R. & Sellen, D.B. (1980). Solution properties of sodium alginate. *Biopolymers* 19: 1839-1860.
- Madsen, R. F. (1989). Applications of membrane filtration in the food and biochemical industry. In *Indo-EEC Membrane Workshop*. New Delhi: Department of Science and Technology.
- Mancini, M., Moresi, M., & Sappino, F. (1996). Rheological behaviour of aqueous dispersions of algal sodium alginates. *J. Food Eng.*, 28, 283-95.
- Martinsen A., Skjåk-Bræk G., Smidsrød O., Zanetti F., Paoletti S. (1991). Comparison of different methods for determination of molecular weight and molecular weight distribution of alginates. *Carbohydrate Polymers* 15: 171-193.
- Masciola DA, Videro RC, Jr, Reed BE (2001) Tubular ultrafiltration flux prediction for oil-in-water emulsions: analysis of series resistances, *J Membr Sci* 184: 197-208.
- McBain J. W., Kistler S.S., Ultrafiltration as a Test for Colloidal Constituents in Aqueous and Nonaqueous System, *J. Phys. Chem.* 35 (1931) 130.
- Merlo F. (1972) Alginati. In: *Enciclopedia della chimica*. Vol. 1. USES Edizioni Scientifiche, Firenze, p. 409.
- Michaels A.S., Blatt W., Dravid A. and Nelsen L.,(1970) in: J.E. Flinn, ed., *Membrane Science and Technology*, Plenum, New York, pp. 47-91.
- Mir L., (1983). Positive-charged ultrafiltration membrane for the separation of cathodic/electrodeposition paint compositions. U.S. Patent 4,412,922.
- Moe S. T., Draget K. I., Skjåk-Bræk G., Smidsrød O. (1995). Alginates,. In: A.M. Stephen (ed.) *Food polysaccharides and their applications*. Marcel Dekker, Inc., New York, pp. 245-286.
- Mohr C.M., Leeper S.A. Engelgau D.E. and Charboneau B.L. (1990). *Membrane Applications and Research in Food Processing*. Park Ridge, NJ: Noyes Data Corp.
- Moresi e Lo Presti. (2003). Present and potential applications of membrane processing in the food industry. *Ital. J. Food Sci.* n. 1, vol. 15, pp. 3-34.
- Moresi M., Ceccantoni B. and Lo Presti S. (2002). Modelling of ammonium fumarate recovery from model solutions by nanofiltration and reverse osmosis. *J. Membrane Sci.* In press.
- Moresi M., Ceccantoni B., Lo Presti S. and Sebastiani I., (2006). Recupero di alginati algali da soluzioni modello mediante ultrafiltrazione, in *Ricerche e innovazioni nell'industria alimentare*. Vol. 7 (S. Porretta, ed.), Chiriotti Editori, Pinerolo (Italy), pp. 183-188.
- Moresi M., Lo Presti S., Mancini M., (2001). Rheology of scleroglucan dispersions, *J. Food Eng.* 50: 235-245.
- Moresi, M., Amici, D., & Mancini, M. (1996). Proprietà viscoelastiche di gel di alginato. In *Atti del III Convegno Nazionale Reologia Applicata*, San Donato Milanese, 12-15 Settembre 1995, RHEOTECH-Eniricerche, Baronissi (SA), pp. 48-53.

- Morris E. R., Cuttler A. N., Ross-Murphy S. B., Rees D. A., Price J., (1981). Concentration and shear rate dependence of viscosity in random coil polysaccharide solutions. *Carbohydr. Polymers*, 1: 5-21.
- Müller-Steinhagen H. (1997). Plate heat exchangers: Past-Present-Future. In "Engineering and Food at ICEF 7". R. Jowitt (Ed.). Part I, p. AA1. Sheffield Academic Press, Sheffield.
- Murthy Z.V.P. and Gupta S.K., (1997). Estimation of mass transfer coefficient using a combined nonlinear membrane transport and film theory model, *Desalination*, 109: 39.
- Nakao S., Nomura T., Ohya H. and S.Kimura, (1987) Preprints, Workshop on Concentration polarization and Membrane fouling, University of Twente, Enschede, The Netherlands, May 18-19.
- Nerst W. Z., *Phys. Chem.* 2 (1988) 613.
- Nielsen WK (2000) *Membrane Filtration and Related Molecular Separation Technologies*, Silkeborg (DK): APV Systems.
- Nikolova J.D., Islam M.A., (1998) Contribution of adsorbed layer resistance to the flux-decline in an ultrafiltration process, *Journal of Membrane Science* [146 \(1\)](#) pp. 105-111.
- Nollet J.A. (1748). *Recherches sur les causes du bouillonnement des liquides*", *Mémoires de l'Académie des sciences de Paris*, , 57- 104. (*Histoire Académie royale des sciences*, p. 10).
- Noordman, T.R., de Jonge, A., Wesselingh, J.A., Bel, W., Dekker, M., Voorde, E., Ter, Grijpma, S.D. (2002). Application of fluidised particles as turbulence promoters in ultrafiltration. *Journal of Membrane Science*.1-2: 157-169.
- Nurul Islam, Md., Manan Dos Mohd, A., & Noor, A.B.M. (2001). Effect of temperature and starch concentration on the intrinsic viscosity and critical concentration of Sago starch (Metroxylon sagu). *Starch/Stärke*, 53, 90-94.
- Oldani, M., and G. Schock. (1989). Characterization of ultrafiltration membranes by IR, ESCA and contact angle measurements. *J. Membr. Sci.* 43:243-258.
- Onsager, L. (1931). Reciprocal relations in irreversible processes. *Physical Review*, 1(37):405–426.
- Otterlei M., Ostgaard K., Skjåk-Bræk G., Smidsrød O., Soon Shiong, Esoevik T. (1991). Induction of cytokine production from human monocytes stimulated with alginate, *J. Immunother.* 10: 286.
- Paradies H., Wagner D. and Fischer W.R., (1996). Multicomponent diffusion of sodium alginate solutions with added salt. II. Charged vs. uncharged system. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 100: 1299-1307.

- Parente, E., Crudele, M. A., Ricciardi, A., & Clementi, F. (2000). Effect of ammonium sulphate concentration and agitation speed on the kinetics of alginate production by *Azotobacter vinelandii* DSM 576 in batch fermentation. *Journal of Industrial Microbiology*, 25: 1-7.
- Pfeffer W., *Osmotische Untersuchungen*. Leipzig, Germany:Engelman, 1877, p. 1-236.
- Plank M., *Ann. Physik u. Chem.*, N. F. 39 (1090) 161.
- Porter M.C. (1972). Concentration polarization with membrane ultrafiltration. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 11:234.
- Porter, M. C. (1979). Membrane filtration. In *Hand-book of Separation Techniques for Chemical Engineers*, ed. P. A. Schweitzer. New York: McGraw-Hill Book Co.
- Prádanos P., Arribas J. I. and Hernández A., (1995). Mass transfer coefficient and retention of PEGs in low pressure cross-flow ultrafiltration through asymmetric membranes. *Journal of Membrane Science*, 99: 1-20.
- Pritchard M., Field R., & Howell J. A., (1995) The ultrafiltration of viscous liquids. *Journal of Membrane Science*, 102: 223-235.
- Quentin J.P. (1973). Sulfonated polyarylether sulfones. U.S. Patent 3, 709, 841.
- Rao, A.M. and J.F. Steffe (1992). "Viscoelastic Properties of Foods". Elsevier Applied Science. New York.
- Rao, D.G. (1993) Studies on viscosity – molecular weight relationship of chitosan solutions. *Journal of Food Science and Technology*, 30, 66-67.
- Rehm, B.H.A., & Valla, S. 1997. Bacterial alginates: biosynthesis and applications. *Applied Microbiology and Biotechnology* 48: 281-288.
- Reid C. E., Breton E. J., *Water and Ion Flow Across Cellulose Membranes*, *J. Appl. Polymer Sci.* 1 (1959) 133.
- Richard W. Baker (2004). "Membrane Technology and Applications". Second edition, Membrane Technology and Research, Inc. Menlo Park, California.
- Riesmeier B., Kroner K.H., Kula M-R. (1990) Harvest of microbial suspensions by microfiltration. *Desalination*, 77: 219-233.
- Rivera H.-Carro (1984). Block Structure and Uronic Acid Sequence in Alginates, thesis, Norwegian Institute of Technology.
- Robichaux V. and Ellis R.F (1982). Ultrafiltration plant recovers 35% protein concentrate from whey. *Food Processes*. Jan.: 102-103.
- Rolin C. and De Vries J., *Pectin*, in Harris P. (Ed.), *Food Gels*, Elsevier Applied Science, London, 1990, pp. 401-434.

- Rosenberg M. (1995). Current and future applications for membrane processes in the dairy industry. *Trends Food Sci. Tech.* 6: 12.
- Sablani, SS; Goosen, MFA; Al-Belushi, R; Wilf, M. (2001). Concentration polarization in ultrafiltration and reverse osmosis: a critical review. *Desalination* Volume: 141. pp. 269-289.
- Sabra, W., Zeng, A.-P., & Deckwer, W.-D. 2001. Bacterial alginate: physiology, product quality and process aspects. *Applied Microbiology and Biotechnology* 56: 315-325.
- Saravacos G.D., (1968). Tube viscosimetry of fruit purees and juices, *Food Technol.* 22 89-92.
- Sarbolouki, M. (1982). Properties of asymmetric polyimide ultrafiltration membranes: pore size and morphology Characterization. *Sep. Sci. Technol.* 17:381. (See also 1984. *J. Appl. Polym. Sci.* 29:743-753.)
- Schneider K., Klein W. (1982) The concentration of suspensions by means of crossflow microfiltration. *Desalination* 41: 263-275.
- Sebastiani I. and Moresi M., Sodium alginate recovery from model solutions using a laboratory-scale ceramic tubular UF membrane module, in *Proc.s of the 3rd International Symposium on Food and Agricultural Products: Processing and Innovations, Naples (Italy), 24-26 September, 2007.*
- Sime W. J. (1990) Alginates. In *Food Gels*. (Harris P., ed.) Elsevier Applied Science, London, pp. 53-78.
- Smidsrød, O. (1970) Solution properties of alginate. *Carbohydrate Res.* 13: 359-372.
- Smidsrød, O., & Draget, K.I. 1996. Chemistry and physical properties of alginates. *Carbohydrates in Europe* 14: 6-13.
- Spiegler K. S., Kedem O. (1966) Thermodynamics of hyperfiltration (reverse osmosis): criteria for efficient membranes. *Desalination*, 1: 311-326.
- Stacchini A. (1986) Additivi negli alimenti i informazioni del consumatore In: *Conoscere i nostri alimenti*. (Sampaolo A, Stacchini A., Camoni I., edd.) UTET, Torino, pp. 74-91.
- Steffe, J.F. (1996). "Rheological Methods in Food Process Engineering", second edition (second printing).Freeman Press, East Lansing, MI, USA.
- Stokke B. T., Smidsrød O., Bruheim P., and Skjåk-Bræk G. (1991). Distribution of uronate residues in alginate chains in relation to alginate gelling properties, *Macromolecules* 24: 4673.
- Strasse-Wolthuis, M., Albers, H .F.F., van Jeveren J.G.C., de Jong J.W., Hautvast J.G.A.J, Hermus R.J.J.,Katan M.B, Bryodon W.G., and.Eastwood M.A, (1980) Influence of dietary fibre from vegetable and fruit, bran or citrus pectin on serum lipids, fecal lipids, and colonic fuction, *Am.J.Clin.Nutr.*33:1745.

- Strathmann H. and Kock K. (1977). The formation mechanism of phase inversion membranes. *Desalination* 21:241-255.
- Tanford, et al. (1961) da Moe, S. T.; Draget, K. I.; Skjåk-Braek, G.; Smidsrød, O. (1995). Alginates. In: A. M. Stephen (ed. Food polysaccharides and their applications. M. Dekker), Inc., New York: 245-286.
- Thibault J.F. and Rombouts F.M., (1986). Effects of some oxidising agents, especially ammonium peroxysulfate, on sugar-beet pectins. *Carb. Res.* 154: 205-215.
- Tyn M.T. and Gusek T. W., (1990). Prediction of diffusion coefficients of proteins. *Biotechnology and Bioengineering*, 35: 327-338.
- van der Berg G. B., Rácz I. G. and Smolders C. A., (1989). Mass transfer coefficients in cross-flow ultrafiltration. *Journal of Membrane Science*, 47: 25-51.
- van't Hoff J.H., Die Rolle des osmotischen Druckes in der Analogie zwischen Lo'sungen und Gasen. *Z Phys Chem* 1:481-508, 1887.
- Vatai G. and Tekic M. N., (1991). Ultrafiltration of pectin solutions in hollow-fibre modules, *Lebensm.-Wiss. U-Technol.* 24: 566-568.
- Voragen A.G.J., Pilnik W., Thibault J.F., Axelos M.A.V. and Renard C. M.G.C., Pectins, in A. M. Stephen (Ed.), Food polysaccharides and their applications. Marcel Dekker Inc., New York, 1995, pp. 287-339.
- Voros, N.G., Maroulis, Z. B., and Marinos-Kouris, D. (1996). Salt and permeability in reverse osmosis membranes. *Desalination*, 104, 141.
- Wang W. K. (2001). "Membrane separations in biotechnology: Bioprocess Technology". Vol. 26. 2nd ed. New York: Marcel Dekker Inc.
- Weast R. C., CRC Handbook of Chemistry and Physics, 63rd Edn. CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, 1982/83.
- Westmoreland J. C., Spiral Wrapped Reverse Osmosis Membrane Cell, US-Patent 3 367 504 (1968).
- Wick, G. L. and J. D. Isaacs (1975). Salinity power: a report based on a study group convened by IMR and Oregon State University, San Francisco.
- Wick, Gerald L. and John D. Isaacs (1976). Utilization of the energy salinity gradients. Supersedes IMR Reference 76-9.
- Wick, Gerald L. et al. The Isaacs (1976). Wave-Energy Pump: analysis of data obtained during field tests off the coast of Kaneohe Bay, Hawaii, 8-79.
- Wijmans J.G., Kant J., Mulder H.V. and Smolders C.A. (1985). Phase separations phenomena in solutions of polysulfone in mixtures of a solvent and nonsolvent: relationship with membrane formation. *Polymer* 26:1539-1545.

- Winston Ho W.S., Sirkar K.K., (1992). "Membrane Handbook". Van Nostrand Reinhold, New York.
- Wolff, J., H. Steinhauser, and G. Ellinghorst. (1988). Tailoring of ultrafiltration membranes by plasma treatment and their application for the desalination and concentration of water solutions of organic substances. J. Membr. Sci. 36:207-214.
- Yeh, H.M.; Cheng, T.W.; Chen, Y.J. (1997). Analysis of dialysis coupled with ultrafiltration in cross-flow membrane modules. Journal of Membrane Science Volume: 134, Issue: 2, pp. 151-162
- Zeman et al.,(1996). "Microfiltration and Ultrafiltration: Principles and Applications". Marcel Dekker: New York.
- Zsigmondy R., Bachmann W., Über neue Filter, Z. Anorg. Allg. Chem. Chem. 103 (1918) 119.
- Zsigmondy R., US-Patent 1 421 341 (1922).