

Università degli studi di Napoli Federico II

Facoltà di Ingegneria
Dipartimento di Ingegneria Chimica



Dottorato di Ricerca in Ingegneria Chimica – XX Ciclo

Tesi di dottorato

ADSORBIMENTO DI COMPOSTI ORGANICI VOLATILI (VOCs) IN SOLUZIONE ACQUOSA SU MATERIALI SORBENTI GRANULARI

Relatore

Ch.mo Prof. Amedeo Lancia

Comitato scientifico

Ch.mo Prof. Amedeo Lancia

Ch.mo Prof. Dino Musmarra

Ch.mo Prof. Roberto Andreozzi

Candidato

Ing. Alessandro Erto

Indice

Introduzione	1
Capitolo I I Microinquinanti Organici nell'ambiente	6
I.1.- Criterio di classificazione	
I.2.- Composti Organici Volatili	
I.2.1 Composti Aromatici	
I.2.2 Composti Alifatici	
I.3.- Composti Organici Semi-Volatili	
I.3.1 Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA)	
I.3.2 Policlorobifenili (PCB)	
I.3.3 Pesticidi	
I.3.4. Diossine e Furani	
I.4 – Normativa	
I.5 – Emissioni di origine antropica	
Capitolo II Composti organici clorurati: Il tricloroetilene e il tetracloroetilene	25
II.1 – Il tricloroetilene	
II.1.1 - Proprietà fisiche e chimiche	
II.1.2 – Produzione e impiego	
II.1.3 - Tossicologia	
II.2 – Il tetracloroetilene	
II.2.1 - Proprietà fisiche e chimiche	
II.2.2 – Produzione e impiego	

II.2.3 - Tossicologia

II.3.- Emissioni di origine antropica

II.4.- Meccanismi di trasporto e destino ambientale

II.4 – Tossicologia

II.5 – Tecnologie per il trattamento di acque inquinate da composti organici clorurati

Capitolo III Adsorbimento su carbone attivo **64**

III.1.- I carboni attivi

III.2.- Fenomeno di adsorbimento

 III.2.1 – Aspetti termodinamici

 III.2.2 – Aspetti cinetici

III.3.- Adsorbimento di VOCs alifatici clorurati su carbone attivo:

 analisi di letteratura

Capitolo IV Indagine sperimentale **122**

IV.1.- Caratterizzazione dei materiali

 IV.1.1 – Carboni attivi commerciali

 IV.1.2 - Carboni attivi ottenuti da trattamenti superficiali

IV.2.- Piano sperimentale

IV.3.- Procedura sperimentale

 IV.3.1 - Studio dei parametri termodinamici

 IV.3.2 – Studio dei parametri cinetici

IV.4.- Tecnica di analisi

IV.5.- Risultati di prove preliminari

Capitolo V Risultati sperimentali **147**

V.1 – Risultati dello studio termodinamico

V.1.1 - Adsorbimento di tricloroetilene	
V.1.2 - Adsorbimento di tetracloroetilene	
V.1.3 – Adsorbimento multicomponente	
V.2 – Risultati dello studio cinetico	
Capitolo VI Discussione	167
VI.1 – Analisi termodinamica	
VI.1.1 - Adsorbimento di tricloroetilene	
VI.1.2 - Adsorbimento di tetracloroetilene	
VI.1.3 – Adsorbimento multicomponente	
VI.2 – Meccanismo di adsorbimento di composti organici volatili clorurati	
VI.3 - Analisi modellistica dei risultati relativi allo studio termodinamico	
VI.3.1 - Adsorbimento monocomponente	
VI.3.2 – Adsorbimento multicomponente	
VI.4 – Analisi cinetica in colonna a letto fisso	
VI.5 - Analisi modellistica dei risultati relativi allo studio in colonna a letto fisso	
Conclusioni	208
Appendice	211
Bibliografia	219

INTRODUZIONE

“Access to safe water is a fundamental human need and, therefore, a basic human right. Contaminated water jeopardizes both the physical and social health of all people. It is an affront to human dignity.” - (Kofi Annan, United Nations secretary-general, in “Right to water”, 2003)

L’acqua rappresenta una risorsa fondamentale per l’esistenza della vita, un bene prezioso per l’umanità la cui qualità e disponibilità sono indissolubilmente legate ad un utilizzo nel rispetto dell’ambiente, ovvero secondo criteri ecologici.

Secondo la WHO (World Health Organization) circa 1,1 miliardi di persone non hanno accesso ad un’acqua sicura da bere, 2,5 miliardi di persone non hanno accesso a servizi sanitari adeguati, e più di 5 milioni di persone muoiono ogni anno per malattie legate ad assenza o cattiva qualità dell’acqua. Nonostante essa sia una risorsa apparentemente rinnovabile, molte zone della terra hanno scarse disponibilità idriche (Africa settentrionale e orientale, Medio Oriente, ecc.) e anche laddove le risorse sono sufficienti o abbondanti, esse sono costantemente sempre più minacciate da numerose fonti di inquinamento.

L’inquinamento dell’acqua può essere inteso come una qualsiasi alterazione della composizione o stato fisico dovuta completamente o parzialmente all’attività umana, con interventi diretti o indiretti, che ne modificano le naturali caratteristiche chimiche, fisiche, biologiche e microbiologiche e i regolari flussi di materia ed energia, in modo da costituire pericolo per l’ambiente e per tutte le comunità viventi, in particolare per l’uomo.

Le fonti di inquinamento possono essere naturali, ovvero legate a fenomeni non dipendenti da azioni antropiche; urbane, legate, cioè, all’immissione di liquami e reflui civili; agricole, in dipendenza di un utilizzo di prodotti chimici in agricoltura (soprattutto pesticidi e fertilizzanti) che, tra le altre cose, ne alterano i naturali ritmi biologici; industriali, conseguenti all’eliminazione nell’ambiente esterno delle acque residue di processi e lavorazioni industriali.

Inoltre, l'esistenza di un ciclo idrogeologico, che lega dinamicamente tra loro le varie fasi ambientali, costituisce un importante meccanismo di trasporto e diffusione degli inquinanti eventualmente presenti nelle acque, cosicché il problema può riguardare tanto le acque superficiali e marine quanto quelle sotterranee.

L'alterazione delle proprietà naturali dell'acqua può avvenire o per introduzione di sostanze di per sé non tossiche ma con una velocità di immissione tale che i cicli biogeochimici non riescono del tutto a smaltirle: è questo il caso dei *macroinquinanti* quali nitrati, fosfati e molti composti organici; oppure immettendo sostanze tossiche per gli organismi viventi, ovvero *microinquinanti* di natura inorganica, tra cui metalli pesanti, o di natura organica, tra cui idrocarburi, pesticidi e numerosi altri prodotti di sintesi. La gran parte di quest'ultimi sono sostanze lentamente biodegradabili o non biodegradabili e che, per questo motivo, sono denotate con l'acronimo di POPs (Persistent Organic Pollutants). Ciò comporta che, non esistendo processi di degradazione naturale (fotolitica, chimica o biologica) che possano sostenere il ritmo con cui vengono immesse nell'ambiente, le loro concentrazioni nell'ambiente stesso aumentano e con loro anche la possibilità di un contatto con le specie viventi. Inoltre, essendo sostanze difficilmente metabolizzabili, possono determinare fenomeni di bioaccumulo nei viventi, riuscendo quindi anche a passare da un anello all'altro delle catene alimentari (biomagnificazione).

La tossicità dei microinquinanti organici è conclamata da evidenze sperimentali ed epidemiologiche (ATSDR, 2004) ed è sicuramente acuita dai lunghi tempi di permanenza nell'ambiente che ne esaltano le capacità di diffusione e trasporto attraverso le diverse fasi ambientali. Le proprietà chimico-fisiche di queste sostanze, infatti, le rendono potenziali inquinanti delle acque ma anche dell'atmosfera e del suolo, indipendentemente dalle modalità secondo le quali vengono emesse nell'ambiente esterno. L'ubiquità di tali composti è legata, infatti, anche a meccanismi di ripartizione tra le diverse fasi ambientali rappresentati da fenomeni di evaporazione, strappaggio, dissoluzione, precipitazione e adsorbimento, in dipendenza della natura del singolo composto.

Il rischio legato alla loro presenza nelle acque comprende la possibilità di un'esposizione accidentale acuta ma soprattutto quella di un'esposizione cronica. Per le loro caratteristiche chimiche, infatti, la maggior parte di essi presenta una ridotta solubilità in acqua per cui generalmente non vengono raggiunte concentrazioni tali da determinare un'azione immediata sulla salute dell'uomo, ma soltanto effetti differiti nel tempo e legati appunto ad un'esposizione a basse concentrazioni ma per lunghi periodi. Questa proprietà rende i microinquinanti organici particolarmente insidiosi, in quanto risulta obiettivamente difficile definire per ognuno di essi una

soglia di concentrazione al di sotto della quale si possano escludere rischi per la salute dell'ambiente e delle specie viventi in esso presenti.

L'attenzione verso questi composti è cresciuta negli ultimi anni proprio in seguito alle scoperte in campo medico, in particolare riguardo le proprietà cancerogene che molti di essi hanno mostrato (IARC, 2004). Ciò ha contribuito in maniera determinante ad aumentare la consapevolezza dell'entità del problema, abbassando la soglia di attenzione verso livelli di concentrazione sempre più bassi ed un tempo ritenuti innocui.

La presenza e la diffusione nell'ambiente di taluni composti non sono ancora note con sufficiente dettaglio, anche perché l'incidenza delle fonti naturali è decisamente minoritaria. La quasi totalità dei microinquinanti organici è costituita da composti di sintesi e quindi l'immissione nell'ambiente è strettamente legata alle attività antropiche.

La rilevanza ambientale di questi composti ha spinto la Comunità Internazionale ad elaborare strategie per la tutela delle acque, fissandone precisi standard di qualità al fine di prevenire e ridurre l'inquinamento e di risanare lo stato dei corpi idrici in tutto il globo.

La salvaguardia della qualità delle acque, infatti, può essere realizzata sia attraverso strumenti legislativi, sia con una pianificazione dei controlli sulla qualità, quindi con piani di monitoraggio dettagliati, e sia attraverso la progettazione mirata di azioni di prevenzione e di depurazione.

In linea di principio, una possibile soluzione al problema potrebbe essere quello di limitare o addirittura proibire l'utilizzo di alcune sostanze, sostituendole, se possibile, con altre a minor impatto ambientale. In ogni caso, in assenza di precise indicazioni in tal senso, risulta necessario l'impiego di trattamenti depurativi delle acque immediatamente a valle degli impianti che ne fanno uso, possibilmente realizzando un recupero dell'inquinante per la sua reimmissione nel ciclo produttivo. Le informazioni relative alla tipologia chimica di un contaminante e alla sua distribuzione nel mezzo sono fondamentali per la valutazione del rischio connesso alla sua presenza nelle acque e per l'individuazione di una corretta strategia di bonifica.

Alla luce di quanto fin qui detto, appare chiaro come la rimozione di microinquinanti organici dalle acque rappresenti un problema di attuale e vasto interesse a livello mondiale, sia per gli effetti tossici sull'ambiente e sull'uomo che per le forti restrizioni legislative cui essi sono sottoposti.

Il raggiungimento degli obiettivi di qualità ambientale fissati da una legislazione comunitaria sempre più severa (2000/60/CE) e le problematiche sanitarie connesse alla loro presenza nelle acque, spingono all'utilizzo di tecniche depurative sempre più efficienti e stimolano la ricerca di tecnologie innovative e/o sistemi integrati di trattamento.

Nell'ambito dei sistemi di rimozione di microinquinanti organici dalle acque nasce, quindi, l'esigenza di individuare quella che è definita come '*Best Available Technology*' (B.A.T.), cioè quella tecnologia che tra tutte quelle esistenti sia in grado di dare buone efficienze depurative, buona affidabilità e manutenibilità, totale compatibilità con altri processi e con l'ambiente, soprattutto alta versatilità, ma contemporaneamente costi accettabili e buona disponibilità tecnologica e commerciale.

Una possibile risposta in tal senso può essere rappresentata dall'impiego di una tecnologia di adsorbimento con carboni attivi per la rimozione e il recupero di detti inquinanti (Rubin, 1978; AWWA, 1999; The European IPPC Bureau, 2003). Ciò grazie alle riconosciute caratteristiche dei carboni attivi quali elevata capacità di adattamento a carichi inquinanti variabili; bassi costi di esercizio, di impianto e limitato costo delle materie prime; buona efficienza di rimozione; generale reversibilità del processo; bassa selettività nei confronti degli inquinanti stessi. Queste caratteristiche giustificano il rinnovato interesse verso questa tecnologia, una delle poche ad accoppiare ad una buona efficienza anche un'ottima versatilità, elemento di primaria importanza in uno scenario mondiale che vede le acque minacciate da un numero elevatissimo di inquinanti molto diversi tra loro.

Lo scopo della ricerca è lo studio dei fenomeni di adsorbimento di alcuni microinquinanti organici dalle acque su solidi sorbenti granulari, con un'analisi termodinamica e cinetica di processo. L'attenzione è stata focalizzata su alcuni *composti organici volatili clorurati* (VOCs), il tricloroetilene ed il tetracloroetilene, scelti sulla base di un'analisi preliminare delle caratteristiche di tossicità, diffusione ed incidenza nelle acque. I composti organici volatili alifatici alogenati, ed il particolare quelli clorurati, sono considerati tra i peggiori a causa della loro tossicità, correlabile alla presenza di un legame con un alogeno che influisce sulla natura del composto, sulle sue caratteristiche chimico-fisiche e sulla persistenza della molecola.

Secondo il National Research Council (1994), essi sono tra i principali inquinanti delle acque di falda negli U.S.A; i dati relativi al nostro paese sembrano confermare quest'indicazione ed in particolare quelli relativi alla Regione Campania (ARPAC, 2005).

Lo studio termodinamico è stato incentrato sulla valutazione delle condizioni di equilibrio termodinamico al variare delle principali variabili di processo: concentrazione, temperatura, pH e salinità della soluzione; sono stati utilizzati, inoltre, differenti solidi adsorbenti tra cui diverse tipologie di carbone attivo e alcuni sorbenti derivanti da trattamenti superficiali su carbone attivo mediante acidi inorganici. Nel corso del lavoro è stato affrontato anche il caso di adsorbimento contemporaneo delle due sostanze in esame in sistema multicomponente.

Lo studio cinetico, invece, ha riguardato l'analisi delle velocità del processo e l'influenza di alcune variabili, tra cui portata e concentrazione di inquinante.

L'indagine sperimentale è stata opportunamente pianificata in modo da poter disporre di un adeguato set di dati in grado di coprire una significativa variazione di tutti i parametri investigati. Inoltre, per consentire un'adeguata interpretazione fenomenologica del processo, sono stati utilizzati alcuni modelli descrittivi, pervenendo alla definizione di un possibile meccanismo di azione del fenomeno, sia per i sistemi monocomponente che per i sistemi multicomponente.

Attesa la vastità della classe di inquinanti organici e il loro comportamento del tutto peculiare nei confronti del fenomeno dell'adsorbimento in soluzione acquosa, si ritiene necessario uno studio individuale delle singole sostanze, in modo da isolare gli effetti legati alle loro caratteristiche chimiche e fisiche nei confronti del fenomeno stesso, per poterne meglio comprenderne le dinamiche ed i meccanismi.

A questo proposito, nel seguito, viene analizzata nel dettaglio la classe di tali inquinanti, individuando le categorie più significative, ovvero quelle per le quali esiste una maggior incidenza nelle acque o quelle che presentano una tossicologia particolarmente spinta e quindi limiti legislativi particolarmente severi. L'obiettivo è quello di fornire un quadro esaustivo del problema, contemporaneamente motivando la scelta della classe di sostanze che sarà oggetto dello studio.

Capitolo 1

I MICROINQUINANTI ORGANICI NELL'AMBIENTE

I.1 – CRITERIO DI CLASSIFICAZIONE

La classe dei microinquinanti organici comprende un elevatissimo numero di sostanze con caratteristiche chimiche e fisiche molto diverse tra loro; in quest'ambito possono essere individuate due macrocategorie costituite dai composti volatili e da quelli non volatili o semivolatili, sulla base del valore della tensione di vapore ($P^{\circ}_{(T)}$) alla temperatura ambiente o, equivalentemente, sulla base della temperatura di ebollizione (T°) alla pressione atmosferica. Il criterio di classificazione proposto è basato su un parametro, la volatilità appunto, che controlla in maniera significativa la distribuzione di tali inquinanti tra le differenti fasi ambientali. In prima approssimazione, infatti, si può affermare che i composti più volatili avranno una maggior tendenza a ripartirsi tra fase liquida e fase gas (aria) rispetto a quelli semivolatili, che invece avranno maggior tendenza a ripartirsi tra fase liquida e fase solida (sedimenti, suolo, ecc.).

La differente volatilità è strettamente legata alle differenze nella struttura e nella dimensione delle molecole, che a loro volta influenzano parametri quali la solubilità in acqua, la tossicità, la biodegradabilità e la tendenza al bioaccumulo e quindi la persistenza.

Per descrivere il comportamento dei composti organici in acqua si è soliti fare riferimento anche ai *coefficienti di partizione*, parametri sperimentali adimensionali che descrivono sinteticamente la tendenza di una particolare molecola organica a ripartirsi tra la fase acquosa e una fase organica (liquida o solida) con cui sia in contatto. Tipicamente esistono due coefficienti di ripartizione:

- K_{ow} = coefficiente di partizione ottanolo-acqua
- K_{oc} = coefficiente di partizione carbonio organico-acqua

Il coefficiente K_{ow} di un determinato composto è definito come il rapporto tra la sua concentrazione di equilibrio nella fase ottanolo e quella nella fase acquosa di un sistema a due fasi ottanolo/acqua. Il suo valore può variare da $10^{-3} \div 10^7$ ed è usualmente espresso in forma logaritmica. Valori elevati di K_{ow} sono caratteristici di molecole dotate di elevata *idrofobicità*, ovvero con spiccata tendenza a lasciare la fase acquosa a vantaggio di quella organica verso la quale nutrono maggiore affinità.

Per questo motivo è possibile correlare la solubilità in acqua di composti idrofobici al valore del coefficiente K_{ow} , mediante relazioni sperimentali del tipo (Lymann *et al.*, 1990):

$$\log(1/S_w)=1.339 \log K_{ow}^{0.978} \quad (I.1)$$

in cui S_w è la solubilità del composto in esame in acqua espressa in moli/l.

Il coefficiente K_{oc} , analogamente, fornisce indicazioni sulla tendenza di un composto organico a ripartirsi tra una fase solida carboniosa e la fase acquosa di un sistema bifasico solido/liquido. Esso rappresenta il rapporto tra la concentrazione di equilibrio del composto in esame sul solido organico (espressa in mg/g) e quella in acqua (espressa in mg/l). Ciò significa che, in caso di contatto con una fase solida, sostanze con un valore elevato di K_{oc} tenderanno maggiormente ad essere adsorbite sulla superficie del solido (terreno, sedimenti, suoli in genere) piuttosto che rimanere in soluzione.

Il valore del coefficiente K_{oc} può essere stimato a partire dal valore di K_{ow} , utilizzando la relazione sperimentale seguente (Karickhoff, 1981):

$$\log K_{oc}=0.82 \log K_{ow} + 0.14 \quad (I.2)$$

Vale la pena osservare che per entrambi i coefficienti di partizione si è ipotizzato che non vi siano interazioni soluto-soluto e che i coefficienti di attività siano indipendenti dalla concentrazione.

Nel seguito viene presentata una panoramica dei principali microinquinanti organici sulla base del criterio di classificazione proposto, ovvero la volatilità, individuando le principali proprietà fisiche e chimiche, la loro rilevanza ambientale e le caratteristiche tossicologiche, i loro utilizzi e le possibili fonti di immissione nelle acque, la loro incidenza e diffusione e i possibili trattamenti depurativi per le acque da essi inquinate.

La conoscenza di tutte queste proprietà è fondamentale ai fini di una valutazione del rischio legato a queste sostanze e permette un completo inquadramento dell'ambito di ricerca.

I.2 - COMPOSTI ORGANICI VOLATILI (VOCs)

La classe dei composti organici volatili comprende tutti quei composti che, nelle condizioni di pressione atmosferica, hanno una temperatura di ebollizione inferiore ad un valore di soglia, che può essere fissato pari a circa 200°C.

Nell'ambito di questa categoria distinguiamo due principali classi di inquinanti di interesse per le acque, rappresentate dai composti *aromatici* e da quelli *alifatici*, caratterizzate da strutture molecolari profondamente diverse. Entrambe le classi comprendono anche composti alogenati, ovvero composti che presentano sostituzioni di atomi di idrogeno con eteroatomi del gruppo degli alogeni. Tali composti rivestono grande importanza nel panorama della chimica delle acque perché ad essi è associata una notevole tossicità per l'ambiente e per gli esseri viventi.

I.2.1 - Composti aromatici

I composti aromatici sono una famiglia di composti organici aventi molecola caratterizzata dalla presenza di una catena chiusa di sei atomi di carbonio, ad ognuno dei quali è legato un atomo di idrogeno, e legati fra loro in modo da formare un anello a configurazione esagonale. La molecola ha una forma planare in cui tutti i legami carbonio-carbonio sono equivalenti ed hanno una lunghezza (ed una energia) intermedia tra quella di un legame semplice e quella di un legame doppio. Tale struttura, detta anello benzenico o aromatico, caratterizza tutti gli idrocarburi e i loro derivati organici di cui il benzene è il composto base, noti appunto come composti aromatici.

Il Benzene è un idrocarburo aromatico la cui formula chimica è C_6H_6 .

A temperatura ambiente è un liquido incolore abbastanza volatile, dall'odore piuttosto gradevole, immiscibile in acqua ma miscibile in solventi organici.

Il benzene è una sostanza altamente infiammabile, ma la sua pericolosità è dovuta principalmente ai suoi effetti carcinogeni riconosciuti per l'uomo, conseguenti ad un'esposizione cronica.

In particolare è stato classificato dalle più affermate Agenzie internazionali tra cui EPA (Environmental Protection Agency), I.A.R.C. (International Agency for Research on Cancer), WHO (World Health Organization), N.I.O.S.H. (National Institute for Occupational Safety and Health), A.C.G.I.H. (American Conference of Governmental Industrial Hygienists) come sostanza di classe A1 (sostanze per le quali esiste un'accertata evidenza in relazione all'induzione di tumori nell'uomo) (EPA, 2002; WHO, 2003; IARC, 1987; French *et al.*, 2000).

L'intossicazione può anche essere acuta in seguito ad esposizione per via inalatoria e/o cutanea; in questo caso gli organi bersaglio sono il sistema nervoso centrale (con cefalea, nausea, vertigine, ecc.) ed il miocardio.

Pur essendo la pericolosità del benzene ampiamente dimostrata da numerosi studi, per il suo ampio utilizzo questa sostanza appare praticamente insostituibile. La maggior parte del benzene oggi prodotto trova impiego nella chimica come materia prima per numerosi composti secondari (tra cui etilbenzene, cicloesano, stirene e cumene), utilizzati per produrre plastiche, resine, detersivi, pesticidi, intermedi per l'industria farmaceutica, vernici, collanti, inchiostri e adesivi (ATSDR, 1997a) (NLM, 2000). E' inoltre presente nelle benzine, in percentuale massima dell'1%. La sua particolare struttura gli conferisce una buona stabilità chimica; la presenza di una nuvola elettronica delocalizzata ne determina un comportamento da base e quindi tende a dare sostituzioni *di tipo elettrofilo*, cioè con reagenti alla ricerca di elettroni (acidi di Lewis).

Attraverso la sostituzione degli atomi di idrogeno il benzene dà numerosi derivati; i più rappresentativi sono ottenuti mediante reazioni di :

1. *alchilazione*: (Toluene, Etilbenzene, Xilene, ecc.)
2. *alogenazione*: (mono-, di-, tri-, clorobenzeni con i differenti isomeri, bromobenzene, clorotolueni, ecc)
3. *nitrazione*: (mono- e di- nitrobenzene, anilina, mono- e di- nitrotoluene, cloronitrotolueni, dicloronitrobenzeni, ecc.)
4. *ossidrilazione*: (fenoli e clorofenoli)

Il benzene ed i suoi composti alchilati vengono spesso individuati con l'acronimo BTEX; quest'ultimi sono spesso utilizzati in sostituzione del benzene, con il quale condividono numerose proprietà chimiche e tossicologiche.

I composti alogenati sono utilizzati come solventi o come intermedi di sintesi per la produzione di pesticidi o erbicidi (in particolare quelli cloro-sostituiti); le proprietà tossicologiche permangono considerevoli, così come l'incidenza sull'inquinamento delle acque.

I composti nitroderivati hanno caratteristiche fisiche differenti, sono infatti generalmente solidi a temperatura ambiente. Per questo motivo hanno un'incidenza tossicologica meno rilevante; tra essi si segnalano il nitrobenzene, utilizzato principalmente per la produzione di anilina e i composti con atomi di cloro sostituenti (cloronitrobenzene e cloronitrotoluene), anch'essi utilizzati come intermedi di sintesi in particolare nell'industria dei coloranti.

Il Fenolo è uno dei derivati del benzene di maggior rilievo, caratterizzato dalla sostituzione di un atomo di idrogeno con un gruppo OH. E' una materia prima molto comune nella produzione di coloranti, di farmaci (tra cui l'aspirina) e di polimeri e per le sue proprietà antisettiche è stato usato anche come disinfettante. Ha una reattività chimica più spiccata ed una maggior solubilità in acqua che ne aumenta la possibilità di ritrovarlo in forma disciolta piuttosto che intrappolato nei sedimenti. I suoi derivati, in particolare quelli clorurati, hanno caratteristiche tossicologiche più marcate, in considerazione del fatto che vengono comunemente utilizzati come pesticidi, erbicidi ed insetticidi o loro precursori. (Agency for toxic substances and disease registry - <http://www.atsdr.cdc.gov>).

Le tecnologie depurative di acque inquinate da BTEX comprendono processi biologici, sistemi di 'air stripping' e processi a membrana (Banat e Simandl, 1996) e processi di adsorbimento su matrice solida di diversa natura (Bansode *et al.*, 2003), in particolare su carbone attivo (Chiang *et al.*, 2002; Hindarso *et al.*, 2001). In tempi più recenti sono stati proposti anche processi ossidativi con UV/H₂O₂ (Daifullah e Mohamed, 2004).

Per i composti alogenati e nitroderivati vengono utilizzati, rispettivamente, processi di dealogenazione catalitica (Keane *et al.*, 2003) e sistemi biologici (Majumder e Gupta, 2003), oltre all'utilizzo di carboni attivi granulari (Paune *et al.*, 1998).

Per la loro rilevanza chimica, tossicologica ed ambientale, i fenoli rappresentano una delle classi di organici oggetto di maggior attenzione; numerosi sono i lavori di letteratura incentrati sullo studio di differenti tecnologie di rimozione dalle acque. Molti di questi sono focalizzati sui processi di adsorbimento su carbone attivo (Furuya *et al.*, 1997; Moreno-Castilla, 2003; Terzyk, 2004). Per il trattamento delle acque sono utilizzati anche trattamenti ossidativi avanzati con ozono, UV, H₂O₂ o trattamenti combinati (Han *et al.*, 2004) e processi biologici, per reflui con concentrazioni sufficientemente basse da non inibire l'attività dei microrganismi.

I.2.2 - Composti alifatici

La categoria dei composti alifatici comprende composti contenenti nella molecola una catena aperta di atomi di carbonio; in questa classe si distinguono composti *saturi*, caratterizzati dalla presenza di legami semplici e di una conseguente scarsa reattività e composti *insaturi*, in cui sono presenti doppi o tripli legami tra atomi di carbonio e caratterizzati da una maggiore reattività.

Nell'ambito di questa classe vengono annoverati sia composti non alogenati che composti alogenati, ai quali, come già detto, compete una maggior tossicità. Tra i primi si segnalano Metil-

etil-chetone (MEK), Metil-t-butil etere (MTBE), Acetone, Formaldeide, Acetaldeide, Acetato di vinile, Acrilnitrile, Isobutanolo e in generale gli idrocarburi alifatici a catena lunga.

Nell'ambito dei composti alogenati, invece, esistono numerosi composti di sintesi frequentemente utilizzati specie in ambito industriale e che quindi rappresentano potenziali contaminanti delle acque. I dati relativi alle emissioni e quelli tossicologici permettono di individuarne i principali, rappresentati da: Cloruro di Vinile, Diclorometano, Cloroformio, 1,2-Dicloroetano, Cloruro di metilene, Tetraclorometano, 1,2-Cis-dicloroetilene e 1,2-Trans-dicloroetilene, Tricloroetilene (TCE), Tetracloroetilene (PCE), Bromometano, Bromoformio, Esaclorobutadiene, ecc

Gli utilizzi di questi composti sono piuttosto vari e differenziati, anche se per le loro caratteristiche chimiche sono molto spesso utilizzati come solventi industriali. Più in generale vengono utilizzati per la pulitura a secco, come solventi per l'estrazione di particolari composti, nei processi di lavorazione della plastica, della gomma, della carta e di vernici ed adesivi. In particolare, il cloruro di vinile è uno degli intermedi di sintesi più importanti per la produzione di plastica PVC; il cloroformio, utilizzato in passato come disinfettante, è impiegato nella manifattura di alcuni refrigeranti e come solvente di estrazione; il Diclorometano è uno dei solventi di estrazione di maggior impiego nella chimica da laboratorio; il Tricloroetilene è utilizzato come smacchiatore, principalmente di parti metalliche nell'industria delle automobili e metallurgica; il Tetracloroetilene è utilizzato come intermedio di sintesi e come solvente nei lavaggi a secco; ecc. Per quanto concerne gli effetti tossicologici si può affermare che, benché gli effetti cambiano in funzione del tipo di sostanza, tutti i composti alifatici, in particolare quelli alogenati, hanno proprietà narcotiche e neurotossiche e quasi tutti possiedono tossicità epatica, renale ed emopoietica.

Le intossicazioni possono determinarsi attraverso le vie respiratorie oppure per assorbimento cutaneo. In caso di un'esposizione acuta provocano irritazioni alle vie respiratorie e digestive, agli occhi e possono inoltre comportare delle reazioni allergiche. I soggetti colpiti possono denotare disturbi neurologici, mal di testa, vertigini o nausea, lacrimazione, fotofobia, disturbi della vista, afonia, prurito, eczemi. L'esposizione cronica nuoce al sistema immunitario e un assorbimento prolungato può dare origine ad anemie, effetti genotossici, leucemie, neoplasie di cute e mucose e altre forme tumorali. (Agency for toxic substances and disease registry - <http://www.atsdr.cdc.gov>) Gli usi sopradescritti giustificano ampiamente l'incidenza diretta di questi inquinanti nelle acque. A questo proposito vale la pena citare un gruppo di composti che viene indicato come Trialometani (THM), tra cui i già citati Cloroformio e Bromoformio e Diclorobromometano,

Dibromoclorometano, ecc., sostanze che si originano a seguito dei processi di clorazione delle acque, in particolare quelli condotti utilizzando ipoclorito di sodio.

Per la loro natura chimica, in particolare a causa della loro elevata volatilità, molti composti alifatici esplicano la loro azione inquinante anche in atmosfera, con emissioni legate a fenomeni di combustione, ai gas di scarico dei veicoli, a rilasci da materiali di costruzione quali schiume isolanti, pitture, moquette, linoleum, vernici, legni della carpenteria o dei pavimenti, rivestimenti plastici, ecc., oppure da prodotti per l'igiene e per la manutenzione della casa quali cosmetici, insetticidi, antitarne e in generale spray, o più in generale da prodotti di pulizia, tra cui detersivi, smacchiatori, diluenti, ecc.

Per la depurazione delle acque inquinate da VOCs alifatici sono state adottate nel tempo variegate tecnologie; la loro struttura molecolare, se confrontata con composti semivolatili, appare sufficientemente semplice da consentire numerosi tipi di intervento, tra cui trattamenti biologici con utilizzo di particolari specie di microrganismi (Hashimoto *et al.*, 2000); impiego di processi a membrana (Couffin *et al.*, 1998); trattamenti con carbone attivo (Kilduff *et al.*, 1998; Bemnowska *et al.*, 2003; Lei *et al.*, 2005;) o altro solido adsorbente; utilizzo di tecniche ossidative affermate con l'utilizzo anche accoppiato, di sistemi ad UV, H₂O₂ ed ozono (Hirvonen *et al.*, 1996; Sunder e Hempel, 1997) fino all'adozione di tecniche basate sull'impiego di barriere reattive (Vogan *et al.*, 1999).

I.3 - COMPOSTI ORGANICI SEMI-VOLATILI

A questa classe appartengono composti con temperature di ebollizione elevate in condizioni atmosferiche, alcuni dei quali sono solidi a temperatura ambiente e con una solubilità in acqua generalmente molto ridotta. Sono raggruppati in famiglie sulla base di affinità chimiche ma anche in base ai loro utilizzi, che ne condizionano l'incidenza nella contaminazione delle acque.

I.3.1 - Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA)

Gli Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA) sono una famiglia di composti idrocarburici ad alto peso molecolare generalmente contenenti solo atomi di carbonio e idrogeno, ma che possono presentare anche sostituzioni di gruppi alchilici, cicloalchilici o eteroatomi tipo azoto o zolfo.

La molecola è formata da due o più anelli benzenici uniti fra loro in un'unica struttura piana, attraverso coppie di atomi di carbonio condivisi tra anelli adiacenti.

Le proprietà chimiche e fisiche dipendono dalle loro dimensioni (numero di atomi di carbonio) e dalla struttura geometrica della molecola. In generale gli IPA presentano polarità debole o nulla quindi bassa solubilità in acqua; hanno buona solubilità in molti solventi organici e nei lipidi e per questo possono dare fenomeni di bioaccumulo; inoltre hanno alto punto di fusione e di ebollizione, e bassa tensione di vapore. I composti con struttura formata da un massimo di quattro anelli si trovano in genere allo stato vapore a temperatura ambiente, ovvero rimangono in forma gassosa quando vengono immessi nell'atmosfera. All'aumentare della massa molecolare la solubilità decresce, il punto di ebollizione e di fusione aumentano, la pressione di vapore diminuisce e a temperatura ambiente si ritrovano allo stato solido.

Esistono più di mille diversi IPA, ovviamente con differenti caratteristiche chimiche e tossicologiche. Tra essi vengono segnalati 16 composti più pericolosi per l'uomo e per l'ambiente, tra cui il benzo(a)Pirene è quello ritenuto più tossico. (EPA, 1993b), (ATSDR, 1995), (Lee *et al.*, 1981). Per questi composti è stato accertato un elevato grado di tossicità per gli esseri viventi, sia per esposizione cronica che accidentale; i principali effetti riguardano la pelle, il sistema respiratorio, l'apparato digestivo e quello urinario. Inoltre la IARC (International Agency for Research on Cancer) ha inserito il Benzo(a)Pirene e altri IPA con 4-6 anelli condensati, rispettivamente nelle classi 2A e 2B (possibili o probabili cancerogeni per l'uomo) (WHO, 1998), (IARC, 1987).

La presenza degli IPA nell'ambiente può essere legata sia a fonti antropiche che naturali. La maggior parte degli IPA presenti nell'ambiente ha origine da attività antropiche, principalmente rappresentate dalle attività industriali legate alla combustione di combustibili fossili, agli impianti di produzione dell'energia, all'impiego e alla lavorazione di asfalti, ai versamenti accidentali e non in mare, alle deposizioni atmosferiche di aerosol da combustione. Essi si formano durante la combustione incompleta di combustibili di origine fossile (benzina, gasolio, carbone, ecc.) o di altro materiale organico secondo complessi meccanismi di reazione (WHO, 1998).

L'ossidazione fotochimica è uno fra i più importanti processi di decomposizione degli IPA (Miller e Olejnik, 2001). Inoltre essi possono subire meccanismi di degradazione attraverso una sequenza di reazioni radicaliche, per esempio per reazione con ozono, che hanno inizio con l'aggiunta di un radicale OH.

Gli IPA rappresentano importanti inquinanti delle acque, in cui sono immessi, in quantità notevole, dalla produzione di distillati del catrame di carbone, come il cresoto, un conservante del legno. La loro presenza è connessa anche alla fuoriuscita del petrolio dalle petroliere, dalle

raffinerie, e dai punti di trivellazione del petrolio in mare aperto. L'inquinamento delle acque può risultare anche da meccanismi di trasporto, cosicché anche quando emessi in forma gassosa in atmosfera, essi tendano rapidamente a condensare e a venire adsorbiti sulla superficie delle particelle di fuliggine e di cenere o giungere al suolo attraverso meccanismi di precipitazione, sia di tipo gravitazionale e diffusionale che meteorologico.

Data la loro scarsa solubilità in acqua, gli IPA si trovano, nell'ambiente acquatico, prevalentemente nei sedimenti. Questa caratteristica costituisce un meccanismo di sottrazione alla fase liquida, anche se, in base alle condizioni del mezzo, può determinare un accumulo ed un successivo lento rilascio, consentendone così il trasporto e la diffusione. In definitiva, la dispersione dipende da fattori quali la solubilità in acqua, la velocità di degradazione ed i fenomeni di risospensione di sedimenti inquinati; in particolare composti più solubili hanno maggiore capacità di dispersione, al contrario, composti meno solubili hanno maggiore tendenza ad associarsi alle particelle sospese nell'acqua o ad essere inglobati nei sedimenti.

Per quanto riguarda sistemi di trattamento di acque inquinate da IPA si segnalano processi di degradazione mediante fotolisi con UV/H₂O₂ (An e Carraway, 2002), mediante ozono o con sistemi accoppiati UV/biologici (Guieyette *et al.*, 2004) e sistemi di rimozione mediante cattura su matrice solida quali zeoliti (Chang *et al.*, 2004), polietilene a bassa densità (Simko *et al.*, 1999), fuliggine e carbone (Van Noort *et al.*, 2004; Jonker e Koelemans, 2002) e carboni attivi (Van Noort *et al.*, 2004; Walters e Luthy, 1984).

I.3.2 - Policlorobifenili (PCB)

I policlorobifenili (PCB) costituiscono una classe di 209 composti, costituiti da due anelli aromatici (bifenile) e aventi da 1 a 10 atomi di cloro come sostituenti della molecola del bifenile. Da un punto di vista chimico essi rappresentano delle miscele di idrocarburi aromatici clorurati i cui singoli componenti possono essere moltissimi e differenti fra loro per il numero (omologhi) e la disposizione (isomeri) nella molecola degli atomi di cloro. Tali differenze di composizione e struttura comportano apprezzabili differenze del comportamento chimico, fisico, biologico e tossicologico. Pertanto quelle che vengono rilevate sulle miscele non sono altro che le proprietà risultanti dalla combinazione delle singole caratteristiche di ciascun componente. Generalmente, con la sigla "PCB" si fa riferimento oltre ai policlorobifenili anche i policlorotriifenili (PCT) che sono simili da un punto di vista chimico-fisico e presentano caratteristiche tossicologiche e impieghi analoghi, benché siano meno diffusi.

Sono sostanze generalmente liquide, si presentano sotto l'aspetto di oli a bassa viscosità, di colore giallo con densità superiore a quella dell'acqua e crescente in funzione del grado di clorurazione medio (tanto che i PCB ad elevato contenuto di cloro possono avere consistenza solida), con bassa tensione di vapore, altobollenti (presentano punti di ebollizione intorno ai 300 °C a pressione ambiente), solubili nei principali solventi organici e in generale negli oli minerali, e scarsamente solubili in acqua (ATSDR, 1997b).

I PCB sono stati ormai messi al bando con l'approvazione della Convenzione di Stoccolma (2001), con la quale si sancisce il divieto di commercializzazione e di utilizzo di apparecchiature che ne fanno uso. Nonostante ciò, per l'uso massiccio che ne è stato fatto in passato, essi sono ancora considerati tra gli inquinanti più pericolosi per la loro tossicità nei confronti dell'uomo e dell'ambiente. La loro estrema stabilità ai diversi attacchi chimici li rende difficilmente degradabili, acuendo la loro persistenza ambientale e l'effetto di bioaccumulazione negli organismi viventi (NIOSH, 1977).

Gli studi epidemiologici riferiscono di possibili effetti tossici sia in forma acuta, caratterizzati da irritazione delle vie respiratorie, astenia e torpore, vomito, epigastralgia e acne clorica, sia per esposizione cronica con comparsa di acne, eczema, iperpigmentazione cutanea, edemi palpebrali e congiuntivali, anemia, depressione del sistema immunitario ed epatopatia cronica.

Inoltre, l'Agenzia Internazionale per le Ricerche sul Cancro (IARC) ha classificato anche i PCB come probabili agenti cancerogeni per l'uomo (classe 2B) (IARC, 1977).

Le applicazioni pratiche dei PCB hanno riguardato le loro proprietà dielettriche, di inerzia chimica, di resistenza al calore ed al fuoco, e di ridotta variabilità delle caratteristiche fisiche nel tempo e sotto l'azione di forti sollecitazioni (alta pressione); per questi motivi risultano adatti a numerosi impieghi industriali (dielettrici per trasformatori e condensatori, fluidi per il trasporto del calore, inchiostri da stampa, vernici, plastificanti, oli da taglio, ecc.) (Erickson, 1986; ATSDR, 1997b).

I PCB sono composti di sintesi che possono disperdersi nell'ambiente per diverse cause, quali: spillamento, tracimazione, evaporazione e trasudazione dalle apparecchiature che li contengono; sversamento accidentale o volontario nelle varie fasi di manipolazione e trasporto. Il rischio di contaminazione ambientale è fortemente acuito dalla loro persistenza e dai fenomeni di trasporto che subiscono nelle diverse fasi ambientali (aria, acqua, suolo), che li rendono inquinanti ubiquitari.

Le caratteristiche chimiche sopraesposte rendono i PCB di solito inerti a trattamenti ossidativi e biologici; il solo trattamento termico ad elevate temperature è in grado di distruggere questi composti (Pavan *et al.*, 2003). Il coinvolgimento di un fluido contenente PCB in un processo

di combustione, però, determina la formazione di inquinanti di estremo rilievo, quali le policlorodibenzodiossine (PCDD) e i policlorodibenzofurani (PCDF), con evidenti conseguenze per la salute dell'uomo e dell'ambiente.

La rimozione dalle acque rimane un problema annoso, per il quale sono stati effettuati numerosi studi che riguardano l'adsorbimento su fuliggine (Van Noort *et al.*, 2004; Jonker e Koelemans, 2002) o su carbone attivo (Sotelo *et al.*, 2002) e, in tempi più recenti, sistemi di ossidazione avanzata, fotolisi e processi Fenton (Kastanek *et al.*, 2005).

I.3.3 - Pesticidi

In questa categoria rientrano numerose sostanze e composti dalla natura chimica piuttosto eterogenea e accomunati appunto dallo scopo per il quale vengono prodotti. I pesticidi sono sostanze chimiche, naturali o di sintesi, utilizzate in agricoltura per l'eliminazione sistematica di determinate specie viventi ritenute nocive per le colture, quali batteri, muffe, funghi, insetti, topi e qualsiasi altra specie ritenuta dannosa. Sono composti molto diversi, che vanno da estratti di piante come il piretro, a sali e olii minerali, fino ai più sofisticati composti organici, quelli le cui interazioni con l'ambiente e col corpo umano sono ancora poco conosciute.

I pesticidi possono essere distinti in base alla classe chimica (ditiocarbammati, organofosforati, organoclorurati, piretroidi, ecc.) oppure in base al particolare utilizzo che ne viene fatto (erbicidi o diserbanti, insetticidi e anticrittogamici). Quelli più comunemente utilizzati sono: Acido cloroacetico, Acido 2,4di- e 2,4,5 triclorofenossiacetico, Aldrin, Dieldrin, Clordano, Diclorodifenildicloroetano (DDT), Endosulfan, Lindano (γ isomero dell'Esaclorocicloesano), Esaclorobenzene, Atrazina, Chlorphirifos, Alachlor, Malathion, Bentazone, Carbaril, ecc. (EPA, 1993a).

Gli effetti dannosi alla salute provocati dai pesticidi sono ovviamente proporzionali alla quantità di sostanza assorbita e ai tempi di esposizione, oltre che alle caratteristiche proprie di ciascuna sostanza. Essi possono essere assorbiti per inalazione, per contatto cutaneo, o attraverso l'apparato digerente. L'esposizione ad alcuni pesticidi causa insorgenza di disturbi al fegato, malattie polmonari, malattie della pelle e del sangue, disturbi neuromotori. Diversi pesticidi sono cancerogeni per l'essere umano; tra gli erbicidi, per esempio, l'atrazina è stata indicata come possibile causa dell'insorgenza di tumori. Alcuni diserbanti possono avere un ruolo nell'insorgenza del tumore ovarico, mentre i pesticidi a base di arsenico sembrano essere associati al cancro al polmone (IARC, 2004; Lega Ambiente, 2005).

In base a queste evidenze tossicologiche, alcuni pesticidi tra i più utilizzati e rappresentativi sono stati definitivamente messi al bando dalla già citata Convenzione di Stoccolma, che ne vieta espressamente la fabbricazione, il commercio e l'impiego.

Il loro utilizzo estensivo in agricoltura comporta notevoli problemi, legati al fatto che essi sono comunemente sostanze xenobiotiche in grado di alterare profondamente tutti i normali cicli biologici e le dinamiche della catena trofica.

Molti pesticidi, infatti, non sono biodegradabili e quindi tendono ad accumularsi nell'ambiente e a presentare marcati fenomeni di biomagnificazione. Per questo motivo, la principale fonte di esposizione per l'uomo è l'alimentazione, se si esclude il contatto diretto accidentale (EPA, 1993a).

Inoltre l'uso eccessivo di pesticidi determina un aumento della resistenza agli stessi che microrganismi e piante infestanti sviluppano nel tempo, fino a diventarne immuni, cosicché per combatterli occorre aumentare le dosi o la tossicità delle sostanze, sintetizzando nuovi composti.

L'utilizzo in agricoltura, il conseguente inquinamento dei suoli e fenomeni di lisciviazione degli stessi, possono determinare inquinamenti delle falde e quindi l'immissione nelle acque di taluni composti.

Le tecnologie proposte per la rimozione dalle acque dei pesticidi comprendono principalmente processi di nanofiltrazione (Van Der Bruggen, 1998), processi di adsorbimento a carboni attivi (Sotelo, 2002) e processi foto-Fenton (Huston, 1999).

I.3.4 - Diossine e Furani

Le policlorodibenzo-p-diossine (PCDD o "diossine") e i policlorodibenzofurani (PCDF o "furani") sono due serie di composti organici aventi proprietà chimico-fisiche e tossicologiche simili. Sono idrocarburi aromatici clorurati con struttura planare, ovvero formata da due anelli benzenici uniti tra loro da ponti ossigeno (due per le PCDD, uno solo per i PCDF), e caratterizzati dalla sostituzione di uno o più atomi di idrogeno con atomi di cloro.

Diossine e furani sono microinquinanti organici persistenti (POPs) tra i più tossici riconosciuti, resistenti al degrado (vengono distrutti solo per combustione a oltre 800 °C.) e non biodegradabili, quindi una volta immesse nell'ambiente vi permangono a lungo alterando tutti i cicli naturali e diffondendosi capillarmente. In condizioni ambientali tipiche esse tendono alla bioconcentrazione e presentano processi di biomagnificazione, raggiungendo facilmente concentrazioni potenzialmente rilevanti sul piano tossicologico. Tali caratteristiche sono da ascrivere alla struttura chimica, caratterizzata da elevata stabilità, bassa volatilità e notevole lipoaffinità che ne favorisce un accumulo nei tessuti degli organismi viventi (ATSDR, 1989).

Non avendo alcun utilizzo pratico, la loro esistenza è legata ad eventi accidentali, generalmente come sottoprodotto indesiderato di svariate produzioni chimiche, per esempio gli acidi 2,4-diclorofenossiacetico e 2,4,5-triclorofenossiacetico, noti diserbanti, e di processi di combustione naturali e artificiali. Le diossine vengono prodotte quando materiale organico è bruciato in presenza di cloro, sia esso ione cloruro o presente in composti organici clorurati (ad esempio, il PVC). È pertanto frequente trovarle nei fumi degli impianti di incenerimento di rifiuti urbani e rifiuti clinici. Le diossine si generano anche in assenza di combustione, ad esempio nella sbiancatura della carta e dei tessuti fatta con cloro, nella produzione di clorofenoli e nella produzione di PVC. A causa delle loro caratteristiche di tossicità, queste sostanze rappresentano una minaccia per la salute umana e per l'ambiente e, proprio per la loro tendenza ad accumularsi nei tessuti viventi, anche un'esposizione prolungata a livelli minimi può recare danni. È questo il motivo per cui, pur essendo inquinanti raramente emessi direttamente nelle acque, una loro immissione anche in concentrazioni molto basse può determinare notevoli effetti sugli esseri viventi. Gli effetti tossici sulla salute umana e sull'ambiente sono chiaramente riconosciuti, tra essi si segnalano dermatossicità (cloracne), immunotossicità, disturbi della funzionalità riproduttiva, del sistema endocrino e del sistema nervoso (ATSDR, 1989). Tutti gli studi effettuati sulla tossicità delle diossine sembrano concordare sul fatto che la 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-diossina sia la molecola più tossica tra tutti i possibili isomeri e che, in oltre, ha accertati effetti carcinogeni (IARC, 1997). Anche per le diossine ed i furani sono stati proposte tecnologie di rimozione basate su adsorbimento su solidi carboniosi (Matzing *et al.*, 2001) o mediante filtrazione rapida su letto di sabbia (Kim *et al.*, 2002).

I.4 - EMISSIONI DI ORIGINE ANTROPICA

La maggior parte dei microinquinanti organici è rappresentata da composti di sintesi e quindi la loro presenza nelle acque è legata principalmente ad attività antropiche. Per questo motivo, in alcuni casi, le informazioni relative alle emissioni sono determinate attraverso campagne di monitoraggio sui corpi idrici, piuttosto che attraverso informazioni dirette sulle fonti di emissione, difficilmente ottenibili in maniera capillare sul territorio.

In Italia, il registro nazionale I.N.E.S. (Inventario Nazionale delle Emissioni e loro Sorgenti) raccoglie informazioni sulle emissioni in aria ed acqua di specifici inquinanti provenienti dai principali settori produttivi (attività energetiche, produzione e trasformazione dei metalli, industria dei prodotti minerali, industria chimica e impianti chimici, gestione dei rifiuti, ecc.).

E' opportuno sottolineare che i dati riportati sono raccolti sulla base di dichiarazioni rese dai gestori dei suddetti impianti, alle quali sono essi tenuti in base al D.Lgs 152/06. In particolare, il decreto stabilisce che i gestori degli stabilimenti trasmettano all'Autorità Competente e al Ministero dell'Ambiente per il tramite dell'Agenzia Nazionale per la Protezione dell'Ambiente e i Servizi Tecnici (APAT), entro il 30 aprile di ogni anno, i dati caratteristici relativi all'impianto e alle emissioni in aria e acqua, dell'anno precedente.

Le informazioni sulle emissioni in acqua possono essere distinte in scarichi diretti ed indiretti. Lo scarico diretto è lo scarico avviato direttamente al corpo idrico recettore, anche dopo eventuale depurazione interna al complesso. Lo scarico indiretto è lo scarico avviato, previo trasferimento tramite fognatura, ad un impianto di depurazione esterno al complesso.

In ambito europeo, i dati sono raccolti nell'omologo registro europeo E.P.E.R. (European Pollutant Emission Register); entrambi i registri sono nati nell'ambito della direttiva 96/61/CE sulla prevenzione e la riduzione integrata dell'inquinamento meglio nota come direttiva IPPC (Integrated Pollution Prevention and Control).

In tabella I.1 si riportano i dati ricavati dal registro I.N.E.S. relativi alle emissioni di alcuni microinquinanti organici sul territorio italiano. Tali valori sono riferiti agli anni 2002 e 2003 e sono divisi per fase ambientale (aria e acqua) (<http://www.eper.sinanet.apat.it>):

	Acqua (kg/anno)		Aria (kg/anno)	
	2002	2003	2002	2003
Benzene			517426.1	475832.5
BTEX (Benzene, Toluene, Etilbenzene, Xilene)	95344.1	160921.7		
Cloroformio				536.2
Composti Organici alogenati	24079.2	6920.0		
1,2-Dicloroetano	4273.3	1580.6	19763.9	19629.9
Diclorometano	5512.6	1582.6	191477.0	180430.9
Esaclorobutadiene	6.5	20.0		
Esaclorocicloesano		12.3		
Esaclorobenzene		12.2		
Fenoli	126131.2	113534.4		
Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA)	8019.5	4587.6	29623.5	25481.5
Pentaclorobenzene	12.9	48.0		
Policlorobifenili (PCB)			195.5	128.7
Policlorodibenzodiossine +Policlorodibenzofurani			232.5	106.9
Tetracloroetilene			33158.0	43770.0
Tetraclorometano			138.7	
Tricloroetilene			4789.0	3286.0

Tabella I.1 - Dati relativi alle emissioni di alcuni microinquinanti organici sul territorio italiano, riferiti agli anni 2002 e 2003, e ricavati dal registro I.N.E.S..

In tabella I.2 sono riportati i dati relativi all'Unione Europea, ricavabili dal registro E.P.E.R., e riferiti all'anno 2001 (<http://eper.cec.eu.int/eper>):

	Acqua (tons/anno)	Aria (tons/anno)
Benzene		3961.33
BTEX (Benzene, Toluene, Etilbenzene, Xilene)	331.13	
Cloroformio		234.44
Composti Organici alogenati	3073.83	
1,2-Dicloroetano	24.06	2302.45
Diclorometano	113.68	5930.38
Esaclorobutadiene	0.02850	
Esaclorocicloesano	0.1666	
Esaclorobenzene	0.01548	
Fenoli	1323.19	
Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA)	26.95	258.93
Pentaclorofenolo		0.469
Policlorodibenzodiossine +Policlorodibenzofurani		0.8013 kg
Tetracloroetilene		754.85
Tetraclorometano		109.05
Triclorobenzene		0.072
1,1,1-tricloroetano		0.185
Tricloroetilene		2704.03

Tabella I.2 - Dati relativi alle emissioni di alcuni microinquinanti organici sul territorio dell'Unione Europea, riferiti all'anno 2001, e ricavati dal registro E.P.E.R..

In tabella I.3, infine, sono riportati i dati sugli scarichi in acque superficiali e sotterranee nel territorio degli Stati Uniti relative all'anno 2004, così come riportate sul sito dell'EPA:

	Scarichi in acque superficiali (lb/anno)	Scarichi in acque sotterranee (lb/anno)
1,1,1-Tricloroetano	202	-
1,2-Dicloroetano	1377	548545
Alachlor	9	0
Aldrin	0	0
Atrazina	4883	4736
Benzene	16051	435562
Triclorobenzeni	259	250
Tetraclorometano	678	103460
Clordano	35	3
Clorobenzene	707	76333
Cloroformio	15413	206919
Diclorometano	6774	275880
Etilbenzene	19125	920664
Esaclorobutadiene	5	-
Esaclorobenzene	133	19
Malation	10288	171
Mtbe	40177	81190
Naftalene	17809	174589
Fenolo	85700	1320964
Pcbs	2	-
Tetracloroetilene	519	142830
Toluene	266244	937280
Tricloroetilene	216	130581
Cloruro Di Vinile	228	84114
Xilene	28554	1129141
Diossine e Furani (Gr/Anno)	1407.5	443.29

Tabella I.3 - Dati relativi alle emissioni di alcuni microinquinanti organici nelle acque superficiali e sotterranee nel territorio degli Stati Uniti, riferiti all'anno 2004 e ricavati dai registri dell'EPA.

Per quanto riguarda i dati sulle acque sotterranee, la loro disponibilità è legata unicamente a campagne di monitoraggio. L' Agenzia Nazionale per la Protezione dell'Ambiente e i Servizi Tecnici (APAT) riferisce della presenza nelle acque sotterranee principalmente di composti organici volatili quali cloroformio, 1,1,1-tricloroetano, tricloroetilene e tetracloroetilene (APAT, 2004). Campagne di monitoraggio condotte dall'ARPAC (Azienda Regionale Protezione Ambientale Campania) confermano sostanzialmente il trend nazionale, evidenziando la particolare presenza di tricloroetilene e tetracloroetilene, probabilmente dovuta ad un consistente impiego in ambito industriale (Arpac, 2005).

I.5 – NORMATIVA

Le indicazioni fornite dai dati tossicologici e la diffusione delle fonti di emissione, principalmente di origine antropica, obbligano ad intraprendere azioni concrete nei confronti della diffusione dei microinquinanti organici nelle acque. L'attuazione di adeguate campagne di monitoraggio rappresenta un primo passo necessario per il progetto di azioni di intervento mirate, che vanno dalla bonifica di siti inquinati alla depurazione di reflui civili ed industriali.

L'obiettivo di salvaguardia ambientale deve necessariamente avvalersi anche di strumenti preventivi, ovvero di una legislazione che permetta di regolare opportunamente l'immissione di taluni composti nell'ambiente.

La crescente sensibilità verso i problemi legati alla presenza di microinquinanti nelle acque, diretta conseguenza di un'evoluzione delle conoscenze scientifiche in materia, si è tradotta in un sistema di norme sempre più stringenti che mirano ad un controllo delle singole matrici ambientali. In Italia, la normativa relativa ai limiti per le acque potabili è contenuta nel d.Lgs n. 31 del 2 febbraio 2001, che sostituisce ed implementa il D.P.R. n. 236 del 24 maggio 1988.

La legge di riferimento che regolamenta la presenza di sostanze inquinanti nei suoli e nelle acque sotterranee e superficiali, nonché i limiti sulle emissioni sia di reflui civili che industriali nelle acque superficiali, in fognatura pubblica e nel suolo, è il D.Lgs n. 152 del 3 aprile 2006. Tale legge ha unificato e sostituito la precedente normativa (D.Lgs n.152, 11 Maggio 1999 e D.M. n. 471 del 25 Ottobre 1999) confermando tutti i limiti da esse precedentemente imposti per tutti i composti organici fin qui analizzati e, inoltre, ha introdotto nuovi vincoli relativi alle emissioni nei cicli produttivi degli inquinanti stessi. Tutti i valori limite prescritti da detta legge possono essere resi più stringenti dagli organi regionali preposti, sulla base di specifici piani di tutela delle acque.

Tale normativa, inoltre, fissa i criteri metodologici e temporali per il monitoraggio dei corpi idrici, sulla base dell'attribuzione delle caratteristiche di "priorità" e "pericolosità" date a taluni inquinanti. Inoltre, sono segnalati i criteri per l'individuazione delle aree sensibili e il piano di indagini finalizzato alla definizione dello stato del sottosuolo e sono illustrati i criteri generali di interventi di bonifica e ripristino ambientale, di messa in sicurezza e le migliori tecniche di intervento a costi sopportabili.

In Europa, la normativa di riferimento per le acque è la 2000/60/CE e successivi aggiornamenti. Con questa direttiva-quadro l'Unione Europea organizza la gestione delle acque interne superficiali, sotterranee, di transizione e costiere per prevenirne e ridurre l'inquinamento, proteggere l'ambiente e migliorare le condizioni degli ecosistemi acquatici. In Italia tale normativa è stata recepita dal D.M. n.367 del 6 novembre 2003, in cui sono fissate linee guida programmatiche,

imponendo il raggiungimento di uno standard di qualità chimico per le sostanze pericolose, da conseguire in due successivi passi temporali, rispettivamente con scadenza 2008 e 2015. I nuovi limiti per i microinquinanti organici, differenziati per acque dolci superficiali, acque salate o lagunari, risultano essere particolarmente restrittivi, con il preciso intento di preservare l'intero ecosistema acquatico.

Un quadro completo di tutte le norme attualmente in vigore sui limiti di concentrazione e di emissione di alcuni microinquinanti organici è riportato in tabella I.3, nella quale vengono riportati anche i metodi di analisi certificati dall' American Water Works Association e i relativi limiti di rilevabilità in acqua (Clesceri *et al.*, 1998).

Composto	Qualità acque superficiali – Limite 2008 ¹ (µg/l)	Qualità acque superficiali – Limite 2015 ² (µg/l)	Qualità acque sotterranee ³ (µg/L)	Scarico in acque superficiali ³ (mg/l)	Scarico in rete fognaria ³ (mg/l)	Limite di rilevabilità in acqua (µg/l)	Metodo di Analisi
VOCs Aromatici							LLE or EST or PNT pre-concentration
Benzene	0.5	0.2	1	0.2	0.4	0,2	GC/FID – GC/MS
Etilbenzene	5	1	50	0.2	0.4	0,1	GC/PID
m,p,o-xylene	5	1	10	0.2	0.4	0,5	"
Toluene	5	1	15	0.2	0.4	0,1	"
Clorobenzene	3	1	40	0.2	0.4	0,05	"
Diclorobenzene	5	1	20	0.2	0.4	0,05	"
1,2,4-triclorobenzene	0.1	0.01	190	0.2	0.4	0,05	"
Pentaclorobenzene	0.03	0.003	5	0.2	0.4	0.01	GC/ECD – GC/MS
3-Clorotoluene	1	0.1	--	0.2	0.4		GC/PID
Fenolo	1	0.1	--	0.5	0.1		LLE+ GC/FID-ECD
4-clorofenolo	4	1	180	--	--	0,5	"
2,4,5-triclorofenolo	1	0.3	5	--	--	0,5	"
VOC Alifatici							GC/ECD – GC/MS
Cloruro di Vinile	0.5		0.5	1	1	--	"
diclorometano	10	1		1	1	6	"
1,2-dicloroetano	3	0.3-	3	1	1	1	
1,2-dicloropropano	10	--	0.15	1	1	1	"
Tetracloruro di carbonio	7	--	--	1	1	0.02	GC/ECD – GC/MS
1,1,2-tricloroetano	10	--	0.2	1	1	0,02	GC/ECD – GC/MS
Triclorometano (cloroformio)	10	1	0.15	1	1	0,01	GC/ECD – GC/MS
Tricloroetilene	10	--	1.5	1	1		"
Tetracloroetilene	10	--	1.1	1	1		"
Esaclorobutadiene	0.01	0.001	0.15	1	1	0.01	GC/PID

¹ Il limite è relativo al decreto 6/11/2003 n°367 ed i relativi valori saranno validi a partire dal 31/12/2008 e confermato dal D.Lgs 152/2006

² Il limite è relativo al decreto 6/11/2003 n°367 ed i relativi valori saranno validi a partire dal 31/12/2015

³ Il limite è relativo al D.Lgs 152/2006

Idrocarburi Policiclici aromatici (IPA)							LLE+ HPLC+ F (UV) GC/FID or MS
Antracene	0.1	0.001	--	--	--	0,02	"
Benzo(a)antracene			0.1	--	--	0,01	"
Benzo(a)pyrene	0.004	0.0001	0.01	--	--	0,01	"
Benzo(b)fluorantene	0.004	0.0001	0.1	--	--	0,01	"
Benzo(g,h,i)perylene	0.004	0.0005	0.01	--	--	0,01	"
Benzo(k)fluorantene	0.004	0.0001	0.05	--	--	0,01	"
Fluorantene	0.1	0.01	--	--	--	0,01	"
indeno(1,2,3-cd)pyrene	0.004	0.0001	0.01	--	--	0,01	"
Naftalene	0.1	0.01	--	--	--	0,01	"
Policloro bifenili (PCB)							LLE + GC/ECD (LLE + GC/MS)
PCB congenere 28	0.0006	--	0.01	--	--	0,0011	"
PCB congenere 52	0.0006	--	0.01	--	--	0,0011	"
PCB congenere 101	0.0006	--	0.01	--	--	0,0008	"
PCB congenere 118	0.0006	--	0.01	--	--	0,0011	"
PCB congenere 138	0.0006	--	0.01	--	--	0,0012	"
PCB congenere 153	0.0006	--	0.01	--	--	0,0011	"
PCB congenere 180	0.0006	--	0.01	--	--	0,001	"
Pesticidi organo-clorurati							LLE + GC/ECD LLE + GC/MS
aldrin	0.0001	0.00005	0.03	0.01	0.01	0,01	"
Alpha, beta Esaclorocicloesano	0.002	0.0002	0.1	--	--	0,01	"
cis-eptacloroepossido	0.0001	0.00001	--	--	--	0,01	"
dieldrin	0.0001	0.00005	0.03	0.01	0.01	0,01	"
endosulfane	0.0001	0.00001				0,01	"
endrin	0.0006	0.00006	0.1	0.002	0.002	0,01	"
gamma Esaclorocicloesano	0.01	0.001	0.1	--	--	0,01	"
heptachlor	0.0001	0.00001	--	--	--	0,01	"
total -DDT	0.0002	0.00002	0.1	0.05	0.05	0,01	"
Esaclorobenzene	0.0003	--	0.01	0.2	0.4	0,001	"

Tabella I.3 - Limiti normativi, metodi di analisi e relativi limiti di rilevabilità per alcuni microinquinanti organici (Fonte: American Water Works Association – Standard Methods for the examination of water and wastewater, 20th edition 1998)

Legenda:

Cromatografia gassosa:

GC (Gas Cromatografo);
 FID (Rivelatore a ionizzazione di fiamma);
 ECD (Rivelatore a cattura di elettroni);
 PID (Rivelatore a fotoionizzazione);

Cromatografia Liquida:

HPLC (High Performance Liquid Chromatography);
 F (Rivelatore a fluorescenza);
 UV (Rivelatore ad ultravioletti)
 MS (Spettrometro di massa)

Tecniche di Concentrazione

LLE (estrazione liquido-liquido)
 EST(estrazione dello spazio di testa)
 PNT (Colonna Purge and Trap)

Capitolo 2

COMPOSTI ORGANICI CLORURATI:

Tricloroetilene e Tetracloroetilene

In questo capitolo sono descritte nel dettaglio le principali caratteristiche fisiche, chimiche e tossicologiche di due composti appartenenti alla classe dei Composti Organici Volatili Clorurati (Tricloroetilene e Tetracloroetilene), le cui proprietà generali sono già state riassunte al paragrafo I.2.2. Nel corso della trattazione sono fornite anche indicazioni sulle emissioni di origine antropica e sui meccanismi di trasporto e di destino ambientale di tricloroetilene e tetracloroetilene, nonché una panoramica riassuntiva sulle principali tecnologie per il trattamento depurativo di acque inquinate da questi due composti.

II.1 – TRICLOROETILENE

II.1.1 – Proprietà fisiche e chimiche

Il tricloroetilene (spesso indicato con la sigla TCE) è un alogenuro appartenente alla famiglia degli *Alcheni o Olefine* e la cui formula chimica è C_2HCl_3 . La struttura chimica è quella di una molecola di etilene, con due atomi di carbonio uniti tra loro da due legami covalenti (*doppio legame*) ed in cui tre atomi di idrogeno sono sostituiti da tre atomi di cloro. In fig II.1 viene riportata una rappresentazione schematica della molecola di tricloroetilene:

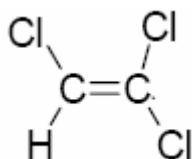


Fig II.1 – Rappresentazione grafica della molecola di tricloroetilene

In tabelle II.1-2 sono riportati i sinonimi di questo composto, alternativi alla sua nomenclatura secondo l'IUPAC, e alcune delle sue denominazioni commerciali:

1,1,2-TRICHLOROETHYLENE	ETHYLENE TRICHLORIDE
1,2,2-TRICHLOROETHYLENE	TRICHLORORIDE
1,1-DICHLORO-2-CHLOROETHYLENE	TCE
1-CHLORO-2,2-DICHLOROETHYLENE	TRICHLOROETHENE
ACETYLENE TRICHLORIDE	

Tabella II.1 – Sinonimi del tricloroetilene

ALGYLEN	LETHURIN	TRIAD
ANAMENTH	NARCOGEN	TRICHOORETHEEN
BENZINOL	NEU-TRI	TRICHLORAETHYLEN
BENZINOL	PERM-A-CHLOR	TRICHLORAN
CHLORILEN	PETZINOL	TRIELENE
CIRCOSOLV	PHILEX	TRIELIN
FLUATE	RCRA WASTE NUMBER U228	TRILINE
GERMALGENE	THRETHYLENE	TRI-PLUS M
LANADIN	TRI	VITRAN

Tabella II.2 – Alcune denominazioni commerciali del tricloroetilene

A temperatura ambiente il tricloroetilene è un liquido incolore con un odore tipico dolce simile a quello del cloroformio; ha una volatilità abbastanza elevata, ed è poco solubile in acqua. Allo stato gassoso è un gas più pesante dell'aria, analogamente allo stato liquido ha una densità maggiore dell'acqua (ATSDR, 2004). Per questa caratteristica viene annoverato all'interno dei cosiddetti *Dense Non-Aqueous Phase Liquids*, noti con l'acronimo di DNAPLs, composti organici immiscibili con l'acqua e aventi una densità maggiore.

In tabella II.3 vengono riportate le caratteristiche chimiche e fisiche del tricloroetilene:

Formula chimica	C ₂ HCl ₃	Temperatura critica	271,0 °C
Peso molecolare	131,4 g/mol	Pressione critica	49,7 atm
Energia ionizzazione	9,46 eV	Calore di vaporizzazione (87,6°C)	57,4 cal/g
Momento dipolare	0,90 debye	Calore di combustione (25°C)	1,751 kcal/g
log K _{ow}	2,42	Calore specifico (25°C)	120 J/mol K
log K _{oc}	2,03÷2,66	Tensione di vapore (20°C)	58 mm Hg
Viscosità (20°C)	0,55 cps	Costante di Henry (H) a 20°C	0,020 atm m ³ /mol
Conduttività elettrica	800 pS/m	Solubilità in acqua (25°C)	0,1% (1 g/l)
Densità (20°C)	1,465 g/ml	Limiti di infiammabilità in aria (25°C)	8% - 10,5 %
Densità di vapore relativa (25°C)	4,5 (aria=1):	Fattore di conversione in Aria (20°C)	1 ppm = 5,46 mg/m ³
Temp. di ebollizione a 1 atm	86,7°C	Coefficiente di diffusione in aria pura	0,68 m ² /d
Temp di fusione a 1 atm	-87,1°C	Coefficiente di diffusione in acqua pura	9,0 x 10 ⁻⁵ m ² /d
Temperatura di autoignizione	410 °C	Numero CAS	79-01-6

Tabella II.3: Proprietà chimiche e fisiche del tricloroetilene

Ad elevate temperature (>600°F) è facilmente infiammabile e, a contatto con superfici calde o fiamme, si decompone formando fumi tossici e corrosivi (fosgene e acido cloridrico).

Reagisce violentemente con polveri di metallo quali magnesio, alluminio, titanio, litio, sodio e bario, formando composti tossici quali il fosgene, irritante per le vie respiratorie, e dicloroacetilene, neurotossico (ATSDR, 2004). Si decompone lentamente con la luce UV in presenza di umidità, con formazione di acido cloridrico, secondo un meccanismo di attacco radicalico.

Nella molecola di tricloroetilene, ognuno dei due atomi di carbonio è caratterizzato da 3 orbitali atomici con un'ibridazione di tipo sp^2 che gli consentono di formare tre legami di tipo σ complanari. Il quarto orbitale, di tipo $2p$, è perpendicolare al piano e viene impegnato per formare il secondo dei due legami tra gli atomi di carbonio. Tale legame è di tipo π , più debole del precedente in quanto la sovrapposizione dei due orbitali è meno efficiente. Questa caratteristica conferisce agli alcheni una certa reattività in quanto gli elettroni del legame π hanno caratteristiche di *nucleofilicità* vale a dire tendono ad attrarre a se molecole o atomi carichi positivamente o il polo positivo di una molecola con dipolo permanente o indotto. In questo caso, però, la presenza di 3

atomi di cloro fortemente elettronegativi determina una stabilizzazione della molecola, in quanto stempera il carattere di nucleofilicità della molecola.

Inoltre, la presenza degli atomi di cloro in una molecola con carboni ibridizzati sp^2 conferisce alla molecola stessa una lieve polarità che si traduce in interazioni molecolari in grado di innalzare il punto di ebollizione rispetto ad una semplice molecola di etilene.

Per la sua struttura chimica, il tricloroetilene può essere coinvolto in reazioni di ossidoriduzione, laddove il suo elevato potenziale di riduzione, però, lo rende resistente ad ulteriori ossidazioni, a meno di azioni catalitiche. La presenza dei tre atomi di cloro, infatti, conferisce un carattere fortemente ossidato alla molecola e inoltre, per ragioni di ingombro sterico, tende ad ostacolare meccanismi di reazione al doppio legame. Il tricloroetilene può essere trasformato in composti a più basso grado di clorurazione secondo un meccanismo di progressiva declorazione riduttiva, che può avvenire per *idrogenolisi sequenziale*, con sostituzione nucleofila di un atomo di cloro con uno di idrogeno, o per β -*eliminazione riduttiva o deidroalogenazione*, con trasferimento di due elettroni ai carboni, formazione di un terzo legame tra essi ed eliminazione di due atomi di cloro. In figura II.2 vengono schematicamente illustrati i due meccanismi di trasformazione:

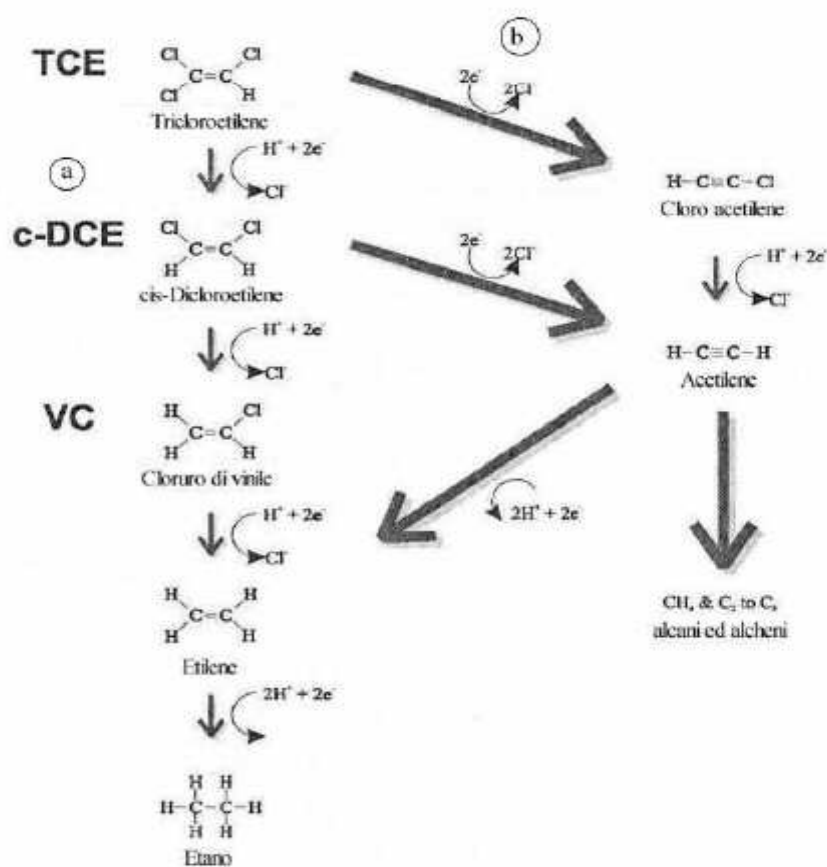


Figura II.2: Meccanismi di trasformazione riduttiva del tricloroetilene: (a) idrogenolisi sequenziale; (b) β -eliminazione riduttiva o deidroalogenazione

Un terzo meccanismo di decomposizione, secondario rispetto ai precedenti, è quello della *dicloroeliminazione* in ambiente alcalino, con perdita di due atomi di cloro vicinali e formazione di un'altro legame carbonio-carbonio, per formare dicloroacetilene.

Reazioni di ossidazione sono possibili utilizzando reagenti fortemente ossidanti, quali permanganato di potassio o ozono (EPA, 1992). Altre reazioni caratteristiche dei composti olefinici, tra cui il tricloroetilene, sono reazioni di *addizione* di un elemento elettrofilo che si completano in due step successivi; in un primo passo, un reagente elettrofilo reagisce con gli elettroni del doppio legame determinandone la rottura e portando alla formazione di un complesso, il carbocatione, dalle caratteristiche elettrofile. Il secondo stadio, poi, prevede il completamento della reazione tra quest'ultimo ed un nucleofilo, che può essere rappresentato da un alogeno o dall'acqua.

Ad esempio, il tricloroetilene è in grado di dare reazioni di *addizione* con un reagente elettrofilo, per esempio un protone di un acido, in quanto è in grado di comportarsi come donatore dei due elettroni del legame π . Reazioni di questo tipo portano alla rottura del doppio legame con formazione di un alogenuro alchilico e sono generalmente esotermiche, in quanto determinano la formazione di un altro legame σ . L'energia liberata per la sua formazione, infatti, è maggiore di quella assorbita per la rottura del legame π . Se la reazione avviene in ambiente acquatico, essendo l'acqua anch'essa nucleofila, si può generare un meccanismo competitivo nei confronti del reagente elettrofilo.

La reazione con l'acqua stessa, che porta ad un'*idratazione* della molecola di tricloroetilene, può avvenire solo catalizzata in ambiente acido, ovvero nelle condizioni in cui è forte la presenza di un elemento elettrofilo (lo ione H^+) in grado di determinare la rottura del doppio legame. L'idrolisi, in queste condizioni, rappresenta un meccanismo di *sostituzione* e può portare alla formazione di un alcool, il tricloroetanolo, per successiva reazione con un elemento nucleofilo, rappresentato dall'acqua stessa.

In presenza di un alogeno, il tricloroetilene può dare reazione di *alogenazione* con un meccanismo di addizione in due stadi della molecola di alogeno, differente dai precedenti. In un primo stadio la molecola dell'alogeno viene rotta grazie alla sua polarizzazione indotta dal legame π e uno degli atomi viene legato ai due carboni, che così rompono il doppio legame. Il risultato è la formazione di uno ione alonio dalle caratteristiche elettrofile ed in grado di legare a sé l'altro atomo dell'alogeno. Se il processo è condotto in soluzione acquosa si genera una competizione tra l'acqua e l'alogeno per il sito elettrofilo, che, laddove la concentrazione di acqua è predominante (per es. quando costituisce il solvente), porta alla formazione di un alcool alogenato, comunemente chiamato aloidrina.

Infine, in presenza di un peracido ($RCOOOH$), il tricloroetilene può dare reazioni di epossidazione.

Dalla dissociazione del peracido possono formarsi l'elettrofilo OH^+ , che attacca il doppio legame olefinico e una specie RCOO^- , la cui stabilizzazione per risonanza, permette a OH^+ , fortemente instabile, di esistere. In seguito all'attacco dello ione OH^+ , gli elettroni del legame π vengono impegnati nella formazione dei legami con l'ossigeno. In questo modo si ha la formazione dell'epossido protonato; nello stadio successivo avviene l'espulsione del protone con formazione dell'eossido vero e proprio. Come già accennato in precedenza, l'elevata elettronegatività degli atomi di cloro e il loro ingombro sterico comportano che la reazione descritta avvenga con molta difficoltà.

II.1.2 – Produzione ed Utilizzi

Il tricloroetilene è stato sintetizzato per la prima volta nel 1864, per poi essere commercializzato nei primi anni del '900. In passato il tricloroetilene veniva prodotto a partire da acetilene e tramite successivi step di clorurazione; a causa dell'elevato costo dell'acetilene questa tecnica è stata abbandonata e il tricloroetilene viene prodotto principalmente attraverso clorazione (reazione con cloro gassoso) di etilene, dapprima clorurato a 1,2-dicloroetano in presenza di un catalizzatore di cloruro ferrico



e quindi scaldato a circa 400°C in presenza di ulteriore cloro gassoso



quest'ultima reazione è catalizzata da varie sostanze; il catalizzatore più usato è una miscela di cloruro di potassio e cloruro di alluminio, ma può essere usato anche un supporto carbonioso poroso. Un sottoprodotto di questa reazione è il tetracloroetilene, che può anche diventarne il prodotto principale, agendo sulla quantità di cloro immessa nella seconda reazione. Tricloroetilene e tetracloroetilene vengono successivamente purificati per distillazione.

La produzione di tricloroetilene può avvenire anche attraverso un processo di ossiclorazione (reazione ossidativa con acido cloridrico), sebbene tale processo risulti essere meno utilizzato (Doherty, 200b).

L'utilizzo applicativo di alcuni composti clorurati, in particolare come solventi industriali, è principalmente legato alle loro caratteristiche e proprietà. L'elevata velocità di evaporazione, la scarsa o assente infiammabilità e reattività, i valori generalmente modesti dei calori specifici, l'assenza di fenomeni di corrosione nei confronti dei metalli e, ovviamente, la capacità e rapidità

nel dissolvere una vasta gamma di composti organici hanno determinato un largo uso di tali prodotti sin dall'inizio del secolo scorso.

Il primo impiego cui fu soggetto il tricloroetilene, fu come anestetico in chirurgia, utilizzo ormai desueto e sostituito da applicazioni prettamente industriali. I suoi utilizzi sono ascrivibili principalmente a tre categorie, delle quali si riportano anche l'incidenza relativa (HSIA, 2001a):

- Solvente industriale (55%)
- Intermedio chimico di sintesi (41%);
- Altri Usi (4%)

A livello industriale è massicciamente utilizzato come sgrassatore di metalli di vario genere, grazie alle sue caratteristiche tra cui basso livello di infiammabilità, alta stabilità chimica, basso calore specifico ed ovviamente elevato potere solvente. Per questo scopo è utilizzato massicciamente nell'industria delle automobili e in quelle dei metalli in genere. Ha ottime caratteristiche estrattive nei confronti di olii, grassi, cere e sostanze bituminose quali il catrame. Nell'industria tessile e nelle applicazioni minori (lavanderie) è utilizzato per il lavaggio a secco, per la pulizia di cotone, lana ed altri materiali e per le finiture in generale. Inoltre, come solvente è utilizzato anche nella produzione di sostanze adesive, nella produzione di elementi elettronici, nell'industria della carta e nei processi di stampa, nelle applicazioni di galvanoplastica e come agente refrigerante in scambiatori di calore. Come intermedio di sintesi è utilizzato con elevato grado di purezza nella sintesi del refrigerante Hydrofluorocarbon 134; nella produzione di farmaci ed insetticidi; nella produzione di altri prodotti clorurati utilizzati come ritardanti di fiamma; nella produzione di polivinil cloruro (PVC), una delle plastiche più note ed utilizzate a livello mondiale.

Il tricloroetilene, inoltre, è presente in molti prodotti di uso comune quali adesivi, colle, pitture, fluidi correttori di scrittura, prodotti per la rimozione di pitture e di materiali adesivi, ecc.

Alla fine degli anni ottanta risultava una produzione mondiale di composti organoalogenati di centinaia di migliaia di tonnellate/anno (ANPA, 2001); tuttavia, la tendenza in atto per alcune di queste sostanze è di una riduzione nella produzione, con sostituzione negli usi abituali di composti alternativi a minor impatto ambientale e minor pericolosità per esposizione. Negli Stati Uniti l'andamento della produzione di tricloroetilene a partire dalla seconda metà dello scorso secolo ha fatto registrare un andamento non monotono, come riportato in figura II.3 (Doherty, 2000 b):

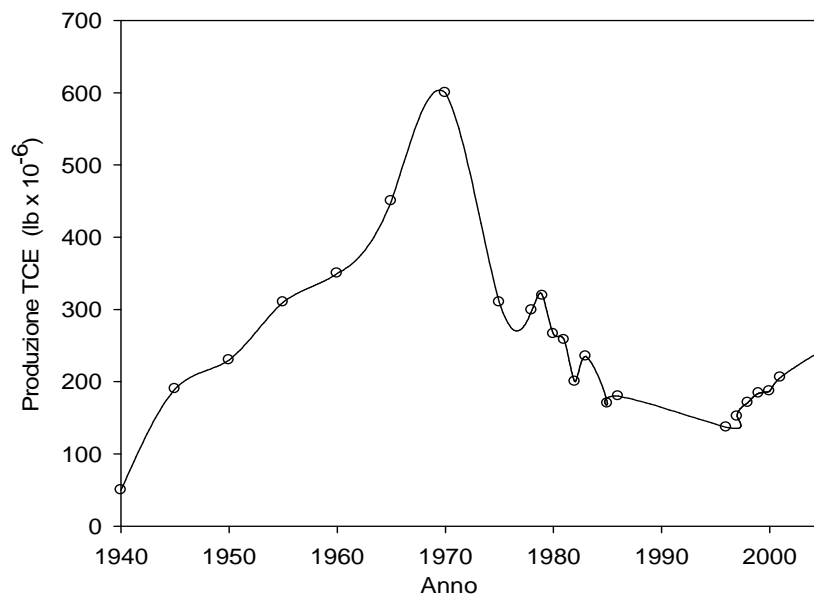


Figura II.3: Andamento della produzione di tricloroetilene negli Stati Uniti relativa al periodo 1935-2005. Valori espressi in milioni di libbre

Per quanto concerne l'Europa, la WHO riporta una produzione di tricloroetilene per l'anno 1978 pari a 250000 tonnellate (WHO, 1985), con Germania, Francia, Italia e Regno Unito tra i maggiori produttori. Per quanto riguarda i volumi di vendite relativi al decennio 1993-2003, l'European Chlorinated Solvent Association (ECSA, 2007) riferisce di un costante calo nei volumi di vendita dei principali solventi clorurati (tricloroetilene e tetracloroetilene) riconducibile ad una riconosciuta pericolosità di tali composti anche dettata da nuovi strumenti legislativi e ad un migliore riciclaggio in ambito industriale. In Figura II.4 viene riportato l'andamento delle vendite negli anni 1993-2003 riportate dalla ECSA (2007).

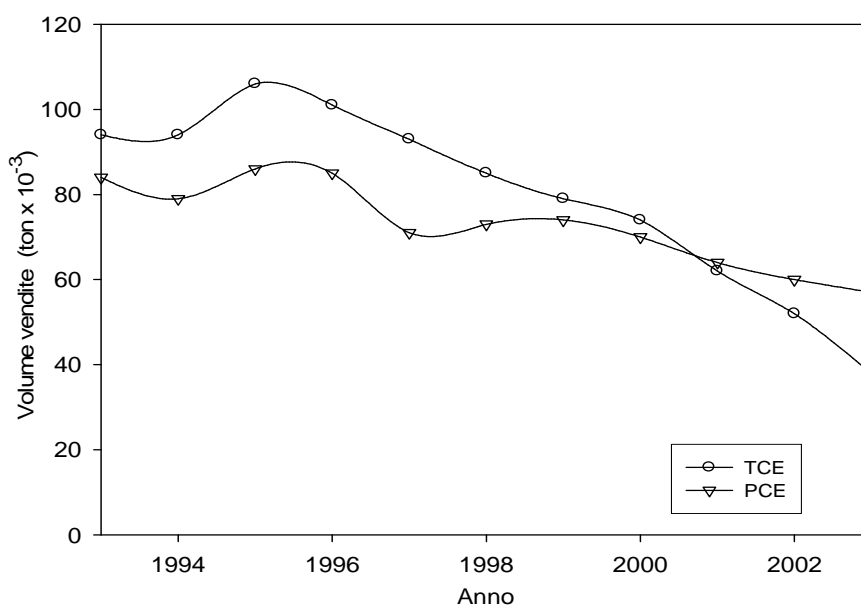


Figura II.4: Andamento delle vendite di tricloroetilene (TCE) e tetracloroetilene (PCE) per il mercato europeo, relative al decennio 1993-2003. Valori espressi in migliaia di tonnellate

II.1.3 - Tossicologia

La quantificazione del potenziale tossico di un inquinante è un'operazione essenziale nel processo di valutazione del rischio conseguente alla sua immissione nell'ambiente.

La tossicità di una sostanza è una caratteristica sia qualitativa, poiché l'azione tossica dipende dall'interazione della struttura molecolare con le strutture biologiche, che quantitativa, in quanto l'azione tossica nella maggior parte dei casi, ed in particolare per le sostanze che hanno effetti acuti, è proporzionale alla dose delle medesime.

In particolare, l'azione tossicologica è funzione sia della concentrazione dell'inquinante cui si è esposti, sia del tempo di esposizione. Attraverso questi due parametri è possibile conoscere direttamente la quantità di inquinante che viene assorbita; a questo proposito occorre sottolineare la differenza tra esposizione, ossia la quantità di sostanza disponibile ad entrare nell'organismo, e la dose, cioè la quantità che effettivamente vi entra.

Un possibile criterio di classificazione delle fonti di esposizione da tricloroetilene può essere la divisione in fonti "occupazionali" e fonti "non-occupazionali". Le prime sono rappresentate dalle alte concentrazioni che si riscontrano nell'atmosfera di alcuni ambienti di lavoro e quindi la via principale di contatto è l'inalazione. L'esposizione media occupazionale, in questo caso, può variare tra 2.232 e 9.489 µg/die (ASTDR, 2004) Tra le altre si annoverano l'ingestione di acqua potabile contaminata e l'inalazione legata ad inquinamento atmosferico. L'esposizione media giornaliera può essere stimata su un ordine di grandezza che varia tra i 11 e i 33 µg/die attraverso l'aria e tra 2 e 20 µg/die attraverso l'acqua (ASTDR, 1997c).

Per le sue caratteristiche chimiche e fisiche, in particolare per la sua elevata volatilità, la principale via di esposizione del tricloroetilene per l'uomo è l'inalazione. A livello dei polmoni è prontamente assorbito e la soglia di concentrazione minima per poterne avvertire la presenza è pari a 110 ppm.

L'azione tossicologica del TCE, sulla base della concentrazione e del tempo di esposizione, può essere sia acuta, con effetti immediatamente percettibili, che cronica, con effetti differiti nel tempo.

Come spesso accade però, la stima degli effetti legati ad un'esposizione cronica è come sempre più difficile da realizzare, per la scarsità di dati epidemiologici accurati e per effetto del fatto che molto spesso si tratta di esposizione contemporanea a miscele di composti. Per quanto riguarda gli effetti da intossicazione acuta, l'inalazione determina irritazione polmonare e dell'intero tratto respiratorio, stordimento, cefalea, disturbi motori, nausea, vomito, aritmie cardiache fino a portare al coma e quindi alla morte, che sopraggiunge per fibrillazione ventricolare. In particolare, l'esposizione a

concentrazioni pari a circa 1.000 ppm può determinare sonnolenza e disturbi nella deambulazione, mentre concentrazioni di circa 20.000 ppm possono avere un moderato effetto anestetico, con disturbi alla contrazione del muscolo cardiaco (ATSDR, 2004).

Il contatto con la pelle può determinare irritazione, dermatiti esfoliative, comparsa di vesciche e può determinare assorbimento anche attraverso pelle intatta. Anche il contatto con gli occhi può avere conseguenze serie, sino alla temporanea cecità per il periodo di esposizione.

L'ingestione, infine, produce effetti significativi sul sistema nervoso centrale e su quello cardiaco.

In termini di tossicità acuta, il valore dell' LD₅₀ risulta compreso tra 2400÷4920 mg/kg mentre il valore dell'LC₅₀ è pari a 45÷260 mg/m³; tali parametri corrispondono, rispettivamente, alla dose letale se somministrata per via orale e alla concentrazione letale se somministrata per inalazione, in grado di uccidere il 50% (cioè la metà) di un popolazione campione di cavie (generalmente ratti o altri animali, quando il test riguarda la tossicità nell'uomo) (WHO, 1985).

Una tossicità di tipo cronico è stata frequentemente riportata dalle principali agenzie internazionali (ATSDR, 1997c; EPA, 2001).

In questo caso, l'ingestione attraverso il consumo di acqua non potabile rappresenta una delle vie più frequenti di esposizione; gli effetti più comunemente riscontrati sono a danno del fegato, dei reni, del sistema endocrino e di quello cardiovascolatorio. Per quanto riguarda l'inalazione, ipertensione, aritmie e ipertrofia cardiaca sono stati riscontrati in lavoratori esposti per lunghi periodi a concentrazioni di 15 ppm. In altri casi, gli effetti riportati variano da perdita di memoria con ridotte capacità cognitive, fatica, depressione, fino ad effetti cancerogeni (ATSDR, 1997c).

Negli anni recenti, studi epidemiologici hanno confermato lo stretto legame tra esposizione cronica al tricloroetilene e l'insorgenza di tumori ai reni, al fegato e al cervello. Per questo motivo, il TCE è al momento classificato dall' International Agency for Research Cancer (IARC, 2004) come sostanza di classe 2A, ovvero probabilmente cancerogena per l'uomo, anche se le nuove evidenze epidemiologiche suggeriscono una revisione di tale giudizio.

A seguito di esposizione, il TCE viene rapidamente assorbito a livello polmonare se inalato. In seguito ad ingestione viene prontamente assorbito a livello del tratto gastrointestinale grazie alle sue caratteristiche di lipofilità.

In maniera del tutto simile ad altri idrocarburi clorurati, il TCE è in grado di attaccare e distruggere la membrana fosfolipidica delle cellule del corpo umano, contribuendo anche ad alterare il trasporto di importanti ioni, tra cui quelli del calcio, attraverso essa (ATSDR, 1997c).

La sua diffusione all'interno degli organi attraverso il sistema circolatorio è rapida, e riguarda in prima istanza polmoni, fegato, reni e sistema nervoso centrale. Per effetto della sua liposolubilità può accumularsi anche nei tessuti adiposi. Le analisi dei livelli di TCE nel sangue e nelle urine

possono essere utilizzate come indicatori qualitativi di una sovraesposizione. Infatti, una volta assunto, il TCE è sottoposto a rapidi processi di metabolismo ossidativi, che hanno luogo principalmente nel fegato (Health Canada, 2005). L'assunzione contemporanea di alcool (etanolo) ne rallenta il decorso e quindi ne esalta le caratteristiche di tossicità. L'esposizione può essere suggerita anche dalla presenza nelle urine dei suoi principali metaboliti, acido tricloroacetico e tricloroetanolo, benché la loro presenza non ne costituisce univoca prova (ATSDR, 1997c; Health Canada, 2005). In Figura II.5 sono illustrati tutti i possibili percorsi metabolici per lo smaltimento del TCE da parte del corpo umano

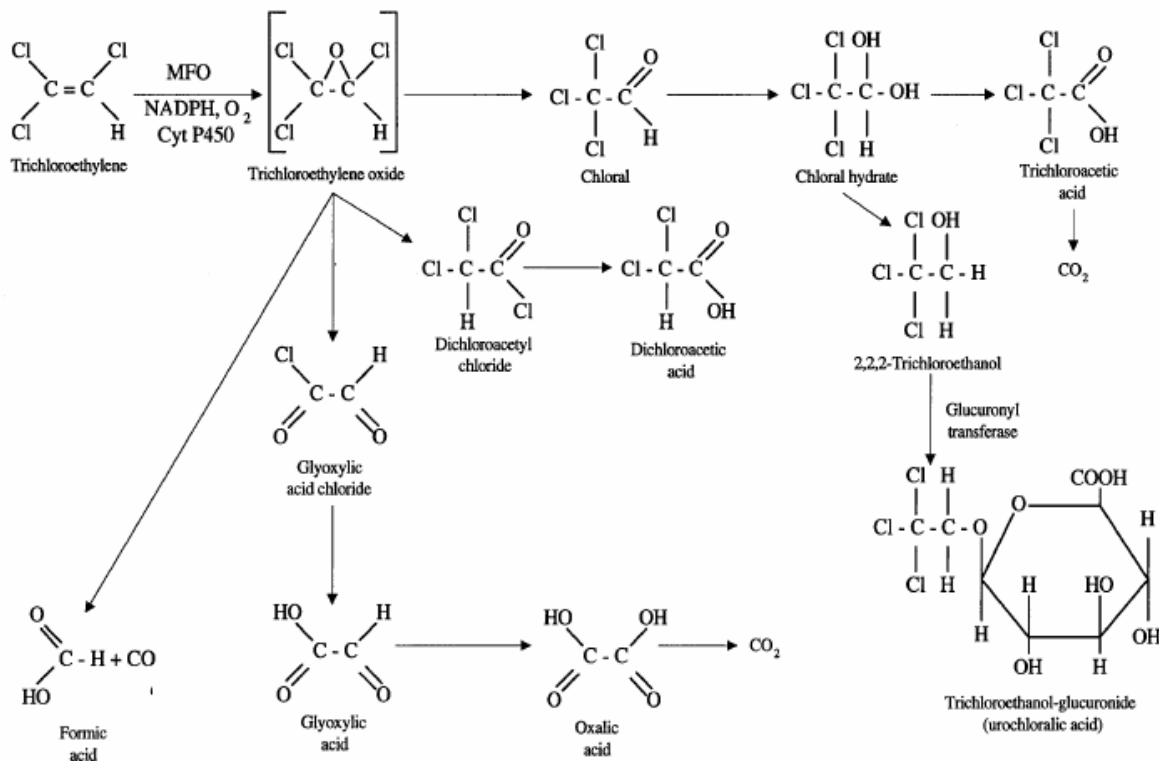


Figura II.5 - Percorsi metabolici per lo smaltimento del TCE da parte del corpo umano

Nella pratica dell'igiene industriale vengono diffusamente utilizzate le linee guida per il controllo dei rischi per la salute; in particolare, nel caso dei vari composti organici volatili, si può fare riferimento ai valori di concentrazione limite denominati TLV (Threshold Limit Value: Valore Limite di Soglia), ovvero la concentrazione della sostanza aerodispersa alla quale si ritiene che la maggior parte dei lavoratori possa rimanere esposta ripetutamente, giorno dopo giorno, senza effetti negativi per la salute. I TLV sono stabiliti in base ai dati più attendibili ricavati dall'esperienza in campo industriale, ai risultati di ricerche sperimentali sull'uomo e sugli animali e, quando possibile, alla combinazione dei tre suddetti elementi di giudizio. Il criterio con cui il limite tollerabile viene fissato può variare a seconda del tipo di sostanza considerata e, anche se i valori limite devono

essere considerati come orientamenti o raccomandazioni per la prevenzione dei rischi per la salute e non costituiscono una linea di demarcazione netta tra concentrazione pericolosa e non pericolosa né un indice relativo di tossicità, possono essere utili per le valutazioni connesse al controllo dell'inquinamento atmosferico. Tra i valori limite di concentrazione nell'aria più diffusamente applicati, vi sono quelli proposti dalla ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists), che prevede tre categorie di TLV:

1. TLV-TWA (Threshold Limit Value - Time Weighted Average). È il valore limite di soglia-media ponderata nel tempo. Indica la concentrazione media di una sostanza che può essere tollerata da ciascun lavoratore nell'arco delle otto ore lavorative giornaliere e delle 40 ore settimanali.
2. TLV-STEL (Threshold Limit Value - Short-Term Exposure Limit). È il valore limite di soglia per brevi periodi di esposizione. Indica la concentrazione che può essere raggiunta per brevi periodi (non più di 4 di 15 minuti ognuno nell'arco delle 8 ore, e a distanza uno dall'altro di almeno 1 ora) purché non si superi nella giornata lavorativa il valore di TLV-TWA.
3. TLV-C (Threshold Limit Value - Ceiling). È il valore limite di soglia massimo. Indica il valore limite massimo che non deve essere superato neanche per tempi brevissimi.

Nella tabella II.4 si riportano i limiti di esposizione dettati da alcune dei più importanti enti mondiali (quali la Occupational Safety and Health Administration (OSHA) e l'American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH)) operanti nel campo della prevenzione del rischio chimico e della definizione delle norme di igiene industriale e negli ambienti di lavoro.

	ACGIH	OSHA
TLV-TWA	50 ppm	100 ppm
TLV-STEL	100 ppm	200 ppm
TLV-C		300 ppm

Tabella II.4 – Limiti di esposizione al tricloroetilene dettate dalle principali agenzie internazionali

II.2 – TETRACLOROETILENE

II.2.1 – Proprietà fisiche e chimiche

Il tetracloroetilene o percloroetilene (indicato anche con la sigla PCE) ha caratteristiche chimiche strutturali molto simili al tricloroetilene, facendo parte anch'esso alla famiglia degli *Alcheni* ed in particolare al gruppo dei *clorurati*. Nella sua molecola, infatti, sono presenti quattro atomi di cloro a sostituire tutti e quattro gli atomi di idrogeno della molecola di etilene e la sua formula chimica è quindi C_2Cl_4 . In figura II.6 è riportata una rappresentazione grafica della molecola di tetracloroetilene:

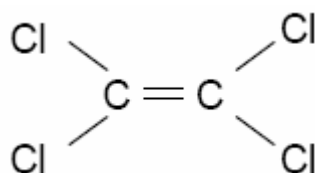


Fig II.6 – Rappresentazione grafica della molecola di tetracloroetilene

Trattandosi di un idrocarburo molto diffuso, differenti sono i suoi sinonimi e le sue denominazioni commerciali alternative alla nomenclatura IUPAC. Nelle tabelle II.5-6 ne sono riportate le principali:

1,1,2,2-TETRACHLOROETHYLENE	ACETYLENE TETRACHLORIDE
TETRACHLOROETHENE	CARBON BICHLORIDE
PERCHLOROETHYLENE	CARBON DICHLORIDE
ETHYLENE TETRACHLORIDE	PCE

Tabella II.5 – Sinonimi del tetracloroetilene

ANKILOSTIN	FEDAL-UN	PERCOSOLV
ANTISAL 1	FREON 1110	PER-EX
CZTEROCHLOROETYLEN	NEMA	TETRACAP
DEE SOLVE	PERAWIN	TETRAGUER
DIDAKENE	PERCLEN	TETLEN
DILATIN PT	PERCHLOR	TETRALENO
DISTILLEX DS4	PERSEC	TETRALEX
DOW-PER	PERK	TETRAVEC
ENT 1860	PERKLONE	TETROPIL

Tabella II.6 – Alcune denominazioni commerciali del tetracloroetilene

Il tetracloroetilene è un composto di sintesi; a temperatura ambiente si presenta come un liquido incolore con odore dolce, scarsamente solubile in acqua ma miscibile con la maggior parte dei solventi organici. Come il tricloroetilene, allo stato gassoso risulta essere più pesante dell'aria e, analogamente, allo stato liquido ha una densità maggiore dell'acqua (ATSDR, 2004).

In tabella II.7 sono riportate le principali caratteristiche chimiche e fisiche del tetracloroetilene:

Formula chimica	C ₂ Cl ₄	Temperatura critica	°C
Peso molecolare	165,8 g/mol	Pressione critica	atm
Energia ionizzazione	9,46eV	Calore di vaporizzazione (87,6°C)	cal/g
Momento dipolare	0debye	Calore di combustione (25°C)	kcal/g
log K _{ow}	3,4	Calore specifico (25°C)	J/mol K
log K _{oc}	2,2÷2,7	Tensione di vapore (20°C)	19 mm Hg
Viscosità (20°C)	0,891 cps	Costante di Henry (H) a 20°C	0,018 atm m ³ /mol
Conduttività elettrica	pS/m	Solubilità in acqua (20°C)	0,02% (200 mg/l)
Densità (20°C)	1,622 g/ml	Limiti di infiammabilità in aria (25°C)	-
Densità di vapore relativa (25°C)	5,8 (aria=1):	Fattore di conversione in Aria (20°C)	1 ppm = 6,78 mg/m ³
Temp. di ebollizione a 1 atm	121,1 °C	Coefficiente di diffusione in aria pura	0,66 m ² /d
Temp di fusione a 1 atm	-22,2°C	Coefficiente di diffusione in acqua pura	8,8 x 10 ⁻⁵ m ² /d
Temperatura di autoignizione	-	Numero CAS	127-18-4

Tabella II.7: Proprietà chimiche e fisiche del tetracloroetilene

A temperatura ambiente può reagire solo con metalli quali bario o litio, sebbene molto lentamente (ATSDR, 1997d). E' un liquido non-infiammabile e, nonostante sia considerato un composto stabile, a temperature elevate (>600°F) può decomporre termicamente formando fosgene e acido cloridrico gassosi. A temperature elevate ha una maggiore reattività, potendo reagire con forti ossidanti (i.e. acido nitrico) o forti alcali (idrossido di sodio o carbonato di potassio) e con tendenza a formare acido tricloroacetico e acido cloridrico a contatto con umidità (WHO, 1984). Per temperature superiori ai 500°C, infine, può reagire in maniera esplosiva con potassio fuso (ATSDR, 1997d).

La struttura molecolare è del tutto simile a quella del tricloroetilene, con i due atomi di carbonio impegnati a formare tre legami di tipo σ e uno di tipo π . La presenza di quattro atomi di cloro nella sua molecola tende a stemperare ulteriormente la naturale reattività del doppio legame carbonio-carbonio. Inoltre, la sua struttura molecolare è caratterizzata da perfetta simmetria e, di conseguenza, da un momento dipolare nullo.

Per quanto riguarda le caratteristiche di reattività, il tetracloroetilene tende a realizzare solo reazioni di riduzione, essendo una molecola fortemente ossidata e caratterizzata da un potenziale di riduzione ancora maggiore rispetto al tricloroetilene (Vogel e Mc Carty, 1985).. Il meccanismo principale cui può essere soggetto è una dechlorazione riduttiva che ne determina la trasformazione in tricloroetilene, la cui successiva reattività è stata già illustrata al paragrafo II.1.1.

II.2.2 – Produzione ed Utilizzi

Il tetracloroetilene fu preparato per la prima volta nel 1821 e solo a partire dal 1930 fu utilizzato a livello industriale (Doherty, 2000a). La tecnologia di produzione è analoga a quella impiegata per il tricloroetilene ed è basata principalmente su processi di clorurazione o ossi-clorurazione a partire dalla molecola di etilene (Doherty, 2000a) (cfr. II.1.2).

Gli ambiti d'uso del tetracloroetilene sono molto simili a quelli del tricloroetilene, e nel tempo lo ha sostituito in numerose delle sue applicazioni, grazie ad un'azione solvente più rapida e meno soggetta ad evaporazione per effetto di una minor tensione di vapore. Il suo utilizzo, inoltre, si è rivelato meno oneroso e con un minor impatto odorigeno (Doherty, 2000a).

Sin dagli inizi, i suoi utilizzi sono come solvente e come sgrassante per la pulizia di metalli, per la rimozione di pitture e sostanze adesive, per la dissoluzione di gomme, per la rimozione di particolato da apparecchiature industriali, ecc. (Doherty, 2000a). Le sue principali applicazioni sono nell'industria tessile per il lavaggio a secco e per la manifattura di tessuti; nelle industrie

aerospaziali e meccaniche; nella produzione e nella lavorazione di metalli; nella produzione di gomme, adesivi, lubrificanti, inchiostri, siliconi e cromatina per scarpe. Tra gli utilizzi di minor rilievo, invece, possono essere citati gli impieghi all'interno di trasformatori elettrici in sostituzione dei PCB, nelle formulazioni di fino ad impieghi per la formulazione di CFC-113 o come anestetico per l'uomo, ormai desueti (ATSDRd, 1997)..

Sebbene sia molto utilizzato come solvente, dal 1996 la sua principale applicazione è stata come intermedio di sintesi per la preparazione di specifici composti chimici, primi fra tutti gli idrofluorocarburi utilizzati come refrigeranti HFC 134a e HFC 125 e l'acido tricloroacetico (HSIA, 2001b).

L'andamento della produzione di tetracloroetilene negli Stati Uniti a partire dalla seconda metà dello scorso secolo è riportato in figura II.7 (Doherty, 2000a):

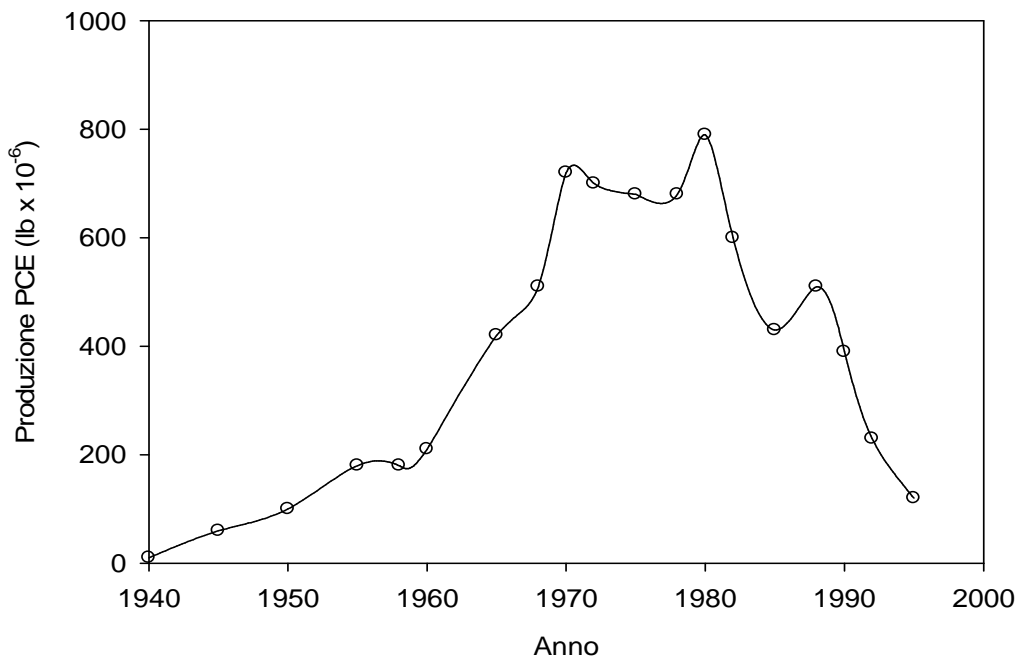


Figura II.7: Andamento della produzione di tetracloroetilene negli Stati Uniti relativa al periodo 1940-1995. Valori espressi in milioni di libbre

Per quanto concerne l'Europa, la WHO riporta una produzione di tetracloroetilene per l'anno 1979 pari a 350000 tonnellate (WHO, 1984), mentre la ECSA riporta un costante calo dei valori di produzione negli ultimi trenta anni, con valori intorno a 54000 tonnellate riferite all'anno 2003 (ECSA, 2007)

II.2.3 - Tossicologia

Le numerose analogie tra i due composti in esame si riflette in similitudini anche per quel che concerne le proprietà tossicologiche. Anche per il tetracloroetilene le principali vie di esposizione per l'uomo sono rappresentate da inalazione e ingestione di acqua potabile contaminata. In entrambi i casi l'assorbimento da parte dell'organismo umano è immediato. Una secondaria via di contatto è rappresentata dal contatto con la pelle; in questo caso si possono determinare irritazioni anche se l'assorbimento attraverso la pelle è abbastanza lento (ATSDR, 1997d).

La tossicità del tetracloroetilene si esplica attraverso un'alterazione delle caratteristiche di amminoacidi, fosfolipidi e acidi grassi all'interno del cervello. A causa della sua lipofilità, inoltre, può essere inglobato all'interno della membrana del cervello o determinare un effetto solvente dei lipidi e delle proteine di cui quest'ultima è composta (ATSDR, 1997d).

La maggior parte del tetracloroetilene assunto viene eliminato dal corpo umano attraverso la respirazione mentre un'altra parte può essere metabolizzata a livello epatico ed espulsa attraverso le urine in pochi giorni. Il metabolita principale è rappresentato dall'acido tricloroacetico, anche se sostanze chimicamente affini (e tra queste il tricloroetilene) possono avere lo stesso metabolita. Infine, solo una piccola parte può essere accumulata nel sangue e nei tessuti adiposi, con la possibilità di rimanerci anche per alcune settimane (ATSDR, 1997d).

In figura II.8 è rappresentato schematicamente il principale percorso metabolico per lo smaltimento di tetracloroetilene da parte del corpo umano:

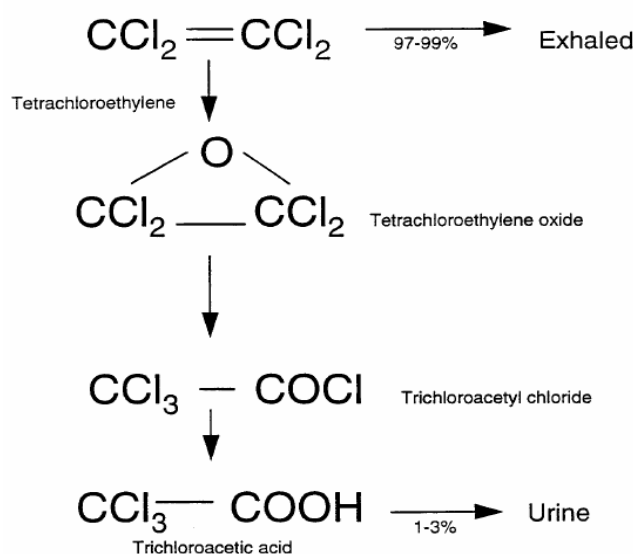


Figura II.8 - Percorsi metabolici per lo smaltimento del PCE da parte del corpo umano

I livelli di concentrazione di background sia nelle acque sia in aria sono generalmente sempre inferiori rispettivamente ai valore di 1 ppm e 1 ppb. In aria, inoltre, la soglia di concentrazione minima per poterne avvertire la presenza è circa pari a 35 ppm (ECB, 2001b).

L'esposizione media giornaliera può essere stimata su un ordine di grandezza che varia tra i 80 e i 200 µg/die attraverso l'aria e tra 1 e 20 µg/die attraverso l'acqua (ASTDR, 1997d).

Il contatto può avvenire sia attraverso uso diretto, sia attraverso prodotti che contengono tale sostanza (lubrificanti al silicone, materiali idrorepellenti, adesivi, agenti sgrassanti, ecc.), sia indirettamente attraverso aria o acqua inquinata.

A seguito di esposizione, per le donne in allattamento c'è il concreto rischio che il tetracloroetilene possa essere ritrovato all'interno del proprio latte. Inoltre, ad un'elevata esposizione a tetracloroetilene è associata una maggior probabilità di aborto spontaneo per donne in gravidanza (WHO, 1984; ATSDR, 1997d).

L'esposizione acuta, a seguito di inalazione di concentrazioni elevate, può determinare cefalea, nausea, vomito, vertigini, insonnia, problemi al sistema nervoso, stato confusionale, perdita di conoscenza, edema polmonare e può condurre sino alla morte, naturalmente in dipendenza anche dei tempi d'esposizione. In questo caso, la presenza di 0,4 mg/l all'interno del sangue risulta letale (ATSDR, 1997d).

Nel dettaglio, l'inalazione può colpire il sistema nervoso centrale ed avere un'azione anestetica già a concentrazioni di 2000 ppm. Per tempi inferiori alle 2÷3 ore, inoltre, l'esposizione può determinare vertigini e irritazioni del tratto respiratorio a concentrazioni di circa 300 ppm, gravi irritazioni agli occhi a concentrazioni di circa 1000 ppm e perdita di conoscenza per concentrazioni di 1500 ppm (ATSDR, 1997d).

L'ingestione di tetracloroetilene colpisce principalmente gli organi interni quali fegato, reni e sistema riproduttivo. In letteratura sono riportati anche danni al sistema immunitario, dermatiti e lesioni alla pelle, aumento dell'incidenza di infezioni del tratto urinario ed effetti neurologici simili all'esposizione per inalazione, con effetti narcotici e allucinazioni per ingestioni di modeste quantità (2,8÷4 ml) (ATSDR, 1997d).

I valori riportati in letteratura riguardo gli indici di esposizione LC₅₀e LD₅₀sono rispettivamente compresi tra 2450÷5200 ppm e 3005÷8139 mg/kg

L'esposizione cronica a tetracloroetilene può determinare perdita di peso corporeo, alterazioni al sistema neurologico e, principalmente, danni a fegato e reni, in quanto gli organi direttamente impegnati nella metabolizzazione di tale sostanza. Danni al sistema endocrino, neurologico e riproduttivo sono associati ad esposizioni lunghe anni per inalazione di concentrazioni di circa 10

ppm (ATSDR, 1997d). L'ingestione cronica, invece, sembra essere collegata a danni al sistema riproduttivo e all'insorgere di leucemia (EPA, 1988).

Come per il tricloroetilene, l'International Agency for Research Cancer (IARC, 2004) ha classificato il tetracloroetilene come sostanza di classe 2A, ovvero probabilmente cancerogena per l'uomo in quanto sempre più numerosi sono gli studi epidemiologici hanno permesso di correlare l'insorgenza di tumori ai reni, al fegato, all'utero, alla pelle e al cervello con l'esposizione cronica al tetracloroetilene (EPA, 1988).

Nella tabella II.8 si riportano i limiti di esposizione dettati dagli organismi americani OSHA e ACGIH:

	ACGIH	OSHA
TLV-TWA	25 ppm	100 ppm
TLV-STEL	100 ppm	200 ppm
TLV-C		300 ppm

Tabella II.8 – Limiti di esposizione al tetracloroetilene dettate dalle principali agenzie internazionali

II.3 – EMISSIONI DI ORIGINE ANTROPICA

La presenza e la diffusione di tricloroetilene e tetracloroetilene nell'ambiente è legata alle emissioni di origine antropica, principalmente connesse ad attività di tipo industriale.

In particolare, per effetto del massiccio utilizzo negli anni, la loro incidenza nelle acque, ed in particolare in quelle sotterranee, risulta essere particolarmente evidente in differenti parti del globo.

Nel seguito si riportano alcuni dati storici, divisi per macrozone geografiche, riguardanti l'inquinamento da TCE e PCE di acque naturali, relativi all'ultimo ventennio.

Stati Uniti e paesi extraeuropei

L'ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry) valuta che il tricloroetilene è il contaminante organico più frequentemente ritrovato negli approvvigionamenti di acqua potabile degli Stati Uniti, con una percentuale di contaminazione che va dal 9 al 34% delle fonti utilizzate (EPA, 1985). Nell'anno 1988, nel solo territorio degli Stati Uniti, sono state rilasciate circa 25000

tonnellate di TCE in aria e 6000 nelle acque e, alla fine del 1996, sono stati individuati circa 400.000 siti contaminati da solventi clorurati comprendendo sia suoli che falde acquifere (ATSDR, 1997c).

Nel 1997, un'indagine dell'EPA riscontrava la presenza di tricloroetilene in 861 siti su 1428 individuati come siti inquinati da sostanze pericolose (ATSDR, 1997c)

Negli Stati Uniti, nel 2004, nei soli stati di Washington e dell'Oregon sono stati trovati 23 siti con acque sotterranee inquinate da tricloroetilene, con concentrazione che in alcuni casi raggiungeva le 2000 ppm (OHSU, 2004).

Per quanto riguarda le emissioni di tetracloroetilene, è stato stimato che circa l'80% del tetracloroetilene prodotto annualmente negli Stati Uniti viene rilasciato nell'ambiente, in particolare in atmosfera (ATSDR, 1997d). Inoltre, dati raccolti dall'EPA (2001) riferiscono che i rilasci nelle acque e nei suoli relativi al periodo 1987-1993 hanno superato un milione di libbre (EPA, 2001).

Negli Stati Uniti, un'indagine sulle acque superficiali ha messo in luce la presenza di tetracloroetilene nel 38% dei campioni analizzati (un numero pari quasi a 10.000) (ATSDR, 1997d). A titolo di esempio, in tabella II.9-10 vengono riportati, rispettivamente, esempi di acque contaminate da tricloroetilene e da tetracloroetilene all'interno del territorio degli Stati Uniti:

Luogo	Sito	Entità	Anno	Riferimento Bibliograf
USA (New York)	Acque sotterranee	1-27 ppm	1982	ATSDR, 1997c
USA (New Jersey)	Percolato di discarica	7,7 ppm	1985	ATSDR, 1997c
USA (Michigan)	Acque potabili	10 ppm	1985	EPA, 1992
USA (New Hampshire)	Refluo industriale	180 ppm	1994	ATSDR, 1997c
USA (Massachussets)	Acque sotterranee	267 ppb	1995	ATSDR, 1997c

Tabella II.9 – Episodi di inquinamento di acque naturali da tricloroetilene

Luogo	Sito	Entità	Anno	Riferimento Bibliograf
USA (New Jersey)	Acque sotterranee	590 ppb	1985	ATSDR, 1997d
USA (Massachussets)	Acque sotterranee	980 ppb	1988	ATSDR, 1997d
USA (South Dakota)	Acque sotterranee	150 ppb	1993	ATSDR, 1997d
USA (Florida)	Acque sotterranee	2 ppm	1993	ATSDR, 1997d
USA (Colorado)	Acque sotterranee	300 ppb	1997	ATSDR, 1997d

Tabella II.10 – Episodi di inquinamento di acque naturali da tetracloroetilene

La loro presenza nelle acque è particolarmente diffusa anche a livello mondiale.

In Australia, nei pressi della città di Perth, Benker *et al.* (1998) riferiscono di un inquinamento diffuso della falda, con picchi di concentrazione di TCE che raggiunsero il valore di 2 mg/l.

In Giappone, dati riferiti al 1984 riportano la diffusa presenza di TCE nelle acque sotterranee di 15 città, con valori massimi di concentrazione intorno ad 1 mg/l (Sakoda *et al.*, 1987). In anni più recenti, il monitoraggio effettuato dalla Epson, un'azienda specializzata nella produzione di materiale informatico, sulle acque sotterranee nei territori adiacenti a quelli della produzione, ha messo in luce valori delle concentrazioni particolarmente elevate, relative al periodo 1999-2006. I valori massimi riscontrati, secondo quanto dichiarato dalla stessa azienda, sono risultati compresi tra 97-340 mg/l, a fronte di limiti di legge pari a 30 µg/l.

(www.epson.co.jp/e/community/sr/2006/details/e_pollution.html)

In Giappone, nel 1989 nelle acque di un pozzo situato nelle vicinanze di un impianto di lavaggio a secco i livelli di concentrazione di PCE raggiunsero il valore di 27 mg/l (ATSDR, 1997d).

In Canada, nel giugno 1994 nelle acque superficiali del lago St. Claire e i quelle di uno dei suoi effluenti la sua concentrazione raggiungeva valori di 173 mg/l (ATSDR, 1997d).

Europa

La diffusione delle fonti di inquinamento riguarda da vicino anche l'Europa; l' European Chemicals Bureau (ECB) raccoglie dati storici sulle concentrazioni di alcuni inquinanti nelle acque naturali nel territorio europeo. A titolo di esempio è possibile citare alcuni dati sull'inquinamento delle acque di alcuni siti nel territorio della Francia. Nel 1984 la concentrazione di PCE nella parte francese del fiume Reno raggiungeva valori pari a circa 250 µg/l (ECB, 2000b), mentre in alcuni punti del fiume Loire quella di TCE è risultata pari a circa 50 µg/l nel 1984 (ECB, 2000a). Anche nelle zone di Nantes e Tolosa alcune indagini su acque sotterranee riportavano concentrazioni di TCE pari a circa 20 µg/l (ECB, 2000a).

In riferimento allo stesso periodo, l'ECB riporta valori di concentrazione di TCE nelle acque del Mar del Nord che raggiungevano soglie massime di 600 µg/l (ECB, 2000a).

Ulteriori dati disponibili riguardano fiumi nel territorio della Germania. In riferimento al periodo 1980-1985, le concentrazioni di TCE riscontrate sono state dell'ordine dei 100 µg/l (ECB, 2000a).

In epoca più recente, uno studio condotto nel 2000 sulle acque superficiali ne ha messo in luce la presenza nelle acque del fiume Reno, con valori di concentrazione di circa 30 µg/l (Prokop *et al.*, 2003).

Più recentemente, in Francia sono stati osservati livelli di concentrazione nelle risorse idriche naturali fino a 400 µg/l (Couffin *et al.*, 1998).

In Grecia, nella zona nord del paese, i valori di concentrazione di TCE registrati in alcuni fiumi sono risultati ben oltre i limiti per le acque naturali consentiti dalla vigente legislazione europea (direttiva 2000/60/CE), con valori massimi pari a 40 µg/l (Kostopoulou *et al.*, 2000).

In Spagna, alcune indagini condotte nel 1999 nella zona di Barcellona hanno rivelato la presenza di entrambi i composti. I valori massimi riscontrati sono risultati pari a 200 e 20 µg/l rispettivamente per TCE e PCE, per le acque sotterranee nella provincia cittadina, e pari a 15 e 46 µg/l per le acque potabili del circuito cittadino (Sanz, 1999).

In Croazia, nella zona di Zagabria, nell' anno 1994 la concentrazione di TCE all'interno di campioni acqua superficiale raggiunse valori prossimi a 23 mg/l (ATSDR, 1997c).

In Svizzera, nella zona di Belinzona, un monitoraggio condotto dal Laboratorio Cantonale relativo al periodo 1990-2003 nelle acque di falda ha messo in luce la costante presenza di PCE con valori oscillanti tra 30÷160 µg/l. Nel corso delle stesse indagini, la concentrazione di TCE è risultata superiore alla soglia limite di legge fino al 1994, con valori massimi riscontrati pari a 60 µg/l (Jaggi, 2003).

Italia

In Italia, i solventi organoalogenati alifatici, e tra questi in misura più evidente il TCE e il PCE, rappresentano probabilmente i principali contaminanti da fonti puntuali delle falde acquifere. Ciò è dovuto alla loro elevatissima produzione, al loro diffuso impiego in molte attività e quindi con una forte delocalizzazione. Questo tipo di contaminazione avviene sostanzialmente attraverso la percolazione nel suolo di contaminanti che derivano dalle discariche non correttamente costruite, o da siti industriali (ANPA, 2001).

La contaminazione di acque di falda da tali solventi è divenuta critica negli ultimi anni principalmente nel nord del paese, interessato da una maggiore attività industriale. In particolare, i dati relativi alla presenza nelle acque sotterranee e superficiali delle diverse regioni italiane mostrano che tali composti presentano un'incidenza significativa. La disponibilità di dati specifici è comunque limitata e in pochissimi di essi è possibile determinarne il rapporto causa-effetto. La maggior parte di essi è affidata a campagne di monitoraggio delle Agenzie Regionali per l'Ambiente (ARPA) o di alcuni enti pubblici (Comuni, Regioni, ecc.). Per fornire una panoramica sul problema relativo alla presenza di tricloroetilene nelle acque, nel seguito vengono riportati dati storici raccolti riguardanti le diverse regioni italiane.

In Friuli Venezia Giulia, l'Agenzia Regionale per l'Ambiente (ARPA) riferisce di una presenza di solventi organici clorurati in concentrazioni superiori ai limiti di legge nelle falde del la provincia di Pordenone sin dal 1987. Indagini svolte hanno permesso di localizzare in alcuni stabilimenti industriali del Comune di Aviano l'origine del fenomeno; nei terreni sottostanti è stata riscontrata la presenza di PCE fino alla profondità di 7-8 metri dal piano campagna, con un massimo di 12 g/kg rilevato alla profondità di 2 metri. Per quanto riguarda le acque, nei pozzi immediatamente a valle degli stabilimenti alla profondità di 7-8 metri, hanno evidenziato concentrazioni dell'ordine di dei mg/l di solvente. In Figura II.9 si riporta l'andamento della concentrazione di PCE all'interno di uno dei pozzi spia analizzato, relativo agli anni 1987-2005 (ARPA FVG, 2005):

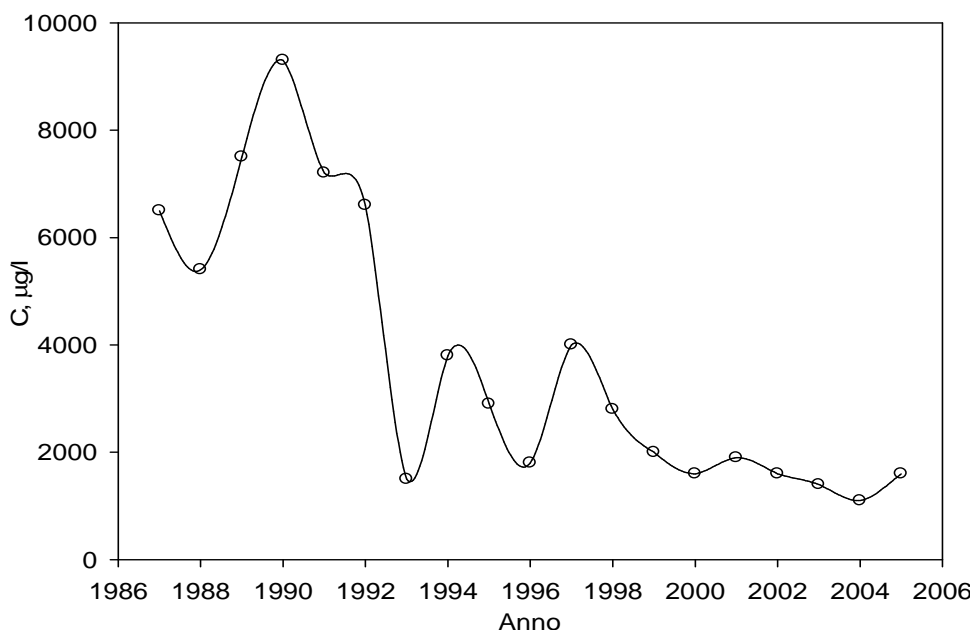


Figura II.9 – Andamento delle concentrazioni di tetracloroetilene negli anni 1987-2005 all'interno di un pozzo spia posto nel territorio del Comune di Aviano

Ulteriori analisi effettuate nei Comuni di Porcia (PN) e Fontanafredda (PN) nel corso del 2005 hanno evidenziato concentrazioni ancora elevate, raggiungendo valori di circa 7500 µg/l (ARPA FVG, 2005).

Accanto a queste analisi è stata monitorata anche la presenza di TCE all'interno dello stesso pozzo spia posto immediatamente a valle della sorgente inquinante. I dati relativi al periodo 1987-2005 sono riportati in Figura II.10 (ASSn6 Friuli Occidentale, 1999):

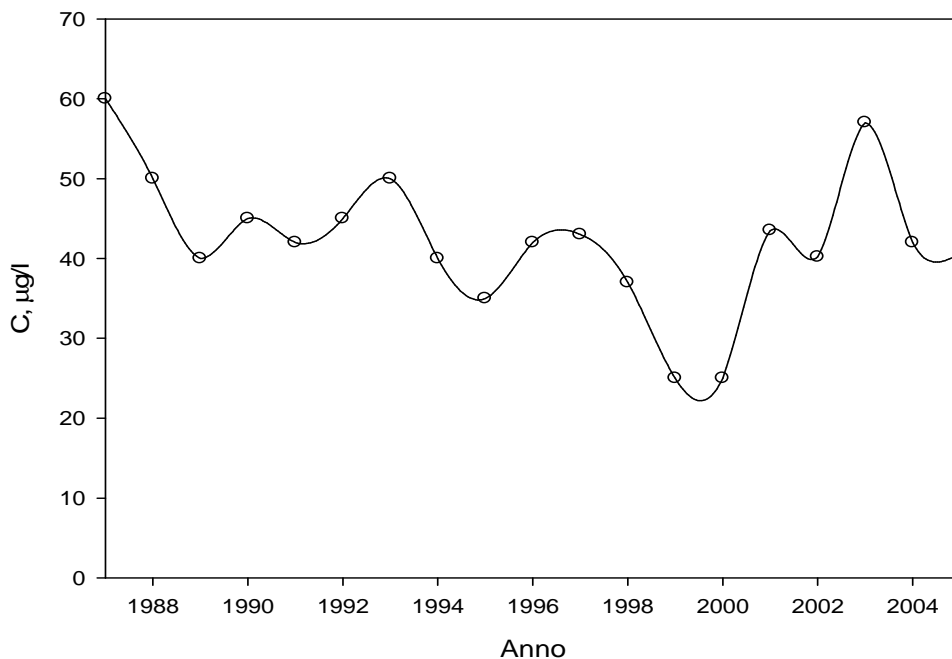


Figura II.10 – Andamento delle concentrazioni di tricloroetilene negli anni 1987-2005 all'interno di un pozzo spia posto nel territorio del Comune di Aviano

La presenza di TCE accanto all'inquinante principale tetracloroetilene PCE è stata relazionata ad un processo di degradazione di quest'ultimo nello spazio e nel tempo con formazione di tricloroetilene. Tale situazione è raffigurata nel grafico di Figura II.11 in cui viene rappresentato il valore del rapporto tra le concentrazioni di PCE e TCE all'interno di alcuni pozzi spia posti a differente distanza dalla zona sorgente di contaminazione nel Comune di Aviano (ASSn6 Friuli Occidentale, 1999).

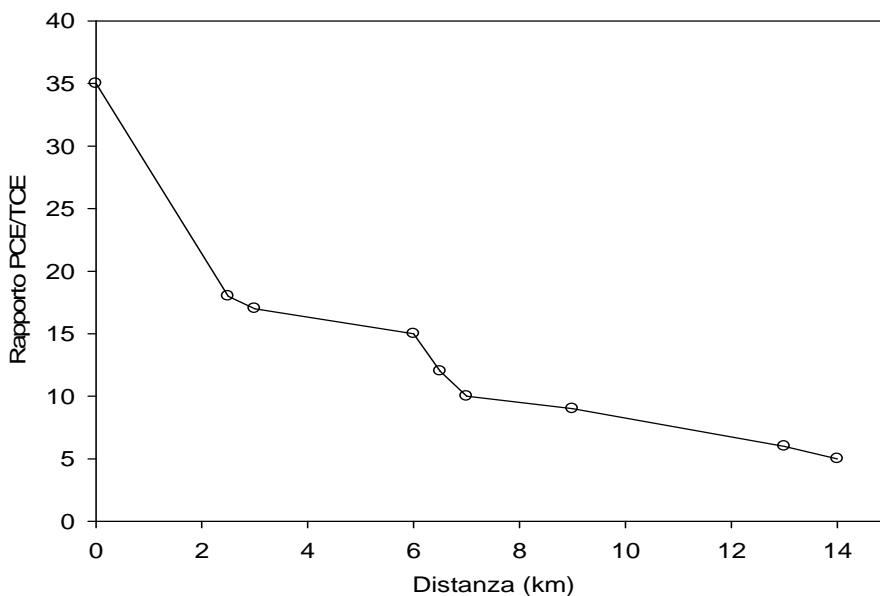


Figura II.11 – Andamento del rapporto tra le concentrazioni di tetracloroetilene (PCE) e tricloroetilene (TCE) all'interno di pozzi spia posti a distanza crescente dalla fonte di inquinamento, nel territorio del Comune di Aviano

I risultati mostrano il graduale aumento di TCE in funzione della distanza e quindi dei tempi di permanenza del PCE presente all'origine. Tali risultati sono supportati da sperimentazioni in laboratorio condotte da Carniel et. Al. (1990) che evidenziano un calo della concentrazione di PCE e un corrispondente aumento della concentrazione di TCE dopo un periodo di incubazione di circa un mese su terreno di prova.

In Veneto, la zona di Venezia-Porto Marghera, in cui è ubicato uno dei siti industriali più importanti del territorio nazionale, è considerata una delle aree più critiche, con una presenza di elevate concentrazioni di numerosi inquinanti di varia natura nelle acque sotterranee e superficiali. In questo territorio sono state condotte numerose campagne di monitoraggio; per quanto riguarda i composti organici si riscontra una marcata contaminazione della falda da parte dei solventi clorurati. In particolare nelle due aree denominate Area dei Petroli e Penisola della Chimica i valori di concentrazione di TCE e PCE sono risultati al di sopra dei limiti legislativi rispettivamente in 100 ed 80 punti di analisi, con concentrazioni di TCE comprese tra 3,6 e 14,5 mg/l in dipendenza della profondità nelle acque del Porto e fino ad un massimo di 42 mg/l all'interno della falda (Regione Veneto, 2004).

In Piemonte, nella zona di Asti, analisi condotte dall'ARPA Piemonte nel 2002 hanno evidenziato la presenza di solventi clorurati all'interno della falda acquifera del territorio comunale. Le concentrazioni massime riscontrate di TCE e PCE furono entrambe pari ad un valore prossimo a 600 µg/l, mentre la somma delle concentrazioni di tutti i composti clorurati ammontava a 6 mg/l (Bianchi e Comba, 2006). A partire dal 2004, nella stessa provincia, in una vasta area industriale sono state effettuate numerose analisi di caratterizzazione dello stato ambientale, volte alla pianificazione di attività di bonifica di alcuni siti contaminati. In particolare, nelle falde sottostanti il territorio su cui sorgevano due stabilimenti industriali è stata riscontrata la massiccia presenza di solventi clorurati, la cui origine sembra poter essere direttamente correlata alle attività industriali condotte e più specificamente al tipo di sostanze utilizzate nei processi di lavorazione. Inoltre, accanto alla presenza di tetracloroetilene, tricloroetilene e 1,1,1 tricloroetano, è stata misurata tra gli altri la presenza anche di cis-1,2-dicloroetilene e cloruro di vinile, potenziali prodotti della loro degradazione. In alcune zone, la somma delle concentrazioni di tali composti ammontava a circa 9 mg/l, mentre in altre zone la sola concentrazione di PCE ha manifestato valori massimi alquanto elevati, pari a circa 17 mg/l (Balsotti e Canavese, 2004).

In Lombardia sono riportati numerosi casi di acque inquinate da solventi clorurati. In provincia di Milano, indagini condotte dalla Provincia di Milano ed elaborate dall'ARPA, segnalano una costante presenza di TCE e PCE in alcuni pozzi della provincia di Milano, con valori

di picco pari a 200 e 30 mg/l rispettivamente e in riferimento al periodo 2000-2004. (Provincia di Milano, 2004).

Nel Comune di Cesano Maderno (MI), nell'area dell'ex ACNA (Azienda Coloranti Nazionali e Affini) in cui sorgeva un'industria chimica dove fino agli anni novanta veniva prodotto tricloroetilene, durante le operazioni di bonifica sono state riscontrate concentrazioni di TCE in falda sino ad un massimo di 20 mg/l, oltre alla cospicua presenza dello stesso nei terreni immediatamente sovrastanti.

Nella zona di Sesto San Giovanni (MI), in cui a partire dall'inizio del secolo scorso sono sorti numerosi aggregati industriali, alcune indagini effettuate dall'Agenzia regionale per la Protezione Ambientale della Lombardia hanno messo in luce la presenza di TCE E PCE all'interno dell'acqua della rete cittadina nel periodo di tempo dal 2000-2004, così come indicato in tabella II.11 (Ambiente Italia, 2005).

Somma delle concentrazioni di TCE e PCE (µg/l)	2000	2001	2002	2003	2004
valore minimo	10	2	6	1	1
valore massimo	52	20	21	31	38

Tabella II.11 – Valori della somma delle concentrazioni di tricloroetilene (TCE) e tetracloroetilene (PCE) nelle acque della rete cittadina di Sesto San Giovanni (MI) relative al periodo 2000-2004

In Emilia Romagna, alcuni dati presenti nell'archivio dell' European Chemicals Bureau (2000 b) riportano concentrazioni di PCE nelle acque sotterranee della regione comprese nell'intervallo 48-168 µg/l già dal 1981. In tempi più recenti, nella zona di Bologna, il monitoraggio condotto in alcune falde nel decennio 1989-1999 ha posto in luce la presenza di numerosi composti organoalogenati, tra cui anche TCE e PCE, con concentrazioni massime riscontrate relative all'intero decennio rispettivamente pari a 80 e 14 µg/l (Farina *et al.*, 1999).

In Abruzzo, un'indagine condotta sulle acque sotterranee nella zona di S. Egidio (PE) dall'Agenzia Regionale (ARTA), condotta nel corso del 2001 e comprendente l'analisi di circa 20 pozzi ha rilevato la presenza di PCE in oltre la metà di essi. I valori massimi riscontrati sono stati compresi tra 74-85 µg/l, corrispondenti a zone sul cui territorio erano presenti rispettivamente un maglificio ed una lavanderia (ARTA, 2001)

In Campania, nel corso di alcune campagne di monitoraggio sulle acque sotterranee condotte dall'Agenzia Regionale (ARPAC) nel territorio della fascia nord e est di Napoli, nell'area nolana e

nel vesuviano, nel periodo di tempo compreso tra il 2002-2004, il TCE è risultato presente in concentrazioni superiori al limite nel 27% dei pozzi analizzati, mentre il PCE nel 16% (ARPAC, 2004). Nel seguito (tabelle II.12-15) si riportano nel dettaglio i risultati di tali indagini, opportunamente ordinati in base alle successive campagne di monitoraggio, e nelle quali sono state evidenziate le zone in cui le concentrazioni di TCE e PCE sono risultate al di sopra dei vigenti limiti di legge sulle acque sotterranee (D.Lgs. 152/06, cfr § I.5).

Comune	Concentrazione (µg/l)	
	TCE	PCE
Acerra	2,2	
Afragola	2,6	1,3
Casaluce	4,1	1,5
Casavatore	8,2	6,4
Cercola	4	-
Frattamaggiore	1,7	-
Giugliano	5,1	1,4
Giugliano	11	1,2
Gricignano	-	1,4
Lufrano	1,5	-
Maddaloni	3,4	-
Napoli	12,4	9,6
Napoli	34	-
Napoli	7	-
Napoli	5,8	-
Pollena	6	2,8
Pollena	10	1,4
Ponticelli	4	1,8
S.Giorgio a Cremano	8,5	2,2
Villa Literno	-	2,8

Tabella II.12: Valori di concentrazione di tricloroetilene (TCE) e tetracloroetilene (PCE) nelle acque sotterranee della zona di nord-occidentale di Napoli. Numero di pozzi analizzati: 56. – Gennaio-Aprile 2003

Comune	Concentrazione (µg/l)	
	TCE	PCE
Acerra	5,59	
Acerra	-	7,5
Afragola	1,486	11,8
Brusciano	3,22	16,4
Casalnuovo	10,38	-
Casaluce	-	4,9
Cesa	4,286	3,9
Frattamaggiore	-	3,16
Giugliano	5,77	2,26
Giugliano	-	1,79
Marigliano	17,4	34,8
Marigliano	-	5,3
Napoli	10,95	-
Napoli	24,66	23,9
Napoli	4,2	1,2
Napoli-Ponticelli	3,7	1,7
Palma Campania	18,01	13,4
Parete	14,2	-
Pollena	7,4	4,99
Roccanairola	6,254	1,254
S.Giorgio a Cremano	6,66	4,28
S.Maria a Vico	5,9	5,456
Somma	11,29	2,197

Tabella II.13: Valori di concentrazione di tricloroetilene (TCE) e tetracloroetilene (PCE) nelle acque sotterranee della zona di nord-occidentale di Napoli. Numero di pozzi analizzati: 72. – Luglio-Dicembre2003

COMUNE	Concentrazione (µg/l)	
	TCE	PCE
Acerra	4,27	28
Acerra	2,8	-
Acerra	14,1	24,44
Angri	-	9,68
Arzano	9,39	25,4
Aversa	-	1,9
Boscoreale	6,65	-
Casoria-Afragola	6,4	8,14
Castel Cisterna	1,2	11,5
Ercolano	7,98	8,56
Giugliano	1,6	-
Marcianise	10,97	33,6
Napoli	-	8,32
Napoli-Mobiloil	3	-
Napoli-Ponticelli	2,99	4,88
Nola	-	1,96
Pollena Trocchia	3,4	1,24
Pomigliano D'Arco	27,1	20,35
S.Giorgio a Cremano	2,99	4,76
S.Marco Evangelista	2,6	7,3
Villa Literno	2,5	13,5

Tabella II.14: Valori di concentrazione di tricloroetilene (TCE) e tetracloroetilene (PCE) nelle acque sotterranee della zona di nord-occidentale di Napoli. Numero di pozzi analizzati: 38. – Marzo-Luglio 2004

Comune	Concentrazione (µg/l)	
	TCE	PCE
Acerra	1,9	6,9
Acerra	2,04	-
Acerra	6,89	7,23
Angri	-	5,1
Arzano	9,33	12,8
Casoria-Afragola	2,5	3,5
Ercolano	4,9	4
Giugliano	3,45	2,2
Marcianise	4,5	9
Napoli-Mobiloil	2,28	1,2
Napoli		4,16
Nola	13,3	6,89
Nola		1,09
Pollena Trocchia	1,76	
S.Giorgio a Cremano	4,6	4,3
S.Giorgio a Cremano	3,2	3
Villa Literno	1,05	5,5

Tabella II.15: Valori di concentrazione di tricloroetilene (TCE) e tetracloroetilene (PCE) nelle acque sotterranee della zona di nord-occidentale di Napoli.
Numero di pozzi analizzati: 38. – Settembre-Dicembre 2004

Infine, l'ARPAC riporta i dati di una campagna di monitoraggio portata a termine nel corso del 2002 nel territorio del comune di Acerra (CE). Le analisi condotte su 63 pozzi spia hanno mostrato la presenza di tricloroetilene oltre i limiti di legge in 26 di essi, e quella di tetracloroetilene in 14 di essi, con punte massime di 836 e 101 µg/l rispettivamente (ARPAC, 2005).

II.4 – MECCANISMI DI TRASPORTO E DESTINO AMBIENTALE

Gli inquinanti emessi da una sorgente vengono immessi nell'ambiente dove si propagano con velocità e per distanze che dipendono dal tipo di inquinante, dal mezzo e dalle condizioni al contorno. Il destino di un inquinante nell'ambiente può essere sia quello di una sua lenta trasformazione, secondo meccanismi fisici, chimici e biologici, sia quello di una continua diffusione, dispersione e trasporto tra le differenti fasi ambientali.

Le caratteristiche chimiche e fisiche di tricloroetilene e tetracloroetilene ne influenzano fortemente il comportamento, il trasporto e il destino ambientale di tali composti (Luo *et al.*, 2007). L'affinità chimica, tossicologica e d'impiego determina delle similitudini anche per quel che riguarda le dinamiche ambientali. In moltissimi casi si assiste ad una presenza contemporanea dei due composti all'interno di una stessa fase ambientale; ciò può essere correlato anche a meccanismi

di degradazione naturale del tetracloroetilene che si trasforma in tricloroetilene, come riferito nel paragrafo II.2.1.

Gli inquinanti in esame sono prodotti di sintesi, dal momento che non esistono meccanismi in natura che ne determinino una sua naturale produzione.

L'unica fonte naturale al momento nota per entrambi è rappresentata da alcune macroalghe marine della specie *Rhodophyta* che vivono nella zona subtropicale. L'importanza di questa fonte non è stata ancora ben valutata, così come non sono noti i meccanismi fisiologici e le condizioni ambientali esterne che ne influenzano il tasso di produzione. Il tasso di produzione è stimato essere compreso tra $0,0026 \div 8,2 \text{ ng}/(\text{galghe} \cdot \text{h})$ (ATSDR, 1997d).

Per le loro caratteristiche chimiche e funzionali, vengono immessi nell'ambiente principalmente a seguito di evaporazione durante l'uso o lo stoccaggio specie in siti industriali; tale quota è stimata essere circa l'85% dei rilasci totali (WHO, 1984).

L'atmosfera è il comparto ambientale in cui si ritrovano più frequentemente, indipendentemente dalle modalità di immissione nell'ambiente.

Le principali trasformazioni cui sono soggetti in atmosfera sono di tipo fotochimico. Il TCE, ad esempio, non assorbe luce UV con lunghezza d'onda inferiore a 290 nm, per cui non presenta meccanismi di fotolisi diretta. Tali reazioni possono però avvenire con meccanismo radicalico, ovvero mediante reazione con radicali OH, e analogamente in ambiente acquatico in presenza di ioni ferro (Fe^{2+}). L'esposizione di tricloroetilene alle radiazioni di una lampada allo xeno ad arco voltaico, con una lunghezza d'onda maggiore di 290 nm e a temperatura costante, determina la sua trasformazione in monossido di carbonio, anidride carbonica, acqua, acido cloridrico, dicloroacetil cloruro e fosgene (WHO, 1985).

In atmosfera la molecola di PCE può resistere per mesi prima di poter essere degradata o attraverso precipitazione umida al suolo (ATSDR, 1997d). In particolare, fenomeni di fotodegradazione nella troposfera a carico di radicali ossidrilici ed in presenza di vapor d'acqua possono portare alla successiva formazione di acido formico, acido cloridrico, acido tricloroacetico, tetracloruro di carbonio e anidride carbonica (WHO, 1984; ATSDR, 1997d).

Un valore tipico di concentrazione di radicali OH in atmosfera può essere stimato intorno ad un valore di $5 \times 10^5 \text{ molecole}/\text{cm}^3$. La costante di reazione radicalica a 25°C, generalmente del secondo ordine, è pari a $2,36 \times 10^{-12} \text{ cm}^3/(\text{mol} \cdot \text{sec})$ per il TCE (ATSDR, 1997c) e $1,67 \times 10^{-13} \text{ cm}^3/(\text{mol} \cdot \text{sec})$ per il PCE (ATSDR, 1997d) per cui il tempo di dimezzamento risulta essere pari a 6,8 e 70 giorni rispettivamente. In generale, la velocità di reazione con l'ozono atmosferico è molto bassa, per effetto della bassa concentrazione di quest'ultimo, per cui offre un contributo trascurabile alla loro naturale degradazione. A questo proposito, vale la pena sottolineare che, ad differenza di

quanto accade per altri solventi industriali, è stato accertato che il tetracloroetilene non contribuisce al danneggiamento dello strato di ozono stratosferico, e per questo motivo in molti casi ne ha sostituito l'utilizzo (HSIA, 2001b).

A dispetto di quanto sin qui affermato, TCE e PCE rappresentano inquinanti molto diffusi anche nelle acque, in particolare in quelle sotterranee.

Rilasci accidentali o lo smaltimento di reflui inquinati, tra cui i percolati di discariche di rifiuti o gli scarichi industriali di acque inquinate, sono possibili fonti di inquinamento per i suoli e per le acque. Il movimento e il destino nelle acque, tipico dei fluidi immiscibili, è regolato essenzialmente dalla densità, dalla viscosità e chiaramente dalla solubilità.

La densità di questi composti è più alta di quella dell'acqua, mentre la viscosità è considerevolmente inferiore (cfr tabelle II.3-II.7.). Entrambe queste proprietà ne favoriscono il movimento verticale per gravità verso le falde acquifere, che è stimato essere di circa 3 volte più rapido di quello dell'acqua d'infiltrazione (ANPA, 2001). Una volta raggiunta la falda, quindi, si depositano alla base dell'acquifero causandone un livello contaminazione che risulta funzione della loro idrosolubilità. Inoltre, in queste condizioni, anche una modesta quantità può costituire una sorta di "serbatoio" in grado di determinare un inquinamento costante e diffuso nello spazio e nel tempo (EPA, 1992).

Nelle acque sotterranee, l'assenza di luce ne impedisce un'ossidazione fotolitica e le elevate pressioni ne riducono drasticamente la volatilità: il risultato è un aumento dei tempi di permanenza che compromettono la qualità delle risorse idriche per tempi molto lunghi. Per tutti questi motivi, la contaminazione delle acque riguarda principalmente quelle sotterranee; in questo caso, l'inquinamento può avvenire per immissione diretta o attraverso meccanismi di percolazione o di lisciviazione dei suoli. A seguito di rilasci consistenti al suolo, tali composti possono raggiungere i corpi idrici sotterranei se presenti in quantità tale da superare le capacità di ritenzione del suolo stesso, che varia dipendentemente dalla loro natura e dalle caratteristiche dei suoli stessi. A questo proposito, Benker *et al.* (1998) riportano che la possibilità di una molecola organica di legarsi al suolo secondo un meccanismo di partizione è presente per tutti i suoli con una percentuale di carbonio superiore allo 0,1%. Più in generale, la capacità di un suolo di adsorbire un determinato composto organico viene quantificata attraverso il coefficiente di ripartizione carbonio organico-acqua, di cui si è riferito al paragrafo I.1.

L'inquinamento del suolo può fungere da fonte rinnovante della contaminazione nell'acqua di falda, per esempio in seguito a fluttuazioni del livello della falda in corrispondenza di un maggiore o minore apporto idrico (meteorico, ad esempio) o di un maggiore o minore deflusso di acqua dalla falda stessa.

All'interno di una stessa fase, il meccanismo principale di trasporto è di tipo diffusivo, ovvero promosso da differenze di concentrazioni all'interno del mezzo stesso. Per effetto di un elevato valore della costante di Henry (cfr tabelle II.3-II.7.), il TCE e il PCE tendono a migrare in fase gassosa anche quando presenti nelle acque, benché la sua maggior densità lo porti a stratificarsi verso il basso (Luo *et al.*, 2007). Viceversa, la tendenza all'evaporazione dai suoli sembra essere minore rispetto alle acque (ATSDR, 1997d).

I processi di attenuazione naturale possono essere di tipo abiotico o biotico; generalmente quest'ultimi, prevedendo l'intervento di microrganismi, sono gli unici a consentire una mineralizzazione completa degli inquinanti (EPA, 1992).

Nelle acque i processi di ossidazione fotolitica e naturale hanno velocità molto più basse rispetto alla ben nota tendenza all'evaporazione e addirittura i processi di idrolisi sembrano non avvenire proprio in condizioni ambientali ($T=25^{\circ}\text{C}$ e pH prossimo alla neutralità) (ATSDR, 1997c).

I processi biologici naturali possono essere aerobici o anaerobici; in generale, la ridotta solubilità di questi composti in acqua ne determina un consistente rallentamento delle reazioni di degradazione in quanto ne limita la possibilità di contatto con l'agente degradante. A questo proposito, anche la temperatura gioca un ruolo fondamentale, in quanto può alterare la solubilità, degli inquinanti o di eventuali sostanze catalitiche, e può influenzare le costanti cinetiche delle reazioni di degradazione.

I processi aerobici sono molto lenti in condizioni naturali, e in letteratura sono riportati per il solo TCE, laddove la resistenza alla degradazione aerobica del PCE dipende dall'elevato grado di ossidazione dovuto alla presenza dei quattro atomi di cloro. In condizioni aerobiche, la degradazione del TCE può avvenire solo per via cometabolica, ovvero quando un enzima metabolico, prodotto da un microrganismo per degradare una data sostanza, determina contemporaneamente la degradazione di un secondo composto (nella fattispecie il TCE) non essenziale a sostenere la crescita microbiologica. In particolare, i batteri metanotrofi possono cometabolizzare il TCE degradandolo ad acido tricloroacetico, per azione dell'enzima metano monoossigenase, che producono durante la degradazione del metano (Vogel e Mc Carty, 1985).

In condizioni anaerobiche, inoltre, entrambi gli inquinanti possono subire trasformazioni molto lente ad opera di particolari batteri attraverso dealogenazione riduttiva, ovvero la sostituzione nucleofila dell'alogeno con uno ione idruro (Vogel e Mc Carty, 1985). Per poter avvenire un processo di dechlorazione riduttiva è necessaria la presenza di una specie che agisce da donatore di elettroni. Molti substrati carboniosi (lattato, butirrato, benzoato, metanolo, ecc.) si sono dimostrati ottimi donatori di elettroni per la dechlorazione dei solventi clorurati (Vogel e Mc Carty, 1985).Il

ruolo di donatore di elettroni è molto spesso svolto dall'idrogeno, in quanto molti dei batteri dechloruranti predilige spontaneamente il suo utilizzo.

In questo modo, il tetracloroetilene può essere ridotto a tricloroetilene e la reazione procede portando alla formazione prima di dicloroetilene e cloruro di vinile, fino alla formazione di etilene per successivi step di reazione con un tempo di dimezzamento anche di alcuni anni (ATSDR, 1997d; Health Canada, 2005).

In figura II.12 è riportata schematicamente la successione di reazioni di degradazione attraverso dechlorazione riduttiva.

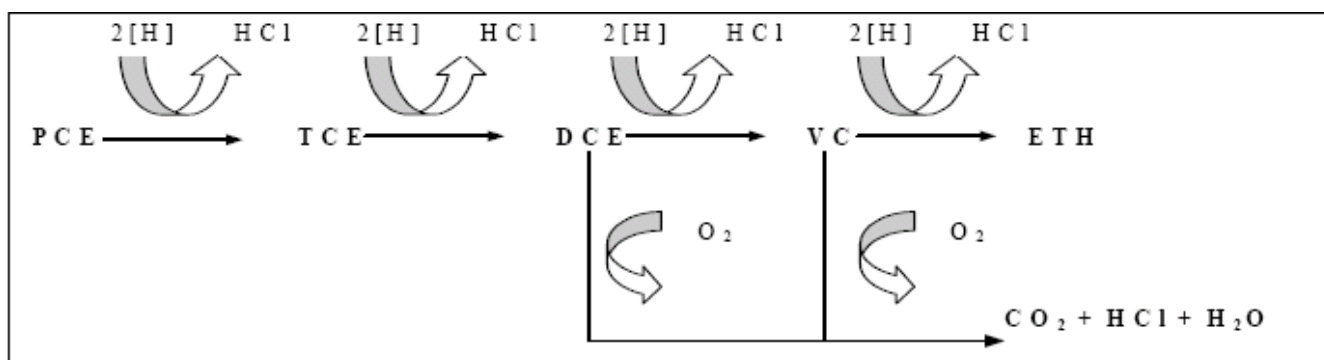


Figura II.12 – Reazioni di degradazione di PCE e TCE attraverso meccanismi di dechlorazione riduttiva

Infine, va sottolineato che entrambi gli inquinanti non tendono ad accumularsi nei tessuti e nelle cellule degli esseri viventi per lunghi tempi, per cui non presentano fenomeni di biomagnificazione degni di nota (ATSDR, 1997d).

II.5 – TECNOLOGIE PER IL TRATTAMENTO DEPURATIVO DI ACQUE INQUINATE DA COMPOSTI ORGANICI CLORURATI

Le tecnologie per la rimozione di TCE e PCE dalle acque sono numerose; lo sviluppo di nuove tecniche e l'ottimizzazione di quelle già esistenti devono inevitabilmente tener conto delle caratteristiche fisiche e chimiche del tricloroetilene, prime fra tutte l'elevata densità e la scarsa solubilità in acqua. L'utilizzo di un particolare trattamento depurativo non è da considerarsi universalmente valido per tutti i microinquinanti organici, a causa dell'enorme varietà di composti e delle profonde differenze che caratterizzano il comportamento nelle acque di ognuno di essi.

Per quanto riguarda le acque naturali, le tipologie di intervento possono essere *in-situ*, ovvero effettuando il trattamento senza movimentazione delle acque dal loro sito naturale, oppure *ex-situ*, viceversa, effettuando il trattamento in impianti installati in loco (on-site), o in impianti dislocati (off-site). Per le acque sotterranee, in particolare, la tecnica di trattamento convenzionale è quella del *pump and treat*; tale strategia prevede l'intercettazione della falda inquinata, l'emungimento dell'acqua attraverso un sistema di messa in pressione dell'acquifero, il trattamento depurativo in superficie in opportuno sito e la successiva reimmissione all'interno dell'acquifero stesso.

I trattamenti convenzionali di coagulazione, sedimentazione, filtrazione e clorazione, cui vengono normalmente sottoposte le acque, siano esse reflue che naturali, risultano inadeguati per la riduzione delle concentrazioni di tricloroetilene a livelli accettabili.

Per il trattamento depurativo di acque inquinate da tricloroetilene sono state proposte soluzioni impiantistiche specifiche, riconducibili a cinque diverse categorie:

- Air stripping
- Adsorbimento
- Processi ossidativi
- Processi riduttivi
- Processi biologici

In alcuni casi sono stati proposte anche soluzioni impiantistiche che prevedono l'utilizzo di due o più processi in serie o anche in parallelo tra quelli indicati, per un trattamento più spinto del refluo da depurare.

Air stripping

L'*air stripping* (strippaggio con aria) è un processo di separazione fisica in cui l'inquinante viene allontanato dalla matrice mediante iniezione di aria nelle acque sotterranee al fine di rimuovere i contaminanti in essa presenti mediante volatilizzazione. La possibilità di strippare un composto dall'acqua è legata alle sue caratteristiche di solubilità; a questo proposito un limite indicativo di riferimento può essere individuato da un valore della costante di Henry pari a 0,01 atm m³/mole. Per facilitare il processo di strippaggio, ed in alcuni casi per renderlo effettivamente possibile, vengono utilizzate tecniche simili che ugualmente prevedono l'eliminazione dell'inquinante dalla matrice acquosa mediante trasferimento in fase gassosa, ma utilizzando

tecniche alternative quali iniezione di aria o vapore caldi o riscaldamento conduttivo o resistivo dell'acqua da trattare.

Tale trattamento viene generalmente corredato da un sistema di *soil venting*, ovvero con insufflazione di aria all'interno dei suoli limitrofi, per il recupero dei vapori migrati nel mezzo insaturo.

Con riferimento agli inquinanti in esame, questo processo di strippaggio si avvale della loro ridotta solubilità in acqua e dell'elevato valore delle costanti di Henry (Cfr. tabella II.3-II.7). Per il trattamento di acque di falda, vengono disposti una serie di pozzi verticali che raggiungono l'acquifero in cui insufflare l'aria, ed un sistema di captazione in superficie del gas inquinante (EPA, 1992).

La continua insufflazione di aria all'interno dell'acqua determina un aumento del contenuto di ossigeno disciolto; in questo modo, insieme alla volatilizzazione dell'inquinante si instaura anche un processo di degradazione aerobica, sebbene, tale contributo sia minimo come riferito al paragrafo II.4.

L'applicazione di questa tecnologia, però, semplicemente sposta l'inquinante in un'altra fase, per cui è sempre necessario accoppiarvi un trattamento per il gas di strippaggio, per esempio utilizzando un'unità a carboni attivi per la depurazione dell'effluente gassoso.

Adsorbimento

L'adsorbimento è un processo in cui un materiale solido è utilizzato per rimuovere un inquinante in forma disciolta dall'acqua. Questo processo, che verrà analizzato con maggior completezza in avanti, si basa sull'interazione chimica superficie-soluto che si instaura tra il materiale solido e l'inquinante in soluzione. Essendo un fenomeno che riguarda la superficie del solido, i materiali che vengono comunemente utilizzati sono tutti ad elevata superficie specifica. Nel caso di trattamento di correnti liquide inquinate da TCE e PCE, i tipici materiali adsorbenti sono i carboni attivi granulari anche se in letteratura vengono citate anche altre differenti tipologie di solido sorbente.

All'interno del panorama di metodi di purificazione l'adsorbimento con carboni attivi si fa spesso preferire rispetto agli altri processi per i costi minori e per la maggiore duttilità di funzionamento in quanto i carboni attivi, ad esempio, possono rimuovere con successo un numero più ampio di composti chimici, permettendo di operare un processo di purificazione generale del refluo. Quest'ultimo aspetto può rappresentare però un elemento limitante, in quanto, ad esempio, un'elevata concentrazione di carbonio organico disciolto nelle acque può notevolmente abbassare le

capacità depurative dei carboni. Per questo motivo, tale tecnologia non risulta sempre adeguata nel trattamento di reflui con elevate concentrazioni di inquinante, in quanto costringe all'utilizzo di notevoli quantità di sorbente per ottenere i risultati cercati.

Processi ossidativi

I processi ossidativi sono processi di trasformazione in cui una sostanza viene trasformata in una a minore tossicità utilizzando opportuni reagenti o trattamenti. Tali trattamenti sono spesso indicati come processi di ossidazione avanzata (AOP, *advanced oxidation processes*) e vengono suggeriti come trattamenti alternativi per i composti organici non trattabili biologicamente. Per il trattamento di reflui inquinati da TCE e PCE mediante ossidazione è necessario impiegare agenti fortemente ossidanti. Tra questi è possibile utilizzare processi con utilizzo di reagente chimico, fra cui il permanganato di potassio KMnO_4 , ossidante non selettivo (Huang *et al.*, 2001); processi fotolitici mediante utilizzo di acqua ossigenata H_2O_2 e raggi UV per la generazione di radicali ossidrilici OH, ossidanti anch'essi non selettivi (Hirvonen *et al.*, 1996); processi mediante insufflazione di ozono, in grado di determinare un'ossidazione diretta della molecola ed una indiretta grazie alla generazione di radicali ossidrilici OH (Sunder e Hempel, 1997); processi Fenton, ovvero con l'utilizzo accoppiato di ioni Fe^{+2} , aggiunto all'acqua mediante un sale ferroso, e di acqua ossigenata, allo scopo di formare radicali ossidrilici (Chen *et al.*, 2001).

Una possibile limitazione per questa tipologia di processi è rappresentata da una elevata presenza di solidi sospesi che può causare interferenza nell'assorbimento di raggi UV o dalla presenza di sostanza organica naturale che può agire da *scavenger*, ovvero può reagire con i radicali ossidrilici sottraendoli al ruolo di ossidanti nei confronti dell'inquinante da rimuovere.

Per un trattamento più spinto è possibile anche accoppiare differenti trattamenti tra quelli elencati, per esempio con sistemi $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ o UV/ H_2O_2 (EPA, 1992; Hirvonen *et al.*, 1996), in cui il risultato risulta essere funzione del tempo di applicazione del processo. Un'ulteriore possibilità, infine, consiste in un trattamento mediante *fotosonolisi*, combinando l'utilizzo dei raggi UV con quello di onde ultrasoniche (Sato, 2001).

L'utilizzo di una particolare tipologia di trattamento va valutato in base alle condizioni logistiche, ovvero se si intende effettuare un trattamento in-situ oppure ex-situ e in base al livello di inquinamento.

Processi riduttivi

I processi riduttivi sono basati sull'impiego di barriere reattive permeabili per la trasformazione riduttiva di sostanze inquinanti in prodotti finali non pericolosi.

Le barriere sono costituite da materiale reagente a base di ferro elementare e vengono installate nei sistemi acquiferi di falda a valle del sito contaminato, perpendicolarmente al flusso d'acqua in movimento per effetto del gradiente naturale, con la possibilità quindi di evitare il pompaggio attivo dell'acqua contaminata a valle della zona contaminata. Le sostanze tossiche attraversando la PRB reagiscono con il materiale di cui è composta convertendosi in specie non tossiche o arrestandosi sulla stessa, in maniera tale che il flusso che oltrepassa la barriera sia privo di contaminanti.

L'efficacia di una barriera può durare per un periodo pari a 5-10 anni dalla sua messa in opera, senza bisogno d'ulteriori interventi di manutenzione e spese di gestione (EPA, 1998).

Esse sono indicate per il trattamento della frazione solubile di una contaminazione a carico dell'acquifero. Il meccanismo di azione della barriera comprende differenti fenomeni che contribuiscono alla separazione dell'inquinante dalla fase liquida, di cui i principali sono:

- *degradazione*: è il meccanismo più interessante in quanto modifica la costituzione del contaminante rendendolo meno tossico e più biodegradabile. Non è richiesta né la sostituzione né la pulizia della barriera;
- *adsorbimento*: consente di trattenere il contaminante sulla superficie dei costituenti della barriera. Ciò comporta la necessità di una successiva estrazione della barriera;
- *precipitazione*: la reazione chimica che avviene all'interno della barriera fa sì che il contaminante precipiti e si depositi. L'estrazione del precipitato può rendersi necessaria per la sua eventuale pericolosità o per ripristinare i complessi reattivi della barriera.

La degradazione di TCE e PCE in presenza di ferro zero-valente può avvenire attraverso idrogenolisi sequenziale, ovvero progressiva sostituzione di atomi di cloro con atomi di idrogeno fino alla rottura del doppio legame, oppure attraverso β -eliminazione riduttiva del cloro (Aglietto, 2001).

Una fase importante nella progettazione risiede nella valutazione della zona di captazione e la determinazione delle velocità puntuali di attraversamento della barriera. Dalla conoscenza della velocità di attraversamento e dello spessore della barriera è possibile risalire al tempo di permanenza, che deve essere sufficientemente elevato da garantire la completa degradazione di tutti i contaminanti.

Trattandosi di una tecnologia *in-situ*, essa presenta tutti i vantaggi di un'azione depurativa sul luogo, senza quindi la necessità di movimentare artificialmente le acque. Inoltre, ulteriori vantaggi sono

rappresentati dall'assenza di emissioni gassose e di contatto con l'inquinante, dai ridotti costi di manutenzione e dalla possibilità di un uso indisturbato della superficie del sito.

I limiti applicativi di questa tecnologia sono rappresentati in primo luogo da una bassa cinetica di dissoluzione di molte sostanze organiche idrofobe, tra cui quelle in esame; inoltre, in alcuni casi, il trattamento può richiedere una sostituzione del materiale impiegato o può dar luogo ad un residuo solido da rimuovere.

Processi biologici

I processi biologici, comunemente indicati anche come processi di *bioremediation*, sono processi fondati sulla capacità di alcune colture specifiche di microrganismi di degradare alcuni inquinanti organici, trasformandoli in composti a ridotta tossicità, fino ad una completa mineralizzazione ad acqua, anidride carbonica e cloro.

In linea teorica, i processi di biodegradazione possono avvenire in ambiente aerobico ed anaerobico; in particolare, i processi aerobici possono essere favoriti iniettando aria o acqua ossigenata nelle acque da trattare al fine di incrementarne la concentrazione di ossigeno disciolto e quindi l'attività dei microrganismi in grado di degradare i contaminanti. In ogni caso, le condizioni redox del mezzo e il potenziale di ossidazione dei composti da degradare esercitano un ruolo dominante. Nel caso delle molecole di tetracloroetilene e tricloroetilene, infatti, la degradazione aerobica è resa difficile dall'elevato grado di ossidazione delle due molecole; l'eventuale ossidazione con ossigeno molecolare comporterebbe una modesta variazione di energia libera e la sostituzione nucleofila è inibita dall'elevata elettronegatività del composto stesso. In tali condizioni, la degradazione può avvenire solo per via cometabolica (cfr. § II.2). In particolare, i batteri metanotrofi possono cometabolizzare il solo TCE degradandolo ad acido tricloroacetico, per azione dell'enzima metano monoossigenase, che producono durante la degradazione del metano. Tale reazione, però, ha scarsa ricorrenza naturale nelle acque e costringe all'immissione artificiale di metano in acqua (EPA, 1992).

Il principale meccanismo di biodegradazione anaerobica, invece, è l'idrodealogenazione (o dealogenazione riduttiva), ovvero la sostituzione nucleofila degli atomi di cloro con atomi di idrogeno (H); in tal processo, a differenza delle condizioni aerobiche, la molecola di inquinante si riduce costituendo l'elettronaccettore. Per poter indurre questo tipo di trasformazione in situ è possibile introdurre nell'acquifero un substrato donatore di elettroni (ad es. lattato, butirrato, idrogeno) che fornisca ai microrganismi dechloranti gli elettroni e l'idrogeno necessari alla dechlorazione (riduzione) del composto clorurato. In questo modo, il tetracloroetilene può essere

ridotto a tricloroetilene e quest'ultimo può essere degradato formando dicloroetilene, poi cloruro di vinile ed infine etilene (EPA, 1992).

Capitolo 3

ADSORBIMENTO SU CARBONI ATTIVI

Nel presente capitolo viene descritto nel dettaglio il fenomeno dell'adsorbimento di inquinanti in matrice acquosa su carboni attivi granulari.

Nel campo dei sistemi di trattamento delle acque si sfruttano questi fenomeni per rimuovere contaminanti sia di natura inorganica che organica; la configurazione impiantistica comunemente adottata prevede il passaggio del liquido da depurare attraverso una colonna in cui è presente un letto fisso di materiale poroso in grado di trattenere gli inquinanti sulla sua superficie.

Per assicurare un funzionamento in continuo dell'impianto si prevede la presenza alternata di due o più unità di trattamento, in modo da poter sostituire quella esaurita, eventualmente riutilizzandola previo rigenerazione.

Il fenomeno di adsorbimento coinvolge direttamente la superficie esterna del solido adsorbente per cui la capacità di adsorbimento è direttamente legata all'estensione della sua superficie specifica; per questo motivo i materiali adsorbenti industriali più utilizzati sono quelli con elevata porosità, tra essi i carboni attivi, il gel di silice, alcuni polimeri sintetici, l'allumina oltre ad una serie di materiali naturali o di risulta che, opportunamente trattati, possono essere utilizzati all'uopo.

La scelta del materiale viene effettuata in base all'inquinante da rimuovere; il carbone attivo ed in generale i solidi carboniosi con ridotta carica superficiale sono più indicati, rispetto ad altri sorbenti, per l'adsorbimento di molecole a bassa polarità, quindi per molti composti organici. In linea generale si può affermare che sostanze con stessa natura chimica (nel caso carbone attivo e inquinante organico) tendono ad associarsi, per cui alcuni composti organici hanno più spiccata tendenza a legarsi al carbone piuttosto che rimanere disciolti in un materiale dissimile quale è l'acqua (Stumm e Morgan, 1996).

III.1. I carboni attivi

I carboni attivi sono materiali solidi porosi costituiti per la gran parte da atomi di carbonio che vengono prodotti a partire da materiale organico (carbone minerale, legno, noci di cocco, fuliggine, polimeri sintetici, etc.), mediante un processo di *carbonizzazione*, riscaldamento in assenza di aria a temperature inferiori a 700°C. In questa fase, il substrato subisce decomposizioni termiche e molto del materiale non carbonioso viene volatilizzato, attraverso un processo di pirolisi. Successivamente, attraverso un opportuno trattamento termico di *attivazione*, utilizzando una corrente di gas, molto spesso CO₂, a temperatura superiore a 800°C, vengono eliminate tutte le impurità un' dell'estensione della superficie esterna e un aumento della porosità (Mattson e Mark, 1971). Il processo di *attivazione* può essere condotto anche per via chimica utilizzando trattamenti superficiali con acidi, basi, soluzioni saline o agenti complessati, in maniera da conferire al carbone la sua tipica struttura porosa.

Come effetto dell'attivazione si ha la formazione di una serie innumerevole di pori che, sviluppandosi all'interno di tutta la massa del carbone, gli conferiscono un'elevata area superficiale che può variare da 500 a 3000 m²/g.

La qualità del sorbente, ed in particolare la sostanza dalla quale viene ricavato, e il tipo di processo di attivazione cui viene sottoposto influenzano la quantità e la misura dei pori in esso presenti (AWWA,1999).

A questo proposito vale la pena ricordare che la porosità viene classificata dalla *IUPAC* (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) in tre famiglie distinte:

1. MACROPORI (> 500 Angstrom);
2. MESOPORI (20 ÷ 500 Angstrom);
3. MICROPORI (< 20 Angstrom).

La quantità e la distribuzione della misura dei pori ha una profonda influenza sulle caratteristiche adsorbenti dei carboni attivi in quanto hanno un'influenza nelle interazioni soluto-sorbente.

L'adsorbimento nei micropori è sostanzialmente un processo di *pore-filling*, possibile per quelle molecole le cui dimensioni sono compatibili con quelle dei pori stessi. La microporosità di un carbone cresce all'aumentare della sua superficie specifica ma il parametro controllante il processo è rappresentato dal volume totale di micropori stessi. All'interno dei micropori, la molecola adsorbita è soggetta ad un'interazione multipla con le superfici interne del poro e quindi

con una maggiore energia di legame. Nel caso dei mesopori e macropori, invece, anche la superficie specifica assume un ruolo importante, dal momento che l'interazione soluto-sorbente avviene solo ad una certa distanza tra essi e non in ogni parte del volume vuoto dei pori. Per essi è anche possibile avere un adsorbimento multi-strato, ma mentre per i mesopori è ipotizzabile un meccanismo di adsorbimento per condensazione capillare, la piccola superficie specifica dei macropori ne limita l'influenza sulle capacità di adsorbimento, relegando gli stessi al ruolo di trasporto dell'adsorbato nei micropori (Dabrowski, 2001).

Da un punto di vista compositivo, i carboni attivi sono costituiti da atomi di carbonio disposti in strutture grafittiche planari distribuite casualmente a formare strutture tridimensionali dotate di una complessa rete di pori. La struttura esterna carboniosa presenta valenze libere superficiali rispetto al piano basale interno, rendendo l'intero complesso estremamente reattivo (Kinoshita, 1988).

I carboni attivi contengono una quantità variabile di eteroatomi, principalmente rappresentati da ossigeno, idrogeno, azoto, ecc. legati agli strati grafittici in corrispondenza di piccole anomalie strutturali, a formare complessi superficiali in grado di conferire al carbone una certa reattività. In particolare, la presenza di ossigeno, e quindi dei gruppi funzionali ad esso associati, ha un ruolo dominante nel comportamento chimico del carbone stesso. La sua struttura nutre una spiccata affinità per gli atomi di ossigeno, la cui elettronegatività ben si coniuga con gli elettroni del piano π del piano grafittico (Matson e Mark, 1971).

Secondo Boehm (2002), le possibili strutture chimiche che possono realizzarsi sulla superficie di un carbone attivo possono sostanzialmente distinguersi in sei categorie:

- gruppi funzionali carbossilici (carbossili e anidridi carbossiliche)
- gruppi funzionali lattonici o lattolici;
- gruppi funzionali fenolici;
- gruppi funzionali carbonilici (carbonili e chinoni);
- gruppi funzionali pironici;
- eterocicli con atomi di ossigeno sostitutivi del carbonio nell'anello aromatico superficiale (xanteni o eteri)

Tra di essi i soli gruppi pironici risultano essere responsabili del carattere basico del carbone.

Le caratteristiche e l'abbondanza relativa di essi risultano essere funzione del particolare trattamento di attivazione effettuato sul carbone grezzo. In particolare, temperature basse e presenza di ossigeno tendono a conferire un carattere acido al carbone (*L-carbons*), mentre temperature più

elevate e ambiente privo di ossigeno determinano un carattere di tipo basico (*H-carbons*) (Matson e Mark, 1971). Dalla loro presenza può dipendere la possibilità di adsorbire taluni composti in matrice acquosa, al punto che, in alcuni casi, per aumentare la capacità di adsorbimento dei carboni è possibile anche impregnarli con sostanze che aumentino ulteriormente la loro reattività superficiale, opportunamente scelte in base all'inquinante da rimuovere. In figura III.1 sono riportate delle rappresentazioni grafiche dei gruppi funzionali superficiali di maggior rilievo:

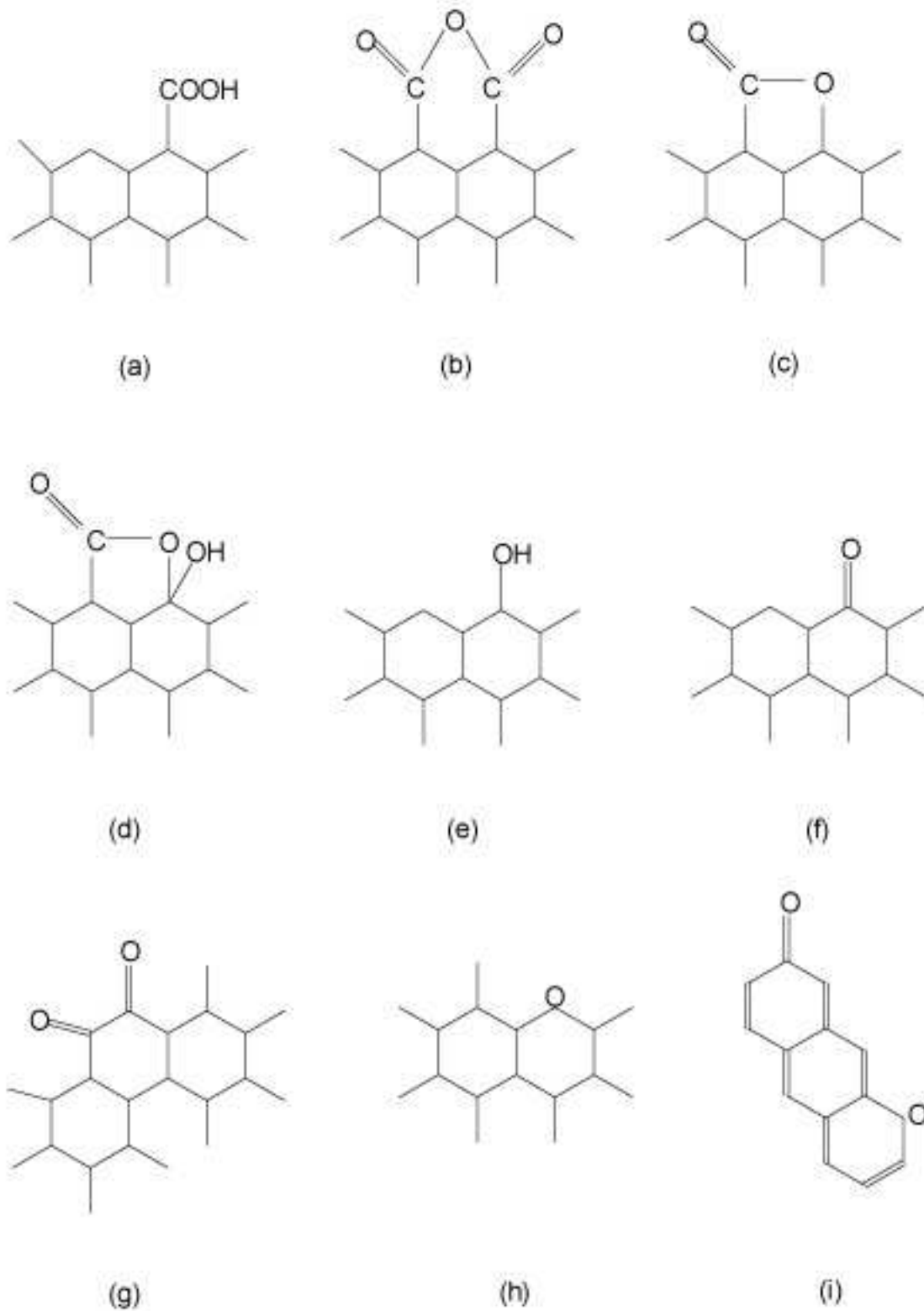


Figura III.1 – Possibili gruppi funzionali presenti sulla superficie di un carbone attivo: (a) gruppo carbossilico; (b) anidride carbossilica; (c) lattone; (d) lattolo; (e) fenolo; (f) carbonile; (g) chinone (orto); (h) eterocicli (xantene); (i) pirone

La complessa composizione strutturale dei carboni attivi determina una serie di interazioni tra la superficie solida ed un mezzo elettrolitico, l'acqua, in cui essa viene immersa, di cui i

fenomeni di adsorbimento di eventuali sostanze presenti ne rappresentano solo una parte. La stessa acqua può legarsi alla superficie del carbone, ad esempio in corrispondenza di gruppi funzionali ossigenati, realizzando con essi dei legami idrogeno.

Le cariche superficiali presenti determinano la nascita di campi elettrici all'interno della soluzione elettrolitica e la teoria più accreditata per descriverne le caratteristiche è quella del *Triplo Layer (TLM)* (Benjamin, 2002)

Per descrivere le caratteristiche del modello consideriamo una superficie dotata di carica negativa (la situazione più comune nel caso di solidi sospesi nelle acque naturali). Se la superficie è carica negativamente, gli ioni di carica positiva tendono a concentrarsi in prossimità dell'interfaccia solido-liquido: si realizza uno strato compatto (*inner sphere* o *layer- α*) che tende a neutralizzare la carica elettrica della superficie e a ridurre il valore del potenziale elettrico. Attorno al primo strato, di segno positivo, si vanno ad accumulare gli ioni di segno meno presenti in soluzione: il risultato è un secondo layer (*outer sphere* o *layer β*) la cui carica elettrica bilancia quella presente nel layer- α . I due layer creano una sorta di dipolo elettrico attorno alla superficie solida. A contatto con il secondo layer tendono a disporsi ioni di carica positiva, mentre quelli di carica negativa tendono ad esserne respinti. Si realizza un terzo strato, detto *layer diffuso*, che si esaurisce progressivamente al crescere della distanza dalla superficie, cioè al diminuire del potenziale da essa generato.

Le interazioni solido-soluzione connesse alla presenza di cariche elettriche sulla superficie immersa possono derivare dalla presenza di una carica netta sulla superficie del solido o dalla dissociazione di tipo acido-base di taluni gruppi funzionali superficiali in soluzione acquosa.

In particolare, si può affermare che una carica negativa può risultare dalla dissociazione di complessi a carattere acido, quali quelli carbossilici e quelli fenolici, mentre una carica positiva può essere legata alla presenza di complessi superficiali a carattere basico, quali quelli pironici, o alla presenza di una zona ricca di elettroni nella struttura grafitica in grado di attrarre protoni.

Indicando con $-\text{SOH}$ il generico gruppo funzionale presente sulla superficie del carbone, esso può interagire con gli elettroliti in soluzione cedendo o acquistando un catione, mediante il semplice schema:



Le costanti di dissociazione acida (K_a) e basica (K_b) dei gruppi funzionali superficiali sono parametri particolarmente utili nella valutazione delle interazioni superficie – mezzo elettrolitico. Ad esempio, un carbone con spiccate caratteristiche acide presenta un eccesso di cariche negative

sulla sua superficie e quindi, tende a interagire in modo più favorevole con ioni carichi positivamente.

Alla luce di quanto detto, appare chiara l'influenza del pH della soluzione sul comportamento chimico dei carboni attivi nelle acque, in grado di influenzare gli equilibri di specie chimiche cariche in soluzione.

Per pH_{PZC} si intende il valore di pH di una sospensione acqua/solido in corrispondenza del quale si osserva un uguale adsorbimento degli ioni H^+ e OH^- (detti "potential determining ions"). In queste condizioni la carica elettrica presente sulla superficie del solido può non essere nulla. La condizione in cui le cariche positive e negative sulla superficie del solido si equivalgono è invece individuata da un valore del pH che si indica con pH_{IEP} (iso-electric point) (Noh and Schwartz, 1990; Bohem, 2002). Di conseguenza, per valori del pH della soluzione inferiori al valore pH_{PZC} la superficie esterna del carbone risulterà carica positivamente, viceversa per valori del pH maggiori del pH_{PZC} . In conclusione, carboni con un $pH_{PZC} < 7$ hanno caratteristiche acide, mentre quelli con $pH_{PZC} > 7$ sono basici; ma atteso che la carica superficiale può dipendere dal pH della soluzione, ne deriva che i carboni sono solidi anfoteri (Moreno-Castilla e Rivera-Utrilla, 2001).

L'utilizzo dell'adsorbimento come processo unitario richiede la selezione di un carbone appropriato in dipendenza delle caratteristiche degli inquinanti e delle esigenze generali di processo. Le prestazioni di un carbone possono essere valutate a partire da alcune caratteristiche compositive, tra cui:

- *Densità apparente (g/dm^3)*: è indicata spesso come *densità di bulk* e rappresenta la massa del carbone secco per unità di volume di carbone, inclusi il volume dei pori e quello dei vuoti tra i grani. Il suo valore dipende dalla porosità ed è quindi legato al grado di attivazione del carbone.
- *Densità della particella (g/cm^3)*: è il peso per unità di volume, comprendendo il volume dei pori ma al netto di quello tra i grani di carbone
- *Densità reale (g/cm^3)*: è il peso per unità di volume, escludendo il volume dei pori e quello tra i grani di carbone
- *Durezza (% m/m)*: descrive la durabilità del carbone e rappresenta la percentuale in peso di carbone granulare che viene trattenuta da un particolare setaccio dopo un tempo di contatto con sfere d'acciaio abrasive. Se il carbone non ha una durezza sufficiente, l'abrasione può generare sottoprodotti quali polveri o granuli frantumati. L'aumento di questi può comportare un incremento nelle perdite di carico lungo il letto filtrante, un aumento del carbone disperso e una degradazione della qualità dell'acqua.

- *Umidità (% m/m)*: è la percentuale in peso di acqua adsorbita dal carbone attivo in condizioni standard (P=1 atm; T=25°C)
- *Tenore in ceneri (% m/m)*: è un indice di purezza del carbone e rappresenta la percentuale ponderale di materiali inorganici (ossidi di alluminio, silicio e ferro; sali di calcio; ecc.). Più è basso il tenore in ceneri, migliore è la qualità del carbone. Le ceneri solubili in acqua nel GAC non dovrebbero superare il 4%.
- *Distribuzione granulometria (%)*: caratterizza la granulometria del carbone e fornisce un'indicazione sull'uniformità delle sue dimensioni. In generale, dimensioni più grandi determinano minori perdite di carico ma una cinetica di adsorbimento più lenta (AWWA, 1974)
- *Superficie B.E.T. (m²/g)*: rappresenta l'area superficiale specifica effettivamente disponibile all'adsorbimento, valutata attraverso la superficie disponibile all'adsorbimento di un monostrato di azoto, la cui molecola ha dimensioni sufficientemente ridotte da avere accesso ai micropori della particella di carbone. Il metodo utilizzato per la sua determinazione fu sviluppato nel 1946 da Brunauer, Emmett e Teller (da cui la sigla B.E.T.) e prevede l'adsorbimento di azoto liquido alla temperatura di -196°C sul carbone in esame. In condizioni di saturazione, uno strato avente come spessore una molecola di N₂ è adsorbito sulla superficie e quindi, tramite semplici considerazioni chimiche e geometriche, è possibile misurare l'entità della superficie coinvolta (Kinoshita, 1988).
- *Volume totale dei pori (cm³/g)*: è il volume specifico degli spazi vuoti interni di una particella di carbone, valutati attraverso immissione di azoto o mercurio gassosi.
- *Iodine number*: è un indice della quantità di piccoli pori (10-28 Å) in una campione di carbone attivo; rappresenta la massa di iodio adsorbita da 1 g di carbone in equilibrio con una concentrazione di 20 mmol/l. Indica la capacità del carbone di adsorbire molecole organiche a basso peso molecolare.
- *Methylene blue number*: è un indice della capacità di adsorbimento nei confronti di soluti di medie e grandi dimensioni, connessa alla quantità di mesopori. Rappresenta la quantità di metilene blue adsorbita da un grammo di carbone in equilibrio con una soluzione acquosa di metilene blue da 1 mg/l
- *Molasses number*: è una misura della quantità di pori con diametro maggiore di 28 Å. E' indicativo della capacità di adsorbire molecole organiche ad alto peso molecolare.

Grazie alle loro capacità adsorbenti, i carboni attivi sono stati utilizzati per differenti scopi nel trattamento di matrici fluide, in particolare per la rimozione di odori da correnti gassose, come

agenti decoloranti di correnti liquide, fino al loro utilizzo per la rimozione di sostanze organiche ed inorganiche da correnti liquide e gassose. Nelle diverse applicazioni, essi possono essere utilizzati in forma granulare (*Granular Activated Carbon - GAC*) o in polvere (*Powdered Activated Carbon – PAC*).

A seguito del loro regolare utilizzo, sulla superficie esterna del carbone aumenta la concentrazione degli inquinanti, fino ad una completa saturazione che ne pregiudica la capacità adsorbente. Per poter essere riutilizzati, i carboni devono essere sostituiti o sottoposti a trattamenti volti a ripristinare, seppur in parte, la capacità di legare a sé inquinanti.

La rigenerazione consiste nel desorbimento degli inquinanti, vale a dire in una rimozione dalla matrice solida che può avvenire essenzialmente in tre modi diversi: facendo passare attraverso il letto di carbone un gas inerte; utilizzando un flusso di vapor d'acqua o per via termica, utilizzando forni a letto fisso o rotanti. Al termine del trattamento la capacità adsorbente non viene ripristinata integralmente, per cui dopo una serie di cicli di utilizzo e rigenerazione il materiale va smaltito (EPA, 2000).

Il processo di rigenerazione presenta immediati vantaggi di carattere ambientale, legati alla riduzione dei volumi di carbone utilizzato da smaltire, ed economico, legati al maggior costo di carboni vergini rispetto a quello necessario per la rigenerazione stessa.

III.2. FENOMENO DI ADSORBIMENTO

III.2.1 - Aspetti termodinamici

L'adsorbimento è un fenomeno di trasferimento di materia in cui una molecola di una specie chimica in fase fluida (gas, liquido) si lega alla superficie di un solido con cui viene in contatto, grazie alla presenza di forze di attrazione che si generano sulla superficie di interfaccia solido/fluido. La specie sottoposta ad adsorbimento è detta adsorbato, mentre la fase solida è detta adsorbente.

Da un punto di vista termodinamico è possibile osservare che, trattandosi di un processo spontaneo ($\Delta G < 0$) e caratterizzato da una diminuzione dell'entropia della sostanza adsorbita e inglobata nel solido ($\Delta S < 0$), l'adsorbimento è un fenomeno esotermico ($\Delta H < 0$) e come tale risulta essere favorito da valori bassi della temperatura.

Sulla base della natura delle forze che sono coinvolte nell'attrazione tra materiale adsorbente e inquinante si possono distinguere due diversi tipi di adsorbimento:

- adsorbimento fisico;
- adsorbimento chimico;

Nell'adsorbimento fisico la molecola del contaminante viene trattenuta sulla superficie del materiale adsorbente da deboli forze di natura elettrostatica con energia di legame molto bassa rispetto a quella che normalmente caratterizza i legami ionici (calore di adsorbimento inferiore o uguale a 5 kJ/mole). Tali forze sono sempre attrattive e consentono la realizzazione di legami; comunemente, le interazioni tra molecole con dipoli permanenti sono denominate *legami dipolo-dipolo* (*forze di Van der Waals*), mentre quelle tra dipoli temporanei, indotti dalla rapida fluttuazione della densità elettronica di una molecola o dalla presenza di molecole con distribuzione di cariche non uniforme, sono denominate *forze di dispersione o di London* (Stumm e Morgan, 1996). Generalmente, infine, il processo non è dissociativo e il soluto, quindi, è legato in forma molecolare alla superficie adsorbente e in maniera indipendente dalla sua forma geometrica.

Si parla di adsorbimento chimico o chemiadsorbimento, invece, quando la molecola adsorbita viene fissata attraverso veri e propri legami chimici (calore di adsorbimento dell'ordine di 20-100 kJ/mole) e quindi quasi sempre in maniera dissociativa; a differenza di quello fisico, il chemiadsorbimento può avvenire esclusivamente in mono-layer (Adamson, 1990). Il legame può essere di tipo ionico o covalente ed in ogni caso determina una sostanziale modifica delle configurazioni elettroniche. In questo caso, inoltre, l'adsorbimento è molto più selettivo ed in molti casi anche irreversibile.

In tabella III.1 sono riportate le principali caratteristiche distintive secondo Ruthven (1984):

<i>Adsorbimento fisico</i>	<i>Adsorbimento chimico</i>
Calore di adsorbimento basso (< 2-3 volte il calore latente di evaporazione)	Calore di adsorbimento alto (> 2-3 volte il calore latente di evaporazione)
Interazioni soluto-sorbente non specifiche	Interazioni soluto-sorbente altamente specifiche
Adsorbimento. monolayer o multilayer	Adsorbimento solo monolayer
Non si ha dissociazione delle specie adsorbite	Può comportare dissociazione
Significativo solo alle basse temperature	Possibile in un ampio intervallo di temperature
Rapido, non attivato, reversibile	Attivato, può essere lento e irreversibile
Non si ha trasferimento di elettroni sebbene sia possibile la polarizzazione del sorbato	Trasferimento di elettroni per la formazione del legame sorbato-sorbente.

Tabella III.1 – Caratteristiche distintive dell'adsorbimento fisico e chimico

La caratterizzazione dei processi di adsorbimento può essere effettuata sia da un punto di vista cinetico, ponendo l'attenzione sui parametri fluidodinamici e di trasporto di materia dalla fase liquida a quella solida, sia da un punto di vista termodinamico, al fine di conoscere le capacità di rimozione e i suoi confini applicativi.

La valutazione delle caratteristiche termodinamiche del fenomeno, della capacità adsorbente e l'influenza che i parametri caratteristici del fenomeno hanno sul fenomeno stesso, invece, risultano essere indipendenti dalla particolare configurazione impiantistica scelta, quindi, per ragioni di semplicità, le sperimentazioni volte ad indagare tali proprietà vengono condotte in modalità batch.

Lo studio termodinamico e la modellazione dei processi di adsorbimento vengono condotti mediante la realizzazione di *isoterme di adsorbimento*, relazioni empiriche che legano la quantità della specie adsorbita sul solido per unità di massa del solido (ω) alla concentrazione della stessa specie in soluzione, ad una assegnata temperatura e in condizioni di equilibrio termodinamico. Nel seguito vengono presentati i modelli teorici più comunemente utilizzati per la descrizione dei fenomeni di adsorbimento.

Modelli di adsorbimento

I modelli di adsorbimento sviluppati nel tempo sono tutti basati su considerazioni di carattere empirico e permettono l'interpretazione del fenomeno mediante equazioni parametriche; i principali fanno riferimento a tre differenti teorie, da cui sono tratte numerose e differenti equazioni:

- Teoria della Condensazione Capillare (Equazione di Kelvin)
- Teoria del Potenziale di Polanyi (Equazioni di Dubinin-Radushkevich e Dubinin-Astakhov)
- Teoria di Langmuir (Equazioni di Langmuir, Freundlich, Henry, B.E.T., ecc.)

La teoria della Condensazione Capillare è espressamente formulata per l'adsorbimento di vapori; essa ipotizza che l'adsorbimento su solidi porosi avvenga in multilayer, e che i pori più piccoli siano completamente riempiti da sorbato allo stato liquido. Tale teoria è stata sviluppata per sistemi molto concentrati e come tale non trova molta attuazione nelle applicazioni più comuni (Ruthven, 1984).

La teoria del Potenziale di Polanyi (1932) fu sviluppata propriamente per i solidi microporosi e per i sistemi gas-solido; essa ipotizza l'esistenza di un campo di forze nelle immediate vicinanze della superficie del sorbente, dotato di un potenziale, detto di adsorbimento. Tale potenziale è definito come il lavoro fatto dalle forze di adsorbimento nel legare una certa molecola ed equivale

alla variazione di energia libera di una sostanza tra il suo stato nel bulk liquido e la condizione di molecola adsorbita. Di conseguenza, il volume di soluto adsorbito dipende dall'entità del potenziale, secondo una relazione (isoterma di adsorbimento) che viene detta anche *curva caratteristica*.

In queste ipotesi, l'adsorbimento avviene secondo un progressivo riempimento del volume dei pori e avviene quando la forza del campo, indipendentemente dalla temperatura, è in grado di comprimere il soluto sulla superficie con una pressione parziale tale da determinarne la condensazione (Dubinin e Astakhov, 1971; Ruthven, 1984). La teoria è valida per un adsorbimento di tipo fisico e soluti non polari. Analogamente alla precedente, anche questa teoria prevede ipotesi di base che ne limitano l'applicabilità, specie per i sistemi solido-liquido diluiti quali sono quelli di interesse nei processi di riqualificazione della qualità delle acque, siano esse naturali che industriali. In Tabella III.2 sono presentate alcune delle espressioni delle isoterme di adsorbimento derivate dalla teoria di Polanyi, i rispettivi campi di applicazione e il significato dei parametri presenti in ognuna di esse.

<i>Isoterme</i>	<i>Parametri</i>	<i>Ipotesi di partenza</i>
Dubinin-Astakhov: $\omega = \omega_{MAX} \rho \exp \left[- \left(\frac{RT}{E} \ln \left(\frac{c_s}{c} \right) \right)^n \right]$	C_s : solubilità in acqua del composto adsorbito, mol/l ω_{max} : massima quantità di soluto adsorbibile, g/g n: parametro empirico ρ : densità del soluto puro, mol/l E: energia libera di adsorbimento, J/mol R: costante dei gas, J/mol K T: temperature, k	Multilayer; $\epsilon = RT \ln(C_s/C)$ potenziale di adsorbimento, kJ/mol
Dubinin-Radushkevich: $\omega = \omega_{MAX} \rho \exp \left[- \left(\frac{RT}{E} \ln \left(\frac{c_s}{c} \right) \right)^2 \right]$	C_s : solubilità in acqua del composto adsorbito, mol/l ω_{max} : massima quantità di soluto adsorbibile, g/g ρ : densità del soluto puro, mol/l E: energia libera di adsorbimento, J/mol R: costante dei gas, J/mol K T: temperature, k	Multilayer; $\epsilon = RT \ln(C_s/C)$ potenziale di adsorbimento, kJ/mol

Tabella III.2 – Espressioni delle isoterme di adsorbimento derivate dalla teoria di Polanyi

Il modello di Langmuir (1918), di contro, è quello maggiormente utilizzato nelle applicazioni comuni, in quanto ad una sostanziale semplicità nella sua formulazione matematica affianca un buon riscontro nella qualità dei risultati.

Il modello di Langmuir fu inizialmente sviluppato in riferimento al chemiadsorbimento ma risulta valido anche per un adsorbimento di tipo fisico, nei casi in cui la concentrazione di soluto è bassa e non determina interazioni con il solvente. Nella formulazione espressa dall'isoterma di adsorbimento omonima, si ipotizza che l'adsorbimento possa essere riguardato come una reazione chimica tra molecole di soluto ed un numero definito di siti attivi, in maniera che ogni sito possa adsorbire una sola molecola e senza che vi siano interazioni di alcun genere tra le molecole adsorbite. Conseguenzialmente, in condizioni di equilibrio, un ugual numero di molecole viene adsorbito e desorbito nel tempo. Secondo questo modello, l'adsorbimento sulla superficie del solido avviene in monolayer; inoltre, esso afferma che quest'ultima può essere schematizzata come un array bidimensionale di siti attivi, tutti energeticamente equivalenti nei confronti dell'adsorbimento. Nonostante sia tra i più utilizzati nei sistemi reali, in alcuni casi le ipotesi di tale modello risultano essere troppo restrittive per cui negli anni sono state derivate da esso numerose espressioni alternative dell'isoterma di adsorbimento.

L'ipotesi secondo cui la superficie del solido sia energeticamente eterogenea, in cui i siti attivi ad energia inferiore siano i più diffusi e che, al crescere del livello energetico diminuisca il numero di siti attivi ad esso associabili (cioè una distribuzione dell'energie dei siti attivi è rappresentata da un'esponenziale decrescente), è alla base dell'espressione dell'isoterma di Freundlich. Anche questo modello ipotizza un adsorbimento in monolayer e, per quanto detto, è valido solo per superfici eterogenee. Vale la pena osservare che l'equazione di Freundlich è formalmente analoga all'equazione di Dubinin-Astakov, per il caso $n=1$.

A partire dai modelli di Langmuir e Freundlich, sono stati proposti numerosi modelli empirici, formulati nei casi in cui la distribuzione dei dati non è log-log lineare e che in alcuni casi consentono un buon accordo con i dati sperimentali. Tra questi annoveriamo le isoterme di Langmuir-Freundlich, di Toth, di Radke-Prausnitz, ecc. Tali isoterme non sono supportate da giustificazioni teoriche termodinamiche, per cui il loro utilizzo va effettuato con cautela (Ruthven, 1984; Perry, 1998).

Quando la concentrazione di soluto è sufficientemente bassa da poter ipotizzare che ogni molecola risulta isolata dalle altre e non riceve alcuna influenza dalla loro presenza, la relazione di equilibrio tra la concentrazione in fase fluida e quella sul solido sorbente può essere descritta da un modello lineare del tutto analogo alla legge di Henry per le soluzioni di gas in un liquido. Questo rappresenta il modello interpretativo più semplice, che risulta valido nell'ipotesi di ricoprimento solo parziale della superficie esterna del solido.

L'isoterma B.E.T., dai nomi dei suoi formulatori Brunauer, Emmett e Teller (1938), è un'estensione del modello di Langmuir valida nell'ipotesi di adsorbimento multilayer sulla

superficie del solido. In origine fu formulata per interazioni gas-solido e tale equazione è fondata sull'ipotesi secondo cui il numero dei siti è esattamente definito ed il soluto adsorbito sul primo strato segue le ipotesi del modello di Langmuir, mentre quello adsorbito sugli strati successivi al primo adsorbe con un meccanismo simile alla condensazione. Di conseguenza l'entalpia di adsorbimento per il primo strato, costante per tutti i siti in esso presenti, risulta differente da quella per gli strati successivi, che risulta pari all'entalpia di liquefazione.

Infine, l'isoterma di Frumkin, nota anche come isoterma di Fowler-Guggenheim, si fonda sulle ipotesi di base del modello di Langmuir ma nella sua formulazione tiene in conto le interazioni tra molecole adsorbite (Stumm e Morgan, 1996)

In Tabella III.3 sono riassunte le espressioni delle isoterme di adsorbimento derivate dal modello di Langmuir più largamente usate, i rispettivi campi di applicazione e il significato dei parametri presenti in ognuna di esse.

<i>Isoterme</i>	<i>Parametri</i>	<i>Ipotesi di partenza</i>
Langmuir: $\omega = \frac{\omega_{\max} K \cdot C}{1 + K \cdot C}$	K : costante di equilibrio termo-dinamica ω_{\max} : massima quantità di soluto adsorbibile, mg/g	Monolayer; Assenza di interazioni soluto-solvente; Siti attivi isoenergetici $\Phi(E) = \delta E^\circ$
Freundlich: $\omega = k \cdot C^n$	$k = aRT\pi/\sin(n\pi)$; T : temperatura, K n : funzione dell'energia di legame, $0 < n < 1$	Distribuzione esponenziale delle energie sui siti attivi: $\Phi(E) = \alpha \exp(-\alpha_2 E)$
Langmuir-Freundlich: $\omega = \frac{\omega_{\max} K \cdot C^n}{1 + K \cdot C^n}$	K : costante di equilibrio termo-dinamica ω_{\max} : massima quantità di soluto adsorbibile, mg/g n : parametro empirico	Distribuzione non lineare delle energie sui siti attivi:
Toth $\omega = \frac{\omega_{\max} K \cdot C}{[1 + (K \cdot C^n)]^{1/n}}$	ω_{\max} : massima quantità di soluto adsorbibile, mg/g n : parametro empirico	Distribuzione non lineare delle energie sui siti attivi:
Radke-Prausnitz $\omega = \frac{\omega_{\max} K \cdot C}{1 + (K \cdot C^n)}$	ω_{\max} : massima quantità di soluto adsorbibile, mg/g n : parametro empirico	Distribuzione non lineare delle energie sui siti attivi:
Henry: $\omega = H \cdot C$	H : costante di Henry = $K \omega_{\max}$	Diluizione infinita del soluto adsorbito
B.E.T.: $\omega = \frac{\omega_{\max} K \cdot C}{[1 - (C/C_s)(K \cdot C/C_s)][1 - (C/C_s)]}$	K : costante di equilibrio termo-dinamica C_s : solubilità in acqua del composto adsorbito, mg/l	Validità delle ipotesi di Langmuir per il primo strato; Multilayer; Entalpia di adsorbimento diversa per i layer successivi
Frumkin (Fowler-Guggenheim) $\theta = \frac{K \cdot C \cdot \exp(\alpha\theta)}{1 + K \cdot C \cdot \exp(\alpha\theta)}$	K : costante di equilibrio termo-dinamica $\Theta: \omega/\omega_{\max}$; α : coefficiente di interazione	Monolayer; Interazioni tra molecole adsorbite: $\alpha > 0$: attrazione $\alpha < 0$: repulsione

Tabella III.3 – Espressioni delle isoterme di adsorbimento derivate dalla teoria di Langmuir (1918)

Vale la pena osservare che tutti i modelli sin qui descritti si riducono all'isoterma di Henry per valori sufficientemente bassi del range di concentrazione in fase liquida. Ciò rappresenta la condizione di una stessa energia di legame per tutti i siti attivi. In altre parole, si può affermare che

$H = \lim_{C \rightarrow 0} K$, dove H è la costante di Henry e K è la costante di equilibrio termodinamico presente in tutti i modelli sin qui analizzati.

Modelli di adsorbimento multicomponente

Nel caso di adsorbimento nei liquidi è necessario considerare la presenza di più specie chimiche adsorbibili su una stessa superficie con differenti meccanismi che possono coinvolgere anche una di competizione verso gli stessi siti attivi. I modelli di adsorbimento precedentemente descritti possono essere ora applicati a fenomeni di adsorbimento multicomponente. In particolare è possibile un'estensione dei modelli di Henry, Freundlich e Langmuir a tali sistemi.

Il modello di Henry risulta essere semplicemente additivo, in quanto ipotizza l'assenza di interazioni tra le diverse specie chimiche da adsorbire. Pertanto, nel caso di adsorbimento di N diverse specie chimiche, l'espressione dell'isoterma di Henry risulta essere (Benjamin, 2002):

$$\omega = \sum_{i=1}^N H_i c_i \quad (\text{III.3})$$

in cui c_i è la concentrazione della specie i-esima e H_i è la corrispondente costante di Henry. Non compare l'effetto di specie chimiche adsorbite diverse dal soluto.

Per quanto riguarda l'isoterma di Freundlich, l'espressione tipica per un sistema di N specie totali presenti in soluzione ed in competizione con il soluto A per gli stessi siti attivi è la seguente (Benjamin, 2002):

$$\omega_A = K_A c_A \left(\sum_{i=1}^N a_{Ai} c_A \right)^{n_A-1} \quad (\text{III.4})$$

in cui c_A è la concentrazione della specie A, K_A è il coefficiente di Freundlich e a_{Ai} è un parametro che tiene conto dell'interazione tra la specie A e la i-esima delle M competitive.

A differenza degli altri due modelli, quello di Langmuir permette di distinguere tra diverse condizioni operative (Benjamin, 2002):

1. adsorbimento di N specie tra cui il soluto A su diversi siti attivi, in assenza, cioè, di fenomeni di competizione:

$$\omega = \sum_i \omega_i = \sum_{i=1}^N \frac{\omega_{MAX_i} K_i c_i}{1 + K_i c_i} \quad (\text{III.5})$$

in cui ω_i è la ω relativa alla sola specie i-esima, ω_{max} è un parametro rappresentativo della massima capacità di adsorbimento del solido e K_i è la costante di Langmuir relativa alla specie i

di cui c_i è la relativa concentrazione. In queste ipotesi il valore di ω_A è uguale al caso monocomponente

2. adsorbimento contemporaneo di N specie chimiche tra cui il soluto A in competizione per gli stessi siti attivi:

$$\omega_A = \omega_{MAX} \frac{K_A c_A}{1 + \sum_{i=1}^N K_i c_i} \quad (III.6)$$

In queste ipotesi la capacità di adsorbimento totale, relativa cioè alle N specie comprensive della specie A, è data da:

$$\frac{\omega}{\omega_{MAX}} = \frac{\sum_i K_i c_i}{1 + \sum_i K_i c_i} \quad (III.7)$$

Modello IAST (Ideal adsorption solution theory)

La Ideal Adsorption Solution Theory (IAST) fu inizialmente sviluppata da Myers e Prausnitz (1965) per le miscele gassose ed estesa successivamente da Radke e Prausnitz (1972) alle soluzioni liquide diluite. Tale teoria consente una previsione dei dati di equilibrio (isoterme di adsorbimento) di composti in miscele multicomponente a partire dalla conoscenza delle isoterme relative agli stessi composti, ma nel caso monocomponente. Tale modello fonda le sue basi nella teoria di Gibbs e nell'espressione dell'isoterma omonima e, attraverso considerazioni di carattere termodinamico e legate agli equilibri solido-liquido sul modello di quelli liquido-gas, perviene ad una valutazione teoriche delle isoterme di adsorbimento per sistemi multicomponenti.

La teoria è valida per un numero n di composti contemporaneamente presenti in soluzione e per ragioni espositive se ne riporta la trattazione relativa alla presenza in soluzione di due soli composti.

L'idea di base principale è che la fase adsorbita costituisca una soluzione termodinamicamente ideale, in equilibrio con la fase liquida, e che tale equilibrio possa essere trattato alla stessa maniera degli equilibri di fase liquido-gas.

Per quanto riguarda il solido adsorbente, il modello ipotizza che esso sia termodinamicamente inerte e che sia in possesso di un'area invariante con la temperatura e per tutti i soluti adsorbibili. Nonostante ciò, la presenza del solido va tenuta in debito conto in quanto sulla sua superficie avviene il processo di adsorbimento e quindi il passaggio liquido-solido per il composto che si adsorbe, secondo l'analogia con i sistemi liquido-vapore. Per tale motivo, la sua area disponibile all'adsorbimento diventa un grado di libertà addizionale del sistema, in quanto la

massima quantità dei due soluti adsorbibile non è fissata solo da un bilancio di materia che coinvolge la relativa fase liquida ma anche da una relazione che fissa l'area massima in cui tali soluti possono adsorbirsi e che la correla alle frazioni molari dei soluti sul solido. Tale relazione può essere espressa nella maniera seguente:

$$a = a_1^0 \cdot z_1 + a_2^0 \cdot z_2 \quad (\text{III.8})$$

in cui z_1 e z_2 è la frazione molare del composto i-esimo adsorbito in sistema multicomponente, che per i due composti è espressa come:

$$z_1 = \frac{\omega_1}{\omega_1 + \omega_2} \quad (\text{III.9})$$

$$z_2 = \frac{\omega_2}{\omega_1 + \omega_2} \quad (\text{III.10})$$

e in cui ω_1 e ω_2 rappresentano le capacità di adsorbimento dei composti relative al sistema multicomponente;

a e a_i^0 rappresentano aree superficiali di solido per mole di adsorbato, rispettivamente di miscela multicomponente e di singolo soluto. In altre parole esse rappresentano le aree in cui è presente una mole di adsorbato in condizioni di equilibrio.

La relazione (III.8) afferma che l'area in cui è presente una mole di miscela nel sistema multicomponente è pari al prodotto tra l'area in cui è presente una mole del composto 1 (nel caso monocomponente) e la frazione dello stesso composto sul solido a cui va sommato il prodotto omologo per il composto 2. In altri termini, nel sistema multicomponente, indipendentemente da chi si adsorbe, rimane fissata l'area totale in cui è presente una mole di miscela adsorbita e tale valore è legato all'estensione delle corrispondenti aree per il caso monocomponente.

Dalla relazione (III.8), se dividiamo per il valore della superficie specifica di solido (superficie B.E.T.), otteniamo il rapporto tra massa di solido e mole di miscela (o soluto), ovvero:

$$\frac{1}{\omega_T} = \frac{1}{\omega_1^0} \cdot z_1 + \frac{1}{\omega_2^0} \cdot z_2 \quad (\text{III.11})$$

in cui ω_1^o e ω_2^o rappresentano le capacità di adsorbimento dei composti relative al sistema monocomponente e ω_r è la somma delle capacità di adsorbimento dei due composti nel caso multicomponente, definita semplicemente come:

$$\omega_r = \omega_1 + \omega_2 \quad (\text{III.12})$$

Da ciò deriva che il limite che coinvolge la superficie disponibile all'adsorbimento si traduce in un limite sulla quantità massima adsorbibile che satura il grado di libertà derivante dalla peculiarità dei sistemi solido-liquido: la fase solida è rappresentata dalla fase adsorbita, ma il solido è coinvolto nel processo in quanto è su di esso che avviene l'adsorbimento, equindi introduce un ulteriore grado di libertà nel sistema.

Alla luce di quanto detto, per l'adsorbimento la regola delle fasi diventa:

$$\text{gradi di libertà} = n^\circ \text{ di componenti} - n^\circ \text{ di fasi} + 3 \quad (\text{III.13})$$

in cui né il solido, né il liquido (solvente) rientrano tra i componenti e le fasi sono quella solida (adsorbato) e quella liquida (composti in soluzione).

Dalla (III.13) consegue che se fissiamo il valore di 2 variabili intensive (temperatura e pressione) le composizioni delle due fasi a contatto non rimangono univocamente determinate, a differenza di quanto accade per i sistemi liquido-vapore. Infatti, fissando P e T abbiamo infinite coppie $(C_i; \omega_i)$, quelle corrispondenti all'isoterma realizzata a quella T e P.

La variabile termodinamica intensiva che va a sommarsi alla P e alla T è la *spreading pressure* (π) del soluto; essa è definita come la differenza tra la tensione superficiale all'interfaccia solvente puro-solido e quella valutata per il sistema soluzione-solido alla stessa temperatura. Il suo valore è funzione della temperatura, del particolare soluto, della sua concentrazione in soluzione. Fissando la spreading pressure, quindi, viene saturato l'ultimo grado di libertà e il sistema rappresentato dalle due fasi a contatto rimane univocamente determinato. Ovviamente trattandosi di una condizione di equilibrio termodinamico, per le due fasi a contatto vale una relazione di questo tipo:

$$\pi_1 = \pi_2 \quad (\text{III.14})$$

Inoltre, in maniera del tutto analoga ai sistemi liquido-vapore, in condizioni di equilibrio, dall'uguaglianza dei due potenziali chimici, deriva l'uguaglianza delle fugacità. In questi sistemi la fugacità può essere espressa in termini di concentrazione che per una miscela dei due composti in esame (liquida o sul solido) può essere espressa come il prodotto tra un valore standard e la frazione molare. In queste ipotesi, l'equivalente delle legge di Raoult per un equilibrio di miscela (adsorbimento multicomponente) è dato da:

$$C_1 = C_1^0(T, P, \pi) \cdot z_1 \quad (\text{III.15})$$

$$C_2 = C_2^0(T, P, \pi) \cdot z_2 \quad (\text{III.16})$$

che possono essere scritte anche come:

$$C_T \cdot x_1 = C_1^0(T, P, \pi) \cdot z_1 \quad (\text{III.17})$$

$$C_T \cdot x_2 = C_2^0(T, P, \pi) \cdot z_2 \quad (\text{III.18})$$

in cui C_1 e C_2 rappresentano le concentrazioni dei composti fase liquida;

x_1 e x_2 sono le frazioni molari in fase liquida dei due composti, semplicemente espresse come:

$$x_1 = \frac{C_1}{C_1 + C_2} \quad (\text{III.19})$$

$$x_2 = \frac{C_2}{C_1 + C_2} \quad (\text{III.20})$$

C_T è la somma delle concentrazioni dei due composti in fase liquida:

$$C_T = C_1 + C_2 \quad (\text{III.21})$$

e, infine, C_1^0 e C_2^0 , analogamente al concetto di tensione di vapore, rappresentano, per i due composti, le concentrazioni in fase liquida che farebbero equilibrio alle rispettive concentrazioni ω_1^0 e ω_2^0 in fase solida, valutate nel caso monocomponente e nelle stesse condizioni di pressione, temperatura e, per quanto detto in precedenza, anche di spreading pressure.

L'ipotesi di idealità alla base della teoria non prevede il ricorso a coefficienti di attività all'interno dell'eq. (III.15) e (III.16); inoltre, come è possibile osservare, se nelle eq. (III.15) e (III.16) sostituiamo P/RT a C_T e P_i^0/RT a C_i^0 , otteniamo proprio l'espressione di Raoult relativa ai sistemi liquido-vapore.

L'analisi dell'equilibrio in sistema multicomponente, per quanto detto, necessita della stima della spreading pressure, calcolata nelle stesse condizioni di T e P, ovvero in corrispondenza dell'isoterma relativa al caso monocomponente. La spreading pressure per il componente i-esimo può essere valutata a partire dalla conoscenza dei dati di una isoterma di adsorbimento del composto in esame relativa al sistema monocomponente, nella maniera seguente (Radke e Prausnitz, 1972):

$$\pi(C_i^0) = \frac{RT}{A} \int_0^{C_i^0} \frac{\omega_i^o(C_i^0)}{C_i^0} dC_i^0 \quad (III.22)$$

in cui R è la costante universale dei gas, T è la temperatura, A è la superficie specifica del solido, ω_i^o è la capacità di adsorbimento relativa al sistema monocomponente e C_i^0 è la concentrazione che gli fa equilibrio e in corrispondenza della quale valutiamo la spreading pressure.

In definitiva, la risoluzione di un a miscela multicomponente (nell'esempio trattato di miscela bicomponente) consiste nella valutazione delle capacità di adsorbimento ω_1 e ω_2 dei due composti, in corrispondenza di due assegnate concentrazioni di equilibrio in fase liquida (C_1 e C_2). L'algoritmo di calcolo è un sistema 12x12 rappresentato dalle eq. (III.9), (III.10), (III.11), (III.12), (III.14), (III.15), (III.16), (III.15) e (III.19), (III.20), (III.21) e le due eq racchiuse nella (III.22), nelle incognite π_1, π_2, ω_1 e ω_2, z_1 e z_2, C_1^0 e C_2^0, x_1 e x_2, C_T e ω_T , note le ω_1^o e ω_2^o , ovvero le isoterme di adsorbimento relative agli stessi composti, ma per il caso monocomponente.

III.2.2 - Aspetti cinetici

Il fenomeno di adsorbimento può essere caratterizzato anche da un punto di vista strettamente cinetico mediante lo studio dei parametri fluidodinamici della corrente liquida da trattare, tra cui portata, velocità e quindi tempo di contatto solido-liquido, nella configurazione impiantistica scelta per la conduzione del processo. L'analisi comprende la valutazione dei meccanismi di trasporto di materia e della diffusività delle molecole di inquinante. Più in generale, si può affermare che processi di adsorbimento risultano caratterizzati da cinetiche complesse che coinvolgono diversi fenomeni elementari quali:

A. Meccanismi di trasporto extraparticellare:

1. *Campo fluidodinamico* : grado di miscelazione della fase fluida, che determina le condizioni di trasporto di materia dal fluido alla particella;
2. *Trasporto di materia esterno*: fenomeni convettivi – diffusivi che determinano il trasferimento di materia dalla superficie delle particelle adsorbenti alla fase fluida circostante e viceversa;

B. Meccanismi di trasporto intraparticellare:

3. *Diffusione nei macropori*: ossia la diffusione delle molecole di soluto all'interno dei pori delle particelle adsorbenti;
4. *Diffusione superficiale*: la migrazione delle molecole di soluto sulla superficie delle particelle adsorbenti che contribuisce al trasporto delle stesse all'interno delle particelle;
5. *Reazione chimica tra soluto e siti attivi*.

La Figura III.2 mostra i meccanismi di trasporto che hanno luogo in una colonna di adsorbimento a letto fisso contenente particelle di materiale adsorbente poroso.

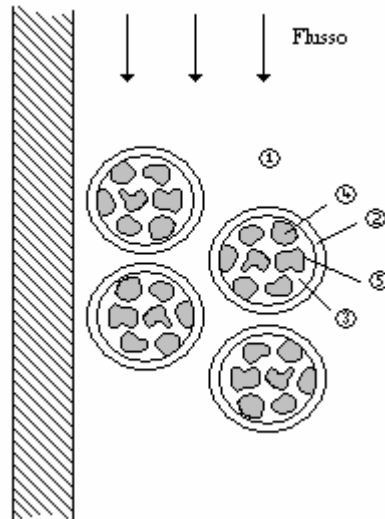


Figura III.2 Schema generale di particelle adsorbenti in una colonna a letto fisso: 1) Campo fluidodinamico; 2) Trasporto di materia esterno; 3) Diffusione nei macropori; 4) Diffusione superficiale; 5) Reazione chimica tra soluto e siti attivi.

In altre parole, il trasporto di materia dalla soluzione alla superficie del solido può essere schematizzato con una serie di step successivi ad ognuno dei quali è legato un contributo alla resistenza globale:

- Diffusione esterna: trasporto attraverso lo strato d'acqua (film) più direttamente a contatto con la particella solida
- Diffusione interna: trasporto all'interno dei pori fino al raggiungimento del sito attivo
- Adsorbimento: formazione del legame tra sorbente e sorbato.

Gli ultimi due meccanismi sono in serie con il primo ma agiscono in parallelo tra loro. In ogni caso il più lento di tutti costituirà lo step limitante e di conseguenza controllerà la velocità di adsorbimento; generalmente in regime di moto turbolento la diffusione interna offre la maggior resistenza.

In generale, la velocità del processo diminuisce al crescere della dimensione della molecola, perché diminuiscono i coefficienti di diffusione, e, laddove il meccanismo di controllo sia la diffusione interna, cresce al diminuire della dimensione dei pori (AWWA,1999).

La maggior parte dei processi di adsorbimento vengono condotti in colonne a letto fisso; si tratta di reattori tubolari all'interno dei quali si dispone un materiale adsorbente attraverso cui, successivamente, viene fatta passare la corrente liquida contenente la sostanza inquinante da rimuovere. La corrente trattata, impoverendosi via via del soluto, riduce la forza spingente che regola lo scambio di materia, rallentando così le cinetiche di adsorbimento. Una configurazione

reattoristica di questo tipo, dunque, non assicura il raggiungimento delle condizioni di equilibrio tra il soluto e l'intero volume trattato; ne consegue un profilo di concentrazione lungo la colonna variabile nel tempo.

La determinazione della concentrazione della sostanza da adsorbire, in ogni punto della colonna ed in ogni istante, è quindi punto di partenza per comprendere l'evoluzione dinamica di una colonna di adsorbimento. Lo studio cinetico dei fenomeni di adsorbimento e dei parametri che ne influenzano il comportamento viene effettuato utilizzando una configurazione di processo che riproponga, in scala pilota, quella reale ovvero in colonna a letto fisso e mediante la realizzazione di *curve di breakthrough*. Esse rappresentano relazioni sperimentali in cui la concentrazione dell'inquinante nella corrente in uscita dalla colonna di trattamento viene relazionata al tempo.

La rappresentazione modellistica di un sistema di tal genere deve consentire la determinazione del profilo temporale e spaziale della concentrazione di inquinante in colonna. A tal proposito è possibile scrivere un'equazione di bilancio di massa della sostanza da adsorbire affiancata dall'equazione di trasferimento di materia sul solido. In particolare, l'equazione di bilancio di materia nel volume di controllo scelto deve tener conto del fatto che la corrente avanzando lungo la colonna cede parte dell'inquinante al solido, determinando un accumulo su di esso (bilancio in transitorio).

Si consideri un sistema a simmetria cilindrica. Siano x e r gli assi di un sistema di riferimento cilindrico con l'asse x orientato positivamente nel verso del moto del fluido (nell'esempio ipotizzato verso il basso) e si consideri come volume di controllo un elemento di altezza infinitesima dx avente come sezione una corona circolare limitata da due raggi posti a distanza infinitesima dr . Si consideri, inoltre, una corrente fluida che attraversi il letto di materiale granulare di cui risulta riempita il reattore.

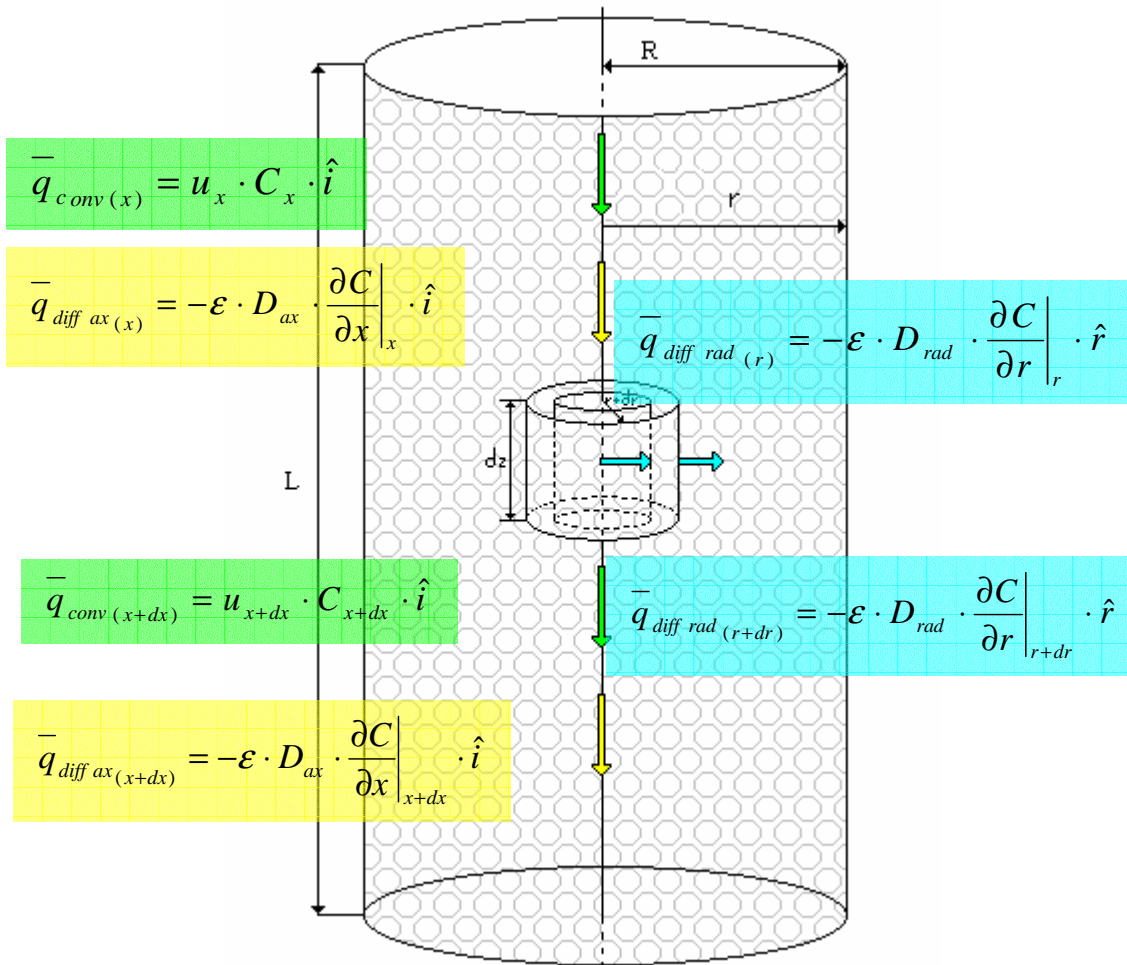


Figura III.3 Flussi di materia che attraversano il volume di controllo.

La Figura III.3 mostra il sistema di assi di riferimento e i flussi di materia che attraversano il volume di controllo considerato, in dettaglio:

- $$\bar{q}_{conv(x)} = u_x \cdot C_x \cdot \hat{i} \quad (III.23)$$

è il *flusso convettivo di materia* riferito alla corona circolare infinitesima di ascissa x , in cui:

- \hat{i} è il versore dell' asse x ,
- u_x è la velocità apparente del fluido definita come rapporto tra la portata della soluzione in ingresso e la sezione della colonna,
- C_x è la concentrazione dell'inquinante,

il pedice x indica che le grandezze sono riferite all'area di ascissa x ;

$$\bullet \quad \bar{q}_{diff\ ax(x)} = -\varepsilon \cdot D_{ax} \cdot \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_x \cdot \hat{i} \quad (III.24)$$

è il *flusso diffusivo in direzione assiale* riferito alla corona circolare infinitesima di ascissa x , in cui:

- D_{ax} è la diffusività in direzione assiale,
- ε è il grado di vuoto del letto di materiale adsorbente;

$$\bullet \quad \bar{q}_{diff\ rad(r)} = -\varepsilon \cdot D_{rad} \cdot \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_r \cdot \hat{r} \quad (III.25)$$

è il *flusso diffusivo in direzione radiale* riferito alla superficie laterale di raggio r , in cui:

- è la diffusività in direzione radiale,
- \hat{r} è il versore dell'asse r .

Il bilancio di materia nel volume di controllo, tenendo conto della fase solida e della fase fluida, risulta:

$$\begin{aligned} & q_{conv(x)} \cdot 2\pi r dr \cdot dt - q_{diff\ ax(x)} \cdot 2\pi r dr \cdot dt - q_{diff\ rad(r)} \cdot 2\pi r dx \cdot dt + \\ & - q_{com(x+dx)} \cdot 2\pi r dr \cdot dt + q_{diff\ ax(x+dx)} \cdot 2\pi r dr \cdot dt + q_{diff\ rad(r+dr)} \cdot 2\pi (r+dr) dx \cdot dt = \\ & 2\pi r dr \cdot \rho_b \cdot \omega \Big|_{t+dt} \cdot dx + \varepsilon \cdot 2\pi r dr C \Big|_{t+dt} \cdot dx + 2\pi r dr (1-\varepsilon) \cdot \varepsilon_p \cdot C_p \Big|_{t+dt} \cdot dx + \\ & - 2\pi r dr \cdot \rho_b \cdot \omega \Big|_t \cdot dx - \varepsilon \cdot 2\pi r dr C \Big|_t \cdot dx - 2\pi r dr (1-\varepsilon) \cdot \varepsilon_p \cdot C_p \Big|_t \cdot dx \end{aligned} \quad (III.26)$$

Al primo membro dell'equazione III.26 compaiono in ordine i termini relativi al flusso convettivo, diffusivo assiale e diffusivo radiale; al secondo membro invece i termini di accumulo nella fase solida, nel liquido esterno alle particelle e nel liquido interno ai pori delle particelle stesse. Inoltre:

- ρ_{app} è la densità apparente (di bulk) dei grani di carbone attivo,
- ε_p è il grado di vuoto del materiale granulare adsorbente,
- ω è la concentrazione di inquinante sul solido,
- C è la concentrazione di inquinante nel liquido esterno alle particelle,
- C_p è la concentrazione dell'inquinante nel liquido contenuto nei pori delle particelle.

Il bilancio materiale espresso dalla III.26 può essere semplificato facendo le seguenti ipotesi:

- si trascura l'effetto della dispersione radiale, ovvero si ipotizza un'uniformità della concentrazione in direzione trasversale;
- si assume valido *modello di equilibrio locale*, ossia si ipotizza che non ci sia alcun gradiente di concentrazione né all'interno delle particelle né nel film di fluido circostante le particelle; può essere dunque trascurato l'accumulo di inquinante nel liquido contenuto nei pori del materiale granulare;
- si ipotizza che la variazione di velocità lungo la colonna non sia apprezzabile in quanto la sostanza, che si adsorbe sul materiale granulare, è contenuta in basse concentrazioni nella corrente fluida.

Pertanto, tale bilancio può essere scritto nella maniera seguente:

$$\varepsilon \cdot \frac{\partial C}{\partial t} + \rho_b \cdot \frac{\partial \omega}{\partial t} = -u \cdot \frac{\partial C}{\partial x} + \varepsilon \cdot D_{ax} \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{III.27})$$

in cui u è la velocità apparente del fluido all'interno del reattore valutata come rapporto tra la portata di fluido in ingresso e la sezione di colonna vuota.

La III.27 rappresenta un'equazione differenziale alle derivate parziali; indicando con L la lunghezza del letto adsorbente e con R il raggio della colonna le condizioni al contorno sono definite come:

$x = 0$	$u \cdot C_o = u \cdot C - \varepsilon \cdot D_{ax} \cdot \frac{\partial C}{\partial x}$	Definizione del flusso di materia nella colonna
---------	--	---

in cui C_o è la concentrazione iniziale di inquinante;

$x = L$	$\frac{\partial C}{\partial x} = 0$	Condizione di flusso perfettamente sviluppati
---------	-------------------------------------	---

$r = 0$	$\frac{\partial C}{\partial r} = 0$	Condizioni di simmetria
---------	-------------------------------------	----------------------------

$$r = R \quad \frac{\partial C}{\partial r} = 0$$

come riportate da Peev e Tzibranska (1997).

Le condizioni iniziali sono:

$$t = 0 \quad \omega = \omega' \quad C = C_o'$$

Per l'adimensionalizzazione del bilancio materiale III.6 è possibile procedere introducendo le seguenti variabili:

○ **concentrazioni:**

$$\xi = \frac{C}{C_o} \quad \bar{\omega} = \frac{\omega}{\omega_{\max}^*}$$

dove:

- C_o è la concentrazione della soluzione in ingresso alla colonna;

- ω_{\max}^* è il valore massimo della capacità di adsorbimento, ovvero il valore della capacità di adsorbimento in corrispondenza della massima concentrazione d'inquinante;

○ **parametri spazio temporali:**

$$\bar{x} = \frac{x}{L_{\text{letto}}} \quad n = \frac{L_{\text{letto}}}{d_p} \quad \theta = \frac{t}{\tau}$$

dove:

- L_{letto} è la lunghezza del letto adsorbente,

- d_p è il diametro delle particelle solide,

- τ è il tempo caratteristico del processo di adsorbimento riferito al tempo di permanenza del reattore, è definito infatti come il rapporto tra il volume dei vuoti e la portata in

ingresso: $\tau = \frac{L_{\text{letto}} \cdot \varepsilon}{u}$,

○ **trasporto diffusivo:**

$$Pe = \frac{u \cdot d_p}{\varepsilon \cdot D_{ax}}$$

dove:

- Pe è il numero di Peclet (indice dell'importanza relativa tra trasporto convettivo e quello diffusivo);

- $\frac{u}{\varepsilon}$ è la velocità interstiziale definita come rapporto tra la portata volumetrica e la sezione effettiva della colonna $\varepsilon \cdot S$.

L'eq. (III.27) in forma adimensionalizzata può essere scritta come:

$$\frac{\partial \xi}{\partial \theta} = - \frac{\partial \xi}{\partial x} + \frac{1}{Pe \cdot n} \cdot \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} - \frac{L_{\text{letto}} \cdot \rho_b \cdot \omega_{\text{max}}^*}{u \cdot C_o \cdot \tau} \frac{\partial \bar{\omega}}{\partial \theta} \quad (\text{III.28})$$

La risoluzione dell'eq. (III.28) richiede la stima del numero di Pe ed una relazione che leghi la capacità di adsorbimento alla concentrazione dell'inquinante della fase fluida.

In un reattore a letto fisso i meccanismi principali che contribuiscono alla dispersione assiale sono: la diffusione molecolare, D , e rimescolamento turbolento dovuto al distacco e alla ricombinazione dei filetti fluidi attorno alle particelle solide.

Pertanto il coefficiente di diffusione assiale D_{ax} può essere stimato come somma dei due contributi a partire dall'equazione (Perry, 2004):

$$\frac{D_{ax}}{D} = \gamma_1 + \gamma_2 \frac{dp \cdot v}{D} \quad (\text{III.29})$$

che, introducendo i numeri di Reynolds, Schmidt e Peclet:

$$Re = \frac{dp \cdot \rho \cdot u}{\mu} \quad Sc = \frac{\mu}{D \cdot \rho} \quad Pe = \frac{u \cdot dp}{\varepsilon \cdot D_{ax}}$$

può essere riscritta nel modo seguente:

$$\frac{1}{Pe} = \gamma_1 \frac{\varepsilon}{Re \cdot Sc} + \gamma_2 \quad (\text{III.30})$$

In Tabella III.4 vengono riportate le espressioni che diversi autori hanno proposto per i coefficienti γ_1 e γ_2 (Perry, 2004):

	γ_1	γ_2
Edwards and Richardson (1968)	0.73	$0.5 \left(1 + \frac{13\gamma_1 \varepsilon}{R e Sc} \right)^{-1}$
Wakao and Funazkri (1978)	$\leq \frac{20}{\varepsilon}$	0.5
Koch and Brady (1985)	1	$\frac{3}{4} \varepsilon + \frac{\pi^2 \varepsilon (1 - \varepsilon)}{6} l n(R e Sc)$
Gun (1987)	0.714	$\frac{\sigma_v^2}{2} + (1 + \sigma_v)^2 \left\{ \gamma(1-p)^2 + \gamma^2 p(1-p)^3 \left[e^{-\frac{1}{\gamma p(1-p)}} - 1 \right] \right\}$ <p style="text-align: center;">In cui $\gamma = 0.043 \frac{R e Sc}{1 - \varepsilon}$ $p = 0.33 e^{\left(\frac{-24}{Re}\right) + 0.17}$</p>

Tabella III.4 : Espressioni dei coefficienti γ_1 e γ_2 .

Nella relazione di Gun (1987) σ_v^2 è un indice di quanto la velocità del fluido in ingresso si discosta dalla velocità media del fluido in uscita.

Per alti valori del numero di Reynolds, cioè nella regione in cui il flusso può essere considerato puramente turbolento, il numero di Peclet dipende unicamente dalla diffusione molecolare e sostituendo a γ_2 i valori riportati in tabella III.4 si calcola un valore limite massimo pari a 2; nella zona di transizione valgono invece le relazioni sopraelencate.

Nel caso di soluzioni acquose, i valori di diffusività molecolare sono molto piccoli rispetto a quelli dei gas e il contributo alla dispersione assiale risulta poco significativo, anche per bassi valori del numero di Reynolds.

E' da notare che nei modelli per la descrizione della dispersione assiale si assume che i risultati siano identici a prescindere dalla presenza del solido reattivo. Ciò nonostante è bene notare che nel caso in cui l'adsorbimento sia molto rapido e forte, può determinarsi una distribuzione non uniforme di concentrazione intorno alle particelle e quindi un ulteriore gradiente nella direzione del moto che va ad incrementare il rimescolamento assiale. Tale effetto è riscontrabile però solo per bassi valori del numero di Reynolds, in caso contrario, infatti, una sufficiente turbolenza assicura una concentrazione uniforme intorno alla particella (Perry, 2004).

La descrizione del fenomeno deve comprendere, come già detto in precedenza, anche un'equazione rappresentativa del flusso di materia N per unità di volume, verso la superficie dei grani di carbone. Tale flusso può essere descritto mediante il prodotto fra un coefficiente di trasporto globale (K_f), una superficie specifica ed una forza spingente:

$$N = K_f \cdot a \cdot (C - C^*) \tag{III.31}$$

dove:

- C^* è la concentrazione di soluto in fase fluida che fa equilibrio alla capacità di adsorbimento presente sul carbone.

Il bilancio di materia del soluto adsorbito sulla singola particella di carbone attivo di massa m e superficie a è:

$$\rho_b \cdot \frac{\partial \omega}{\partial t} = K_f \cdot a \cdot (C - C^*) \quad (\text{III.32})$$

dove:

- ρ_b è la densità di bulk, ovvero la massa di materiale granulare per unità di volume di bulk in una colonna impacchettata,

- a è la superficie specifica esterna delle particelle che costituiscono il mezzo poroso (non si tiene conto della porosità interna delle particelle solide),

- K_f è il coefficiente di trasferimento globale.

Anche l'equazione III.12 può essere riscritta in forma adimensionale, come segue:

$$\rho_b \cdot \frac{\omega_{\max}^*}{\tau} \frac{\partial \bar{\omega}}{\partial \theta} = K_f \cdot a \cdot C_o \cdot (\xi - \xi^*) \quad (\text{III.33})$$

Il modello di adsorbimento prevede la conoscenza del coefficiente di scambio di materia globale K_f che include tutti i singoli meccanismi di trasporto fluido-particella e interparticellare, e la cinetica di reazione superficiale per l'adsorbimento delle specie ioniche. Trascurando quest'ultimo termine, tipicamente significativo solo per particelle di diametro medio dell'ordine di centesimi di millimetro, il coefficiente di trasporto globale $K_f a$, può descriversi come il risultato della serie dei fenomeni di trasporto esterno, fluido-particella, ed intraparticellare secondo la formula:

$$\frac{1}{K_f a} = \frac{1}{K_{est} \cdot a_{est}} + \frac{1}{K_{int} \cdot a_{int}}; \quad (\text{III.34})$$

dove:

- K_{est} è il coefficiente di trasporto di materia fluido-particella,
- K_{int} è quello diffusivo intraparticellare,
- a_{est} è la superficie specifica esterna (in m^2/m^3) della particella, pari a $a_{est} = 6/d_p$
- a_{int} è la superficie specifica interna del carbone attivo (superficie BET)

Esistono in letteratura numerose relazioni sperimentali per il trasporto di materia fluido-particella, che consentono la stima del termine K_{est} . Tipicamente tali relazioni sono espresse in termini di numero di Sherwood, definito come:

$$Sh = \frac{d_p \cdot K_f}{D}$$

in cui:

- d_p è il diametro della particella costituente il letto,
- D è la diffusività molecolare.

in funzione dei numeri Reynolds e Schmidt.

In tabella III.5 sono riportate alcune di queste relazioni:

<i>Autori</i>	<i>Relazioni</i>	<i>Campo di validità</i>
Ranz-Marshall (1952)	$Sh = 2.0 + 0.6 \cdot Sc^{1/3} \cdot Re_l^{1/2}$ $Re_l = \frac{Re}{\epsilon}$	$Re_l < 100$ Mankad <i>et al</i> (1997)
Petrovic e Thodos (1968)	$Sh = \frac{0.357}{\epsilon} \cdot Re^{0.64} \cdot Sc^{0.33}$	$3 < Re < 2000$ Per i gas
Wakao e Funazkri (1978)	$Sh = 2.0 + 1.1 \cdot Sc^{1/3} \cdot Re^{0.6}$	$3 < Re < 10^4$
Chu <i>et al</i> (1953)	$Sh = 1.77 \cdot Re^{0.56} \cdot Sc^{1/3} \cdot (1 - \epsilon)^{0.44}$	$20 < Re < 6000$
Gaffney and Drew (1950)	$Sh = 2.04 \cdot \left(\frac{Re}{1 - \epsilon} \right)^{0.529} \cdot Sc^{1/3}$	$0.7 < \frac{Re}{(1 - \epsilon)} < 5000$
Calderbank e Moo-Young (1961)	$Sh = 0.318 \cdot Re^{2/3} \cdot Sc^{1/3} \cdot \left(\frac{1 - \epsilon}{\epsilon} \right)^{1/3}$	Flusso turbolento
Lancia <i>et al</i> (1994)	$Sh = 2.0 + 10.72 \cdot Re_p^{0.45}$ $Re_p = \frac{Re}{(1 - \epsilon)}$	$20 < Re_p < 800$

Tabella III.5 : Relazioni sperimentali del numero di Sh in funzione di Re e Sc

Queste relazioni sono state ampiamente utilizzate negli studi sul fenomeno di trasferimento di materia tra letto fisso e fluido.

A partire da una di queste relazioni, noti i numeri di Re e Sc (i parametri che figurano in questi numeri dimensionali devono essere noti), è possibile calcolare il numero di Sh e, tramite formula inversa, è possibile stimare il valore di K_{est} .

Per quanto concerne il coefficiente di trasporto intraparticellare (K_{int}), esso può essere espresso nel modo seguente:

$$K_{int} = \frac{\varepsilon_p \cdot D_p}{d_p}; \quad (III.35)$$

in cui D_p rappresenta la diffusività dello ione nei pori, che può calcolarsi come (Perry, 2004):

$$D_{p_i} = \frac{D_i}{\tau_p} [1 - \lambda_m]^{-2} \cdot \left[1 + \frac{9}{8} \lambda_m \ln \lambda_m - 1.539 \lambda_m \right] \quad (III.36)$$

in cui:

$-\tau_p$ è la tortuosità, che, per un carbone attivo, può essere considerata pari a 3 (Suzuki, 1990; Perry, 2004),

$-\lambda_m$ è il rapporto tra il raggio di Stokes-Einstein dello ione i , r_{mi} , e il raggio dei pori del carbone attivo, $r_{pori} = 233.5 \text{ nm}$:

$$\lambda_m = \frac{r_{mi}}{r_{pori}};$$

il raggio di Stokes-Einstein è definito in funzione della costante di Boltzmann, K , della temperatura T , della viscosità dell'acqua, μ , e della diffusività molecolare dello ione, D_i :

$$r_{mi} = \frac{KT}{6\pi \cdot \mu \cdot D_i};$$

La (III.16) è valida per $\lambda_m < 0.2$, condizione ampiamente verificata nel caso in esame.

Per il calcolo della diffusività molecolare, D_i si può far riferimento a indicazioni disponibili in letteratura (Perry's).

Nella maggior parte dei casi, il coefficiente di trasporto di materia fluido-particella risulta essere di gran lunga inferiore a quello intraparticellare, per cui, è giusto affermare che il fenomeno limitante dello scambio di materia risulti essere la diffusione nel film fluido che circonda la particella (in particolare se i grani di carbone sono sufficientemente piccoli da rendere trascurabile la diffusione interna). Ciò è tanto più vero se l'inquinante presente in soluzione è di natura organica (Suzuki,

Infine, occorre osservare che l'equazione (III.32) richiede la conoscenza della concentrazione C^* che rappresenta la concentrazione di soluto nella fase fluida che fa equilibrio alla capacità di adsorbimento di soluto, ω , attualmente presente sul solido adsorbente. Pertanto, è necessario definire una correlazione tra ω e C^* all'equilibrio, tra quelle riportate in precedenza (cfr tabelle III.2 e III.3).

Dinamiche di adsorbimento in colonna

L'integrazione del sistema di equazioni costituito dalle (III.28) e (III.33)

$$\frac{\partial \xi}{\partial \theta} = - \frac{\partial \xi}{\partial x} + \frac{1}{Pe \cdot n} \cdot \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} - (1 - \varepsilon) \cdot \frac{L \cdot \rho_{app} \cdot \omega_{max}^*}{u \cdot C_o \cdot \tau} \frac{\partial \varpi}{\partial \theta} \quad (III.28)$$

$$\rho_b \cdot \frac{\omega_{max}^*}{\tau} \frac{\partial \varpi}{\partial \theta} = K_f \cdot a \cdot C_o \cdot (\xi - \xi^*) \quad (III.33)$$

con le opportune condizioni iniziali e al contorno, fornisce la risposta dinamica della colonna, ovvero le variazioni della concentrazione $C = C(x,t)$ e della capacità di adsorbimento $\omega = \omega(x,t)$.

In figura III.4 sono rappresentati tipici profili della concentrazione adimensionalizzata di inquinante in colonna, per differenti valori del tempo:

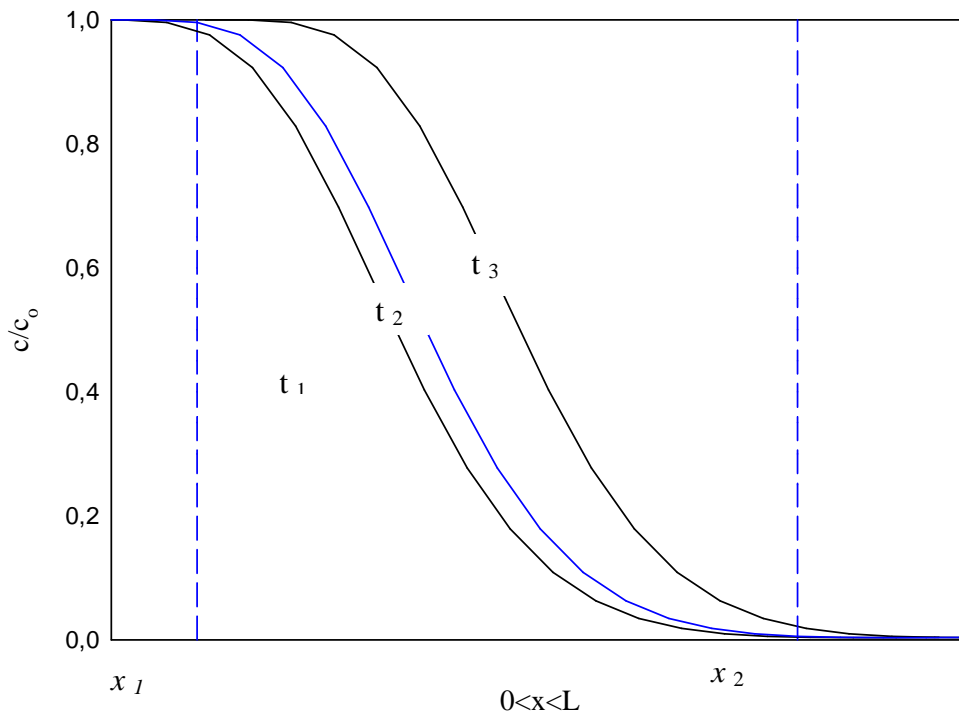


Figura III.4 Andamento caratteristico delle curve di concentrazione del letto adsorbente.

Dalla figura si vede come, in ogni istante, l'intero trasferimento di materia avviene in una zona ristretta del letto adsorbente (se ci si riferisce all'istante t_2 tale zona è compresa tra le ascisse x_1 e x_2) e che essa si mantiene praticamente invariata con il procedere del tempo di adsorbimento. Tale zona è detta "zona di trasferimento di materia".

L'ampiezza della zona di trasferimento di materia dipende, oltre che dalle condizioni fluidodinamiche, anche dall'isoterma che regola il processo di adsorbimento.

Si consideri l'ascissa x fissata in corrispondenza della sezione finale della colonna ($x=L$); la Figura III.5 riporta l'andamento della concentrazione adimensionale uscente dalla colonna in funzione del tempo, questa curva costituisce la cosiddetta *curva di breakthrough* del sistema

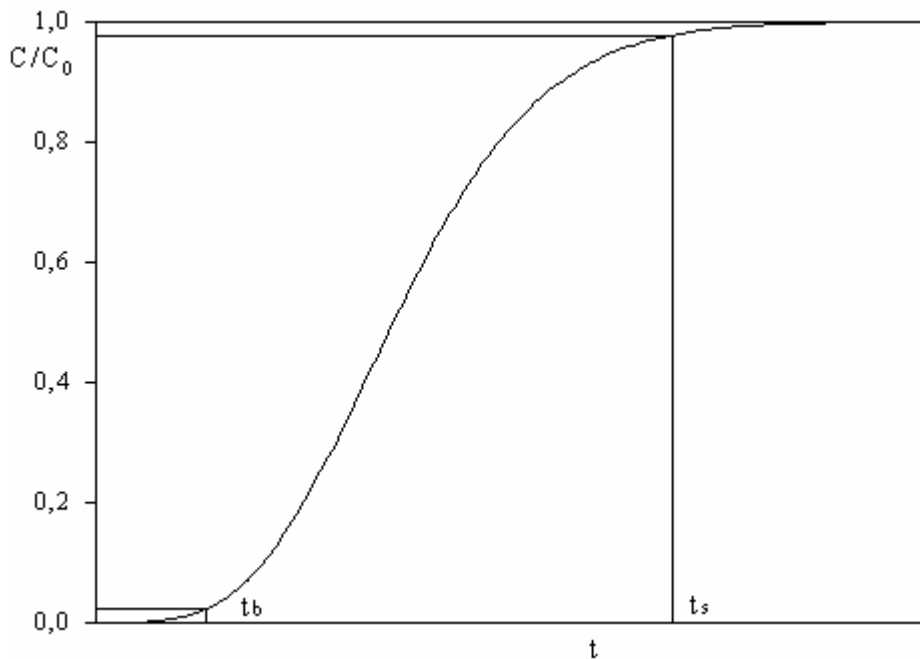


Figura III.5 : Andamento caratteristico della curva di “breakthrough” del letto adsorbente.

La figura III.5 mostra che la concentrazione in uscita dal reattore è crescente con andamento sigmoideale. In genere la curva di breakthrough è caratterizzata da due tempi caratteristici, riferiti a due livelli di concentrazione di riferimento (5 % e 95% di C_0); in particolare il tempo di breakpoint, t_b , rappresenta il tempo in corrispondenza del quale $C/C_0 = 0.05$, mentre il tempo di saturazione, t_s , è quello in corrispondenza del quale $C/C_0 = 0.95$.

Inizialmente la concentrazione in uscita risulta nulla in quanto il solido è in grado di adsorbire tutta la sostanza immessa nel reattore; man mano che le zone iniziali della colonna si saturano, la zona di trasferimento di materia trasla verso l'uscita del reattore e si osservano valori di concentrazione uscenti sempre crescenti fino a che , saturatosi anche l'ultimo tratto di letto adsorbente, in uscita si riscontra la stessa concentrazione della soluzione all'ingresso del reattore.

Nel caso di isoterme di adsorbimento favorevoli, è importante evidenziare esplicitamente la dipendenza della curva di “breakthrough” da alcune grandezze che caratterizzano il fenomeno e che, in campo applicativo, rappresentano dei gradi di libertà.

La Figura III.6 mostra la variabilità della curva di “breakthrough” in funzione della massa di solido adsorbente (m); le curve riportate fanno riferimento a sistemi che differiscono solo per la quantità di solido immesso nel reattore.

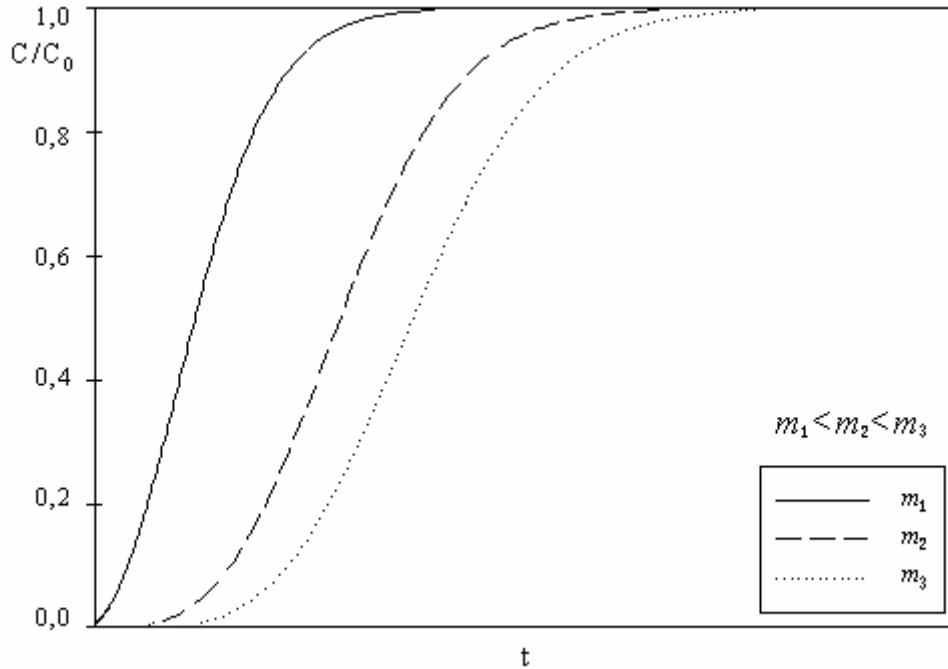


Figura III.6 : Variabilità delle curve di “breakthrough” con la massa.

All’aumentare della massa di solido adsorbente, si osserva una rigida traslazione verso destra delle curve, ovvero l’istante in cui si osserva l’inizio della crescita della concentrazione all’uscita dal reattore è sempre più distante dall’origine ma la pendenza delle curve si mantiene inalterata. Infatti, l’ampiezza della zona di trasferimento di materia dipende esclusivamente dal fenomeno del trasporto di materia sul solido, quindi essa è indipendente dalla quantità di solido immesso.

La Figura III.7 mostra, invece, la variabilità della curva di “breakthrough” con il coefficiente di trasferimento di materia K_f che compare nell’equazione (III.12):

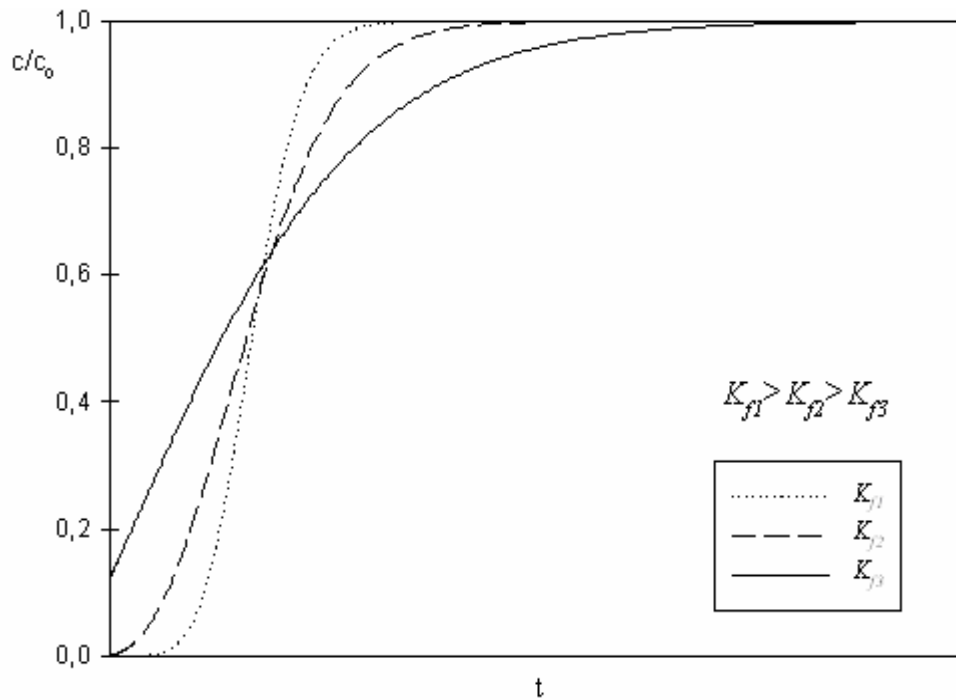


Figura III.7 :Variabilità delle curve di “breakthrough” con il coefficiente di scambio globale.

La Figura III.7 mostra che all’aumentare del valore di K_f le curve di “breakthrough” presentano una maggiore pendenza e l’ampiezza della zona di trasferimento di materia si riduce. Infine il tempo di breakpoint cresce. Tali andamenti possono essere spiegati dicendo che il meccanismo di trasporto risulta tanto più veloce quanto maggiore è il valore del coefficiente di trasferimento K_f ; il tempo di adsorbimento decresce proporzionalmente

La quantità di materia adsorbita sul letto completamente saturo è proporzionale all’area compresa tra l’asse delle ordinate e la curva di “breakthrough” tratteggiata in Figura III.8 seguente.

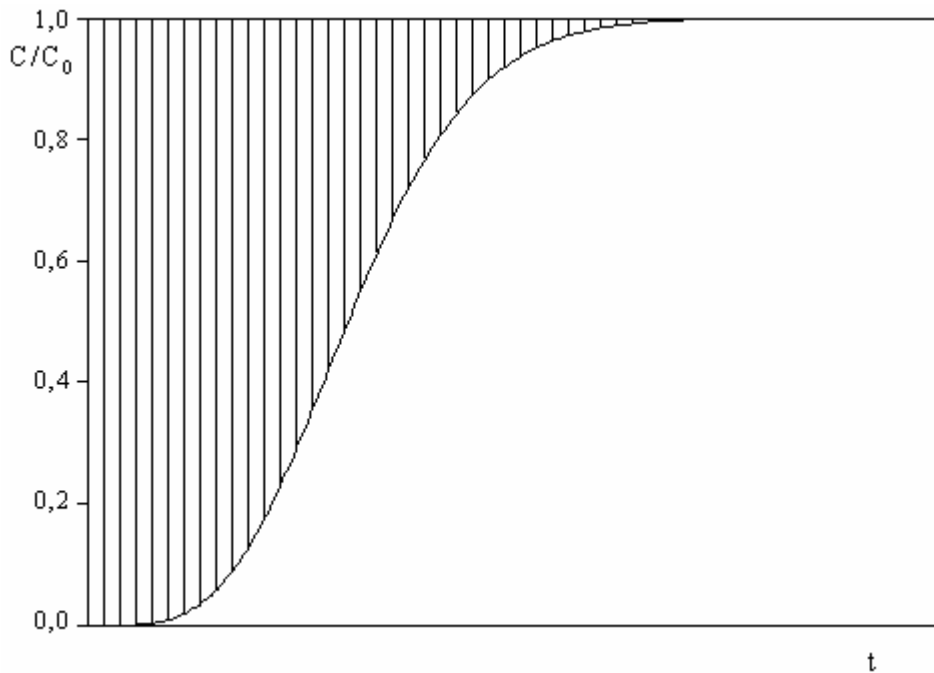


Figura III.8 : Curva di “breakthrough” e metodo per il calcolo della massima quantità adsorbibile.

Infatti, effettuando un bilancio differenziale nel tempo su tutta la colonna, si ottiene:

$$Q \cdot C_o \cdot dt - Q \cdot C \cdot dt = m \cdot \omega(t) \quad (\text{III.37})$$

che può essere scritto anche come:

$$A \cdot u \cdot (C_o - C) \cdot dt = A \cdot L \cdot \rho \cdot \omega(t) \quad (\text{III.38})$$

Dove L= lunghezza del letto; u= velocità apparente; A= sezione della colonna; ρ = densità di bulk della colonna.

Scrivendo il bilancio in questo modo:

$$\left(1 - \frac{C}{C_o}\right) dt = \frac{m \cdot \omega(t)}{Q \cdot C_o} \quad (\text{III.39})$$

e integrando da zero fino all'istante in cui si raggiunge la condizione di completa saturazione del letto, si ottiene la massima capacità di adsorbimento, ω^* :

$$\omega^* = \frac{QC_o \cdot \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{C}{C_o}\right) \cdot dt}{m} \quad (\text{III.40})$$

da cui la massima quantità adsorbibile, $\omega \cdot m$, è pari all'area tratteggiata moltiplicata per $Q \cdot C_o$.

Si supponga ora di interrompere il funzionamento della colonna in corrispondenza di un valore fissato del rapporto C/C_o (per esempio 0.4); in questo caso alla fine del processo il letto non risulta completamente saturo.

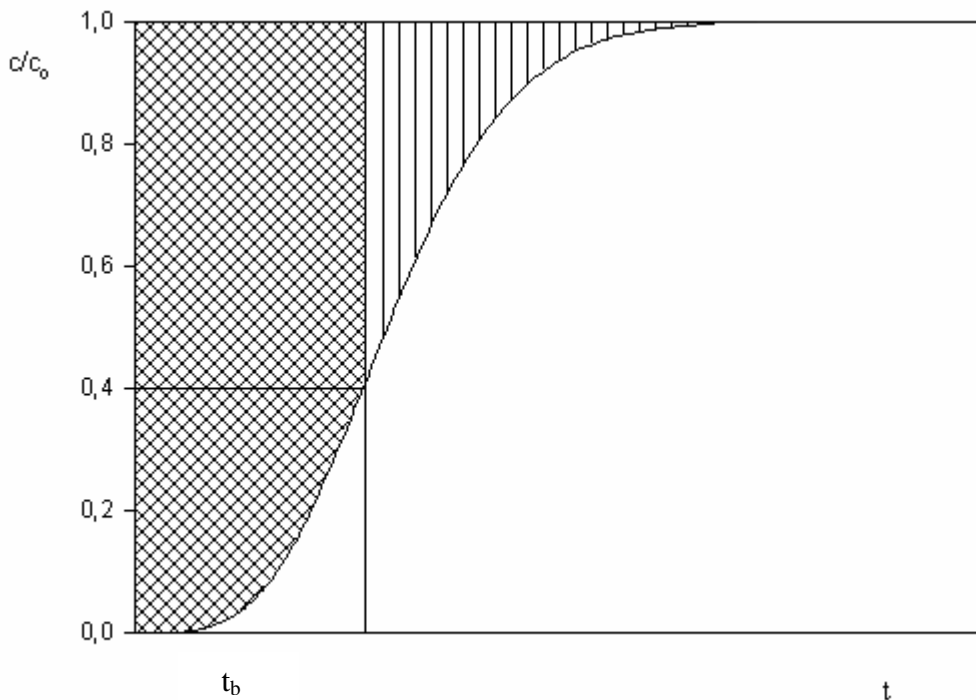


Figura III.9 : Curva di “breakthrough” e metodo per il calcolo di LUB.

Le due aree indicate in Figura III.9 vengono fatte corrispondere a due parti di letto: quella quasi satura e quella poco utilizzata .

È possibile valutare il LUB, ossia la lunghezza di letto poco utilizzato, corrispondente alla differenza tra la massa di carbone immesso nel reattore e quello saturo per un tempo pari a quello di breakpoint. La massa di carbone saturo, in corrispondenza di un tempo pari a quello di breakpoint, viene valutata come rapporto tra la quantità di materia effettivamente adsorbita, proporzionale all’area a sinistra di t_b ovvero quella corrispondente alla parte di letto satura:

$$\text{quantità adsorbita} = QC_o \int_0^{t_b} \left(1 - \frac{C}{C_o}\right) dt \quad (\text{III.41})$$

e la massima quantità adsorbibile ω^* , equazione (III.40).

La massa di carbone saturo, invece, risulta:

$$m_s = \frac{QC_o \cdot \int_0^{t_b} \left(1 - \frac{C}{C_o}\right) \cdot dt}{\omega^*} \quad (\text{III.42})$$

Da cui

$$\frac{\omega_b}{\omega_s} = \frac{L - LUB}{L} = \left(\frac{1 - LUB}{L} \right) \quad (\text{III.43})$$

ovvero pari alla % di letto utilizzato

Definita in questo modo, la lunghezza di letto poco utilizzato dipende dalla velocità del fluido e ovviamente dal tipo di sorbente e di soluto, risulta invece indipendente dalla lunghezza del letto stesso. Infatti, aumentando la quantità di solido, la curva di “*breakthrough*” trasla rigidamente in modo che l’area a sinistra di t_d si aumenti, l’altra rimane invece inalterata. E’ bene osservare esplicitamente che la quantità di sostanza adsorbita aumenta linearmente all’aumentare della lunghezza del letto di materiale adsorbente.

Dunque, la lunghezza di letto poco utilizzato, una volta fissata la velocità del fluido, può essere valutata in laboratorio impiegando una colonna di piccole dimensioni e in seguito, passando a scala reale, si aggiunge la lunghezza di letto necessaria per il corretto funzionamento della colonna fino all’istante prestabilito.

Da quanto detto si evince che un sistema risulta tanto più efficiente quanto più ripida appare la curva di “*breakthrough*”, in quanto prevede un maggiore utilizzo del letto e quindi una diminuzione della lunghezza di letto inutilizzato.

III.3 - FENOMENO DI ADSORBIMENTO DI VOCS ALIFATICI CLORURATI: ANALISI DI LETTERATURA

L’adsorbimento di composti organici da soluzioni acquose presenta caratteristiche peculiari che lo differenziano da quello di composti inorganici ovvero da correnti gassose. Moreno-Castilla (2004) distingue il comportamento di soluzioni diluite da quello di miscele binarie o multicomponenti, osservando che nel primo caso è possibile una distinzione tra un soluto ed un solvente e che l’adsorbimento può essere visto come un processo di sostituzione di una molecola di solvente con una di soluto sulla superficie del solido, dovuta o a fenomeni di attrazione soluto-solido o a fenomeni di rigetto soluto-solvente.

Nel caso dei microinquinanti organici, il processo di adsorbimento è strettamente correlato ai seguenti fattori:

- Caratteristiche fisiche del sorbente: superficie specifica, struttura, grandezza e distribuzione dei pori, ecc.
- Caratteristiche chimiche del sorbente: composizione, presenza di gruppi funzionali superficiali, ecc.
- Caratteristiche chimiche dell'inquinante: natura, concentrazione, solubilità, peso molecolare, ecc.
- Caratteristiche della matrice acquosa: temperatura, pH, salinità, presenza di sostanza organica naturale (NOM), presenza di altri microinquinanti, ecc.

La dipendenza del fenomeno di adsorbimento dalle caratteristiche fisiche del sorbente, in particolare quelle relative alla sua superficie esterna, è stata già evidenziata.

Interazioni di tipo chimico possono verificarsi sulla superficie del solido grazie alla presenza di gruppi funzionali superficiali variamente reattivi. Anche la composizione della fase liquida ricopre un ruolo importantissimo nella possibilità di adsorbire un determinato composto ovvero di adsorbirlo nella misura massima consentita, parametro valutabile dall'interazione esclusiva soluto-sorbente. Proprio a causa della generale bassa selettività dei carboni attivi nei confronti degli inquinanti, infatti, risultano frequenti fenomeni di competizione, sia con composti organici che inorganici, in forma ionica o neutra.

In linea generale, l'adsorbimento di microinquinanti organici su carbone attivo, in particolare, dipende dalla natura del composto, dalle caratteristiche superficiali del solido e dalla loro reciproca interazione. Le interazioni soluto-sorbente possono essere sia di carattere elettrostatico, legate cioè a forze di Van Der Waals o, come nel caso di molecole aromatiche, legate ad interazioni tra elettroni π del layer grafiteo e gli omologhi dell'anello aromatico (Moreno-Castilla C. e Rivera-Utrilla J, 2001). In particolare, inoltre, forze legate all'interazione con cariche o dipoli superficiali sono assenti o comunque trascurabili per quei composti che non sono presenti in forma ionica in soluzione.

Nel caso di molecole organiche apolari o scarsamente polari l'adsorbimento è principalmente di tipo fisico; in queste ipotesi è concreta la possibilità di avere un adsorbimento in multistrato (AWWA, 1999).

La capacità di adsorbimento (ω), espressa come grammi di inquinante adsorbito per grammo di sorbente utilizzato, risulta essere crescente con la concentrazione dell'inquinante in soluzione (Mattson and Mark, 1971; Benjamin, 2002). A parità di concentrazione, invece, l'aumento della temperatura ha un effetto negativo sul valore di ω , anche se da un punto di vista cinetico si riscontra una velocità di diffusione ed un raggiungimento dell'equilibrio più rapidi a temperatura più elevata.

De Silva (2000), inoltre, riferisce che alcuni composti organici vengono meglio adsorbiti in presenza di un'elevata durezza dell'acqua e in corrispondenza di valori bassi del pH della soluzione, in quanto ad essi viene associato un valore più basso della solubilità di taluni composti. Anche l'aumento del peso molecolare può influenzare le capacità di adsorbimento, in quanto ad esso si associa generalmente una minor solubilità del composto o della sostanza da adsorbire.

Per quanto riguarda la salinità, la sua influenza sull'adsorbimento sembra essere meno forte sulle specie non-polari, anche se, in alcuni casi, un aumento della concentrazione di Sali può determinare un aumento dei coefficienti di attività, una conseguente diminuzione di solubilità e quindi una maggiore affinità verso il carbone attivo (Karickhoff *et al.*, 1981)

Le caratteristiche termodinamiche e cinetiche dei processi di adsorbimento con riferimento ai composti organici volatili di cui all'oggetto del presente lavoro (tricloroetilene e tetracloroetilene) possono essere ricavate sperimentalmente; si ritiene opportuno riportare i risultati di un'indagine preliminare di letteratura volta a conoscerne lo stato dell'arte. Lo scopo è sia generale conoscitivo e sia volto all'individuazione di quegli aspetti del problema le cui conoscenze sono ancora incomplete o poco sviluppate e che saranno oggetto centrale del presente lavoro.

Nel seguito vengono analizzate le principali variabili di processo focalizzando l'attenzione sui composti in esame, ma estendendo l'analisi della letteratura anche a composti differenti ma chimicamente simili per avere una visione più ampia del tema proposto.

Preliminarmente va osservato che in letteratura gli studi riguardanti gli aspetti termodinamici del fenomeno sono di gran lunga predominanti rispetto a quelli concernenti le caratteristiche cinetiche in configurazione in colonna a letto fisso.

Condizioni sperimentali

Lo studio degli aspetti termodinamici è condotto sempre in modalità batch; lo strumento di analisi è sempre rappresentato da un gascromatografo con rivelatore FID (Lei *et al.*, 2002; Lee *et al.*, 2004; Quinlivan *et al.*, 2005) o ECD (Sakoda *et al.*, 1987; Urano *et al.*, 1991; Kilduff *et al.*, 1998; Adachi *et al.*, 2001; Bemnowska *et al.*, 2003; Karanfil e Dastgheib, 2004; Kilduff e Karanfil, 2002).

I sorbenti più utilizzati sono i carboni attivi (Moreno-Castilla, 2004; Lei *et al.*, 2002; Bemnowska *et al.*, 2003; Karanfil e Dastgheib, 2004; Kilduff *et al.*, 1998, Kilduff e Karanfil, 2002, ecc.). In particolare, Urano *et al.* (1991) utilizzano carboni attivi ricavati da gusci di cocco e Bansode *et al.*

(2003) utilizzano carboni attivi ricavati da gusci di noce e di mandorla. Altri autori hanno sperimentato differenti materiali adsorbenti. Farrell *et al.*, (1999) utilizzano gel di silice; Adachi *et al.* (2001) utilizzano crusca di riso; Lee *et al.* (2004) impiegano sabbie verdi, una miscela di sabbia, leganti di varia natura, carbonio organico e residui di ferro; infine Cornelissen e Ten Hulscher (1996) e Kobayashi *et al.* (2004) indagano i fenomeni di adsorbimento su suoli e sedimenti organici.

Per quanto riguarda i tempi caratteristici per il raggiungimento dell'equilibrio termodinamico in modalità batch con utilizzo di carboni attivi, le indicazioni sono abbastanza discordanti. Secondo Sakoda *et al.* (1987) sono sufficienti tempi dell'ordine di 2 h. Urano *et al.* (1991), Bemnowska *et al.* (2003) e Bansode *et al.* (2003) ritengono, invece, che tempi debbano essere dell'ordine di 20-24 h, mentre Lei *et al.* (2002), Kilduff e Karanfil (2002) e Karanfil e Dastgheib (2004) parlano di due settimane e Quinlivan *et al.* (2005) addirittura di quattro.

Lo studio cinetico è sempre condotto in continuo su colonna a letto fisso (Sakoda *et al.*, 1987; Pota e Mathews, 2000; Sotelo *et al.*, 2004; Pelech *et al.*, 2006). A differenza degli altri, Pelech *et al.* (2006a) lavorano su una miscela di composti organici composta da 1,2-dicloroetilene, tricloroetilene, tetracloroetilene, tetracloruro di carbonio e tricloroetano. Per quanto riguarda la definizione dei parametri che regolano il trasporto di materia dal fluido al solido, Sakoda *et al.* (1987), Pota e Mathews, (2000) e Pelech *et al.*, (2006b) ritengono che la resistenza esterna sia il parametro controllante il fenomeno nel caso di adsorbimento di tricloroetilene su carboni attivi. Contrariamente Sotelo *et al.* (2004) suggeriscono che anche la resistenza interna va tenuta in considerazione perché offre una resistenza paragonabile a quella esterna.

Prestazioni del processo

La capacità di adsorbimento dipende dal particolare soluto presente in soluzione, è fortemente legata al range di concentrazioni di equilibrio analizzate, e in ogni caso cresce al crescere di tale concentrazione. Tale capacità è legata anche alla eventuale presenza in soluzione di differenti soluti che competono per l'adsorbimento sui medesimi siti attivi presenti sulla superficie del carbone. Con riferimento alla presenza del solo Tricloroetilene, in tabella IV.1 vengono riportate le capacità di adsorbimento (ω) sperimentate dai diversi autori in corrispondenza di due valori (10 $\mu\text{g/l}$ e 100 $\mu\text{g/l}$) della concentrazione d'equilibrio e per valori della temperatura prossimi a quella ambiente (25°C circa); viene inoltre indicato il tipo di sorbente utilizzato e il range di concentrazioni di soluto indagato:

	<i>Sorbente</i>	<i>Range di concentrazione</i>	ω (10 μ g/l) [mg/g]	ω (100 μ g/l) [mg/g]
Sakoda <i>et al.</i> (1987)	Carboni attivi	1-1000 μ g/l	2	10
Urano <i>et al.</i> , (1991)	Carboni attivi	1-5000 μ g/l	4	20
Kilduff <i>et al.</i> (1998)	Carboni attivi	1-3000 μ g/l	3	18
Lei <i>et al.</i> (2002)	Carboni attivi	1-100 μ g/l	15	60
Karanfill e Dastghreib (2004)	Carboni attivi	1-5000 μ g/l	7	10
Quinlivan <i>et al.</i> (2005)	Carboni attivi	1-300 μ g/l	6	20
	<i>Sorbente</i>	<i>Range di concentrazione</i>	ω (10 mg/l) [mg/g]	ω (100mg/l) [mg/g]
Adachi <i>et al.</i> (2001)	Crusca di riso	100-1000 mg/l	-	200
Lee <i>et al.</i> (2004)	Sabbia verde	5-40 mg/l	0,12	-

Tabella IV.1 – Capacità di adsorbimento (ω) di Tricloroetilene per diversi valori della concentrazione di equilibrio ed in corrispondenza di una temperatura di 25°C.

In Tabella IV.2 vengono riportati i dati omologhi corrispondenti per l'adsorbimento di tetracloroetilene:

	<i>Sorbente</i>	<i>Range di concentrazione</i>	ω (10 μ g/l) [mg/g]	ω (100 μ g/l) [mg/g]
Sakoda <i>et al.</i> (1987)	Carboni attivi	1-1000 μ g/l	4	20
Urano <i>et al.</i> , (1991)	Carboni attivi	1-5000 μ g/l	20	50
Bembnowska <i>et al.</i> (2003)	Carboni attivi	1-3000 μ g/l	-	5

Tabella IV.2 – Capacità di adsorbimento (ω) di Tetracloroetilene per diversi valori della concentrazione di equilibrio ed in corrispondenza di una temperatura di 25°C.

A partire dai dati precedenti è possibile osservare che, nel caso di adsorbimento di singolo composto, le capacità di adsorbimento di tetracloroetilene risultano essere sempre maggiori di quelle relative al tricloroetilene, a parità di condizioni sperimentali e per una stessa tipologia di carbone attivo.

Nel caso di adsorbimento multicomponente, Pelech *et al.* (2003) analizzano l'adsorbimento congiunto di tetracloroetilene, tricloroetilene, cloroformio, tetracloruro di carbonio, 1,2-dicloroetano, 1,1,2,2-tetracloroetano e cloruro di vinile. Le capacità di adsorbimento di ogni composto, ad eccezione del tetracloroetilene, risultano essere significativamente minori rispetto al caso monocomponente. Gli autori ipotizzano che tutti i composti si adsorbono sugli stessi siti attivi sulla superficie del carbone, che l'adsorbimento avvenga secondo un meccanismo competitivo

basato su un grado di affinità dei composti nei confronti del carbone e che il tetracloroetilene abbia il grado massimo tra i composti presenti.

Per quel che riguarda la rigenerazione, invece, Moreno-Castilla (2004) afferma che la capacità di adsorbimento del carbone attivo nei confronti dei fenoli passa da 200 mg/g a circa 30 mg/g dopo 6 cicli di utilizzo-rigenerazione, impiegando un trattamento termico in corrente d'inerte per la fase di desorbimento.

Modelli interpretativi del fenomeno

Le indicazioni disponibili in letteratura non sono concordi riguardo la definizione del modello che meglio interpreta le evidenze sperimentali; in alcuni casi gli autori segnalano che differenti modelli fittano con uguale approssimazione i dati sperimentali, ma non vengono forniti criteri per discriminare tra gli stessi. I modelli più comunemente utilizzati sono quelli afferenti alla teoria di Langmuir (1918). In particolare, Sakoda *et al* (1987), Urano *et al.* (1991), Kilduff *et al* (1998), Adachi *et al.* (2001), Bemnowska *et al.* (2003), Pelech *et al* (2003), Kleneidam *et al* (2002) e Lee *et al.* (2004) sono concordi nel ritenere il modello di Freundlich il più adatto alla descrizione del fenomeno. Secondo Bemnowska *et al.* (2003), Pelech *et al* (2003) e Li e Werth (2002) anche il modello di Langmuir può risultare adatto. Secondo Kilduff e Karanfill (2002), Sotelo *et al.* (2004) e Kleneidam *et al* (2002) i modelli che afferiscono alla teoria di Polanyi (Dubin-Radushevic e Dubin-Astakov) meglio interpretano i dati sperimentali in quanto ipotizzano un adsorbimento multistrato, ipotesi maggiormente conforme alla realtà.

Nel caso dell'adsorbimento multicomponente, infine, Pelech *et al* (2003) notano che il modello di Langmuir multicomponente non è in grado di descrivere le evidenze sperimentali e sviluppano un modello basato sulla definizione delle affinità di adsorbimento di ogni composto in soluzione.

Ebie *et al* (2001) utilizzano con successo il modello IAST (Radke e Prausnitz, 1972) per la descrizione dei meccanismi competitivi per l'adsorbimento di tricloroetilene in presenza di sostanza organica naturale (NOM). Crittenden *et al* (1985) utilizzano il modello IAST per la descrizione di sistemi multicomponente in cui sono presenti cloroformio, bromoformio, tricloroetilene, tetracloroetilene, 1,2-dibromoetano e clorodibromoetano ottenendo una buona approssimazione.

Caratteristiche fisiche del solido

Per quel che riguarda le caratteristiche fisiche del solido che influenzano le capacità di adsorbimento dei carboni attivi, la letteratura è abbastanza concorde nel ritenere che l'adsorbimento di molecole organiche sia legato alla grandezza e distribuzione dei pori e alla compatibilità dimensionale con le molecole da adsorbire al loro interno, secondo un meccanismo simile a quello dei setacci molecolari (Kasaoka *et al.*, 1989; Moreno-Castilla, 2004

In particolare, secondo Urano *et al.* (1991) la capacità di adsorbimento di tricloroetilene su carbone attivo è legata all'estensione del volume dei pori con diametro inferiore ai 20 Å. Analogamente Lei *et al.* (2002), osservando che molte molecole organiche alifatiche hanno un diametro di circa 5-10 Å, precisano che la presenza di micropori è quella realmente determinante.

Karanfil e Dastgheib (2004) affermano che quando le dimensioni dei pori si avvicinano a quelle della molecola da adsorbire ci si attende un aumento della quantità che si lega al solido. In particolare essi affermano che l'adsorbimento di tricloroetilene su carbone attivo avviene principalmente in pori della dimensione di 5-8 Å, ovvero pari alle dimensioni della molecola di tricloroetilene stesso.

Secondo Lei *et al.* (2002), se le dimensioni della molecola di soluto sono compatibili con quelle del poro, pori di dimensioni minori consentono una superficie di contatto maggiore e quindi forze di legame più forti. Nel loro lavoro essi analizzano l'adsorbimento di tricloroetilene e di metil-butil etere, utilizzando sia carboni attivi granulari (GAC) che fibre di carbone attivo (ACF) microporose, di diverse tipologie, con differenti processi di attivazione e condotti a differenti gradi, in modo da conferire differenti caratteristiche fisiche al solido finale. Essi notano che l'adsorbimento di tricloroetilene è maggiore rispetto a quello di metil-t-butil etere e ciò viene principalmente collegato ad una sua minore solubilità in acqua. Essi affermano che anche le dimensioni dei pori hanno un'influenza sul fenomeno e che, analizzando la distribuzione degli stessi, i due composti si adsorbono preferenzialmente in pori con diversa larghezza. In particolare la grandezza ottimale dei pori per l'adsorbimento di tricloroetilene è 7-10 Å, valore sostanzialmente confermato da Quinlivan *et al.* (2005).

Ciò non è perfettamente coincidente con quanto affermato da Kasaoka *et al.* (1989), secondo cui la grandezza ottimale dei pori per entrambi i composti è pari a 1,3÷1,8 volte la seconda dimensione più larga della molecola di soluto, e quindi pari a 9-12 Å per il tricloroetilene.

Analizzando l'adsorbimento di tetracloroetilene su carbone attivo, Bemnowska *et al.* (2003) confermano le indicazioni riportate da Kasaoka *et al.* (1989).

Lei *et al.* (2002), infine, notando che carboni con minore area superficiale presentano capacità di adsorbimento maggiori, concludono che questo parametro non influenza direttamente il fenomeno. I risultati ottenuti per la molecola di tricloroetilene vengono qualitativamente confermati in un altro lavoro (Lei *et al.*, 2005), focalizzato sullo studio dell'adsorbimento di tetracloroetilene su carboni attivi.

L'indipendenza della capacità di adsorbimento di TCE su carbone attivo dalla superficie specifica è confermato anche da Karanfil e Dastgheib (2004), Moreno-Castilla (2004) e Quinlivan *et al.* (2005).

Anche per l'adsorbimento di tricloroetilene, tetracloroetilene, cloroformio e diclorometano su crusca di riso si nota un'indipendenza dall'area superficiale: a fronte di una superficie specifica minore, la crusca di riso presenta una capacità di adsorbimento maggiore dei carboni attivi (Adachi *et al.*, 2001).

Bansode *et al.* (2003), studiando l'adsorbimento congiunto di cloroformio, 1,1-dicloroetano, 1,1,1-tricloroetano, tetracloruro di carbonio e bromo-diclorometano su carboni attivi derivati da gusci di mandorla e noce, osservano che l'attivazione con acido fosforico determina una superficie specifica maggiore rispetto all'attivazione con vapore o anidride carbonica ma una capacità di adsorbimento minore, espressa come somma delle quantità adsorbite delle diverse molecole.

Bembnowska *et al.* (2003) affermano che l'adsorbimento di tetracloroetilene (PCE) è maggiore sul carbone che presenta la maggiore superficie specifica ma che è quello anche con la maggior percentuale di micropori.

Secondo Randtke e Snoeyink (1983), la capacità di adsorbimento di un carbone attivo non è funzione del diametro medio delle particelle, mentre la velocità di adsorbimento risulta essere più lenta al crescere di quest'ultimo.

Caratteristiche chimiche del solido

Cornelissen e Ten Hulscher (1996) affermano che le forze spingenti alla base del fenomeno sono di due tipologie differenti: una cosiddetta entalpia-dipendenti, legate all'affinità tra fasi solido-soluto o solvente-soluto, tra cui forze di Van der Waals (per soluti idrofobici), legami idrogeno e interazioni dipolo-dipolo (per soluti più polari); e una indicata come entropia-dipendenti, legate alla variazione del grado di disordine del sistema acqua/solido.

La carica superficiale del solido può essere legata sia all'adsorbimento di ioni in soluzione, sia alla dissociazione di gruppi funzionali superficiali, a sua volta influenzata dalle caratteristiche

della soluzione quali pH e forza ionica. In particolare una carica negativa può risultare dalla dissociazione di gruppi acidi contenenti ossigeno, quali i carbossili e i fenolici mentre una carica positiva può risultare dalla dissociazione di gruppi basici quali i pirronici o quelli contenenti azoto (tra cui i pirrolici) o dalla presenza di regioni sul layer grafítico con alta densità elettronica. (Moreno-Castilla, 2004) (Coughlin e Ezra, 1968) (Lei *et al.*, 2002).

Un aumento del contenuto di ossigeno superficiale determina una diminuzione dell'idrofobicità del carbone e quindi della capacità di adsorbimento di molecole apolari o scarsamente polari, quali il tricloroetilene (Lei *et al.*, 2002); inoltre le molecole di acqua possono più facilmente legarsi al carbone grazie alla realizzazione di legami idrogeno, con il risultato di ridurre la possibilità di accesso alle molecole di soluto alla parte idrofobica del carbone (Moreno-Castilla, 2004) (Coughlin e Ezra, 1968) (Karanfil e Dastgheib, 2004) (Lei *et al.* 2002). Come ulteriore conferma, Lei *et al.*, (2002) analizzano l'adsorbimento di tricloroetilene da matrice rappresentata da cicloesano, composto non polare, su carboni attivi ossidati: essi notano una capacità di adsorbimento maggiore rispetto al caso di matrice acquosa proprio per un effetto negativo legato all'adsorbimento di acqua sulla superficie del carbone.

In linea con le indicazioni precedenti, anche Quinlivan *et al.*, (2005) affermano che l'adsorbimento di tricloroetilene peggiora su carboni meno idrofobici, proprio per un meccanismo di competizione con le molecole di acqua.

Secondo Karanfil e Dastgheib (2004) e Lei *et al.* (2002) un trattamento termico in corrente di idrogeno è in grado di rimuovere i gruppi funzionali acidi, aumentando l'idrofobicità del carbone. Viceversa un trattamento ossidativo con acido nitrico ne esalta il carattere idrofilico aumentando la polarità della superficie e contemporaneamente ne diminuisce la micro-porosità. Infine un trattamento con ammoniaca aumenta la presenza di gruppi funzionali a carattere basico. Nello studio dell'adsorbimento di tricloroetilene, essi osservano, in definitiva, che la capacità di adsorbimento dipende principalmente dalla distribuzione dei pori in particolare nel range 5-8 angstrom e in secondo luogo dall'idrofobicità ovvero dalla scarsa presenza di gruppi superficiali in grado di polarizzare la superficie.

Bansode *et al.* (2003) notano che un carbone attivato con acido, pur avendo una maggior superficie specifica rispetto ad uno attivato con anidride carbonica, è dotato di una maggior carica superficiale che ostacola l'adsorbimento di composti organici volatili.

Caratteristiche del soluto

Bembnowska *et al.* (2003), analizzando le capacità di adsorbimento di diversi composti alifatici tra cui tetracloroetilene, notano una monotona dipendenza tra l'aumento della capacità di adsorbimento e l'aumento di temperatura di ebollizione, peso molecolare e dimensioni caratteristiche della molecola, mentre non vi è una precisa correlazione con le loro solubilità

Per i composti organici, le capacità adsorbenti dipendono dalla solubilità in acqua, che decresce al crescere del peso molecolare della sostanza da adsorbire. Ad esempio l'aggiunta ad un molecola di un gruppo idrofobico metilenico $-CH_2-$ ne determina un aumento delle dimensioni e contemporaneamente una diminuzione della solubilità; fin tanto che queste sono compatibili con quelle dei pori si ha un conseguente aumento della quantità adsorbibile (AWWA,1999).

Moreno-Castilla (2004) riferisce di un aumento della tendenza all'adsorbimento per composti alifatici al crescere della lunghezza della molecola, per un aumento di idrofobicità. A sua volta l'idrofobicità è direttamente legata alla diminuzione della solubilità (Karanfil e Dastgheib, 2004)

Lei *et al.* (2002) affermano che la molecola di tricloroetilene, essendo planare, può avere accesso a pori di dimensioni minori rispetto a quella simil-tetraedrica del MTBE, pur avendo dimensioni molecolari simili.

Effetto dei trattamenti superficiali sulle caratteristiche fisiche e chimiche

In letteratura sono presenti numerosi lavori in cui sono effettuati dei trattamenti superficiali su carboni attivi volti a modificarne le caratteristiche fisiche e chimiche e quindi le prestazioni in termini di capacità di adsorbimento (Karanfil e Dastgheib, 2004; Li *et al.* 2002; Quinlivan *et al.* 2005; Nevskaia *et al.*, 1998; Wang *et al.*, 2006; Nadeem *et al.*, 2006; Moreno-Castilla *et al.*, 1997; Wang *et al.*, 1997; Ania *et al.*, 2002; Wibowo *et al.*, 2006; Cañizares *et al.*, 2005; Shim *et al.*, 2001; Pal *et al.*, 2006; Ucer *et al.*, 2005).

In genere, si possono distinguere due tipologie di trattamenti, ad alte e a basse temperature. I primi, condotti per mezzo di correnti gassose o vapori ad alte temperature, sono tesi per lo più alla modifica dei gruppi funzionali contenenti ossigeno. I trattamenti a basse temperature, invece, sono quelli condotti con soluzioni acquose a temperature inferiori al punto di ebollizione e nel presente paragrafo ci limiteremo ad analizzare esclusivamente la letteratura che si riferisce a questi ultimi, i quali hanno il vantaggio di essere dei trattamenti economici e di facile applicazione. Essi

modificano in maniera significativa alcune delle principali caratteristiche del materiale come porosità, superficie specifica, quantità di ceneri presenti e contenuto e tipologia di gruppi funzionali. Nel presente lavoro sono presi in considerazione i soli trattamenti a bassa temperatura; di seguito si descrivono gli effetti sulle caratteristiche sulle proprietà dei carboni:

HNO₃: Secondo Moreno-Castilla *et al.* (1998) ed Ania *et al.* (2002) questo tipo di impregnazione determina principalmente un aumento del quantitativo di ossigeno sulla superficie del carbone attivo; inoltre, esso diminuisce la superficie del carbone ed in particolare il volume dei micropori; in più si ha una riduzione delle ceneri di circa il 50%.

Secondo Moreno-Castilla *et al.* (1998), il trattamento può essere effettuato mettendo a contatto il carbone con una soluzione di HNO₃ in rapporto 1g/10ml, che successivamente viene lavato e messo in forno a 110°C.

La tecnica seguita da Ania *et al.* (2002) comprende la miscelazione del carbone con differenti concentrazioni di acido in rapporto 1g/10ml ed il tutto viene riscaldato fino ad essiccamento. Il carbone viene poi lavato con acqua distillata.

Wibowo *et al.* (2006) trattano il carbone con una soluzione 12 M di acido nitrico per 6 h. Successivamente, il carbone ottenuto viene lavato con acqua distillata ed asciugato in forno a 110°C per 24 h. Contrariamente ai risultati degli altri autori, la S_{BET} aumenta, così come il volume dei micropori ed i gruppi a carattere acido, tra cui i carbossilici.

Secondo Wang *et al.* (2006), il carbone trattato può essere preparato mettendo a contatto il CA originario con una soluzione 2 N di HNO₃ per circa 24 h a temperatura ambiente, lavando successivamente il campione con acqua distillata ed asciugandolo in aria tutta una notte alla temperatura di 103-105°C. Questo trattamento aumenta di poco la S_{BET}, mentre il volume dei micropori resta praticamente invariato. Aumentano di molto i gruppi a carattere acido, come i carbossilici ed i lattoni.

Shim *et al.* (2001) propongono di trattare i carboni con una soluzione 1 M di acido nitrico alla temperatura di ebollizione per 2 h. Il campione ottenuto è lavato ed asciugato per 12 ore a 50°C. Tale trattamento diminuisce di molto la superficie specifica ed il volume dei micropori; aumenta invece l'acidità del carbone, in quanto il contenuto di gruppi fenolici, carbossilici e lattonici cresce; in particolare la presenza dei gruppi carbossilici aumenta di quasi un ordine di grandezza.

HCl: Secondo Moreno-Castilla, (1997) tale trattamento non intacca l'estensione della superficie del CA, riduce di poco i micropori e del 40% il contenuto di ceneri. Una parte del Cl viene adsorbito sulla superficie (in percentuale dello 0.3%) ed il quantitativo di ossigeno sulla superficie non varia.

La preparazione consiste nel portare 1 g di CA in 10 ml di HCl alla temperatura di 333 K per un'ora; il campione viene poi lavato e messo in forno a 110°C (Moreno-Castilla, 1997).

Una tecnica diversa prevede il lavaggio per agitazione dei carboni in una soluzione 2 N di HCl per una notte e successivamente il riscaldamento della sospensione fino ad ebollizione per 1 h. Il campione viene poi lavato con acqua ultrapura ed asciugato in forno a 130°C (Li *et al.*, 2002).

Lee *et al.* (2004) evidenziano come l'adsorbimento del Cl sulla superficie del carbone sia proporzionale alla concentrazione dell'impregnante e che tale trattamento non modifica sostanzialmente la quantità di ossigeno presente sul carbone.

Cañizares *et al.* (2005) utilizzano un metodo ancora diverso, noto come estrazione Soxhlet con acido cloridrico 2 N a 84 °C per 120 cicli (ciascun ciclo si completa in circa 20 min). Dopo ciò, il campione viene lavato con acqua deionizzata finché il pH=5 ed infine viene asciugato in un forno a 110°C per 24 h. Tale trattamento acido riduce leggermente la superficie del carbone, diminuisce la micro-porosità ed aumenta il rapporto O/C.

Secondo Wang *et al.* (2006), il carbone trattato può essere preparato mettendo a contatto il CA originario con una soluzione 2 N di HCl per circa 24 h a temperatura ambiente, lavando successivamente il campione con acqua distillata ed asciugandolo in aria tutta una notte alla temperatura di 103-105°C. L'effetto di questo trattamento è di aumentare la S_{BET} ed il volume dei micropori. Aumentano di poco i gruppi a carattere acido.

Nadeem *et al.* (2006) propongono di immergere 5 g di carbone in 100 ml di soluzione acida 1 N, lavarli con acqua deionizzata ed asciugarli in forno per una notte a 110°C. La superficie specifica aumenta con tale trattamento.

HF: Secondo Moreno-Castilla (1997) tale trattamento riduce il quantitativo di ceneri del 40%, determina un aumento minimo della presenza di ossigeno sulla superficie, ma non intacca né il volume dei micropori né l'estensione della superficie del CA. La preparazione consiste nel portare 1 g di CA in 10 ml di HF alla temperatura di 333 K per un'ora; il campione così ottenuto viene infine lavato e messo in forno a 110°C

Wang *et al.* (1997) preparano il carbone trattandolo con una soluzione 2 N di acido per circa 24 h; lavandolo poi con acqua distillata ed asciugandolo in aria a 103-105°C per una notte. Tale trattamento riduce il contenuto di ceneri (le sostanze inorganiche che vengono attaccate dall'HF sono principalmente alluminio, silicio, ferro, tallio e potassio), aumentando invece la S_{BET} ed il volume dei micropori.

HCl-HF: il trattamento consiste in una prima impregnazione con HCl e di una seconda con HF, come visto sopra. I vantaggi più evidenti possono essere quello di un adsorbimento del Cl e di un parallelo aumento dell'ossigeno sulla superficie del CA. (Moreno-Castilla, 1997).

Acido citrico: in questo trattamento si cerca di ricoprire la superficie del CA con l'acido citrico, il quale, avendo molti gruppi carbossilici, modifica considerevolmente le caratteristiche del materiale. Il trattamento consiste nel mettere 4 g di CA in 25 ml di soluzione 1 M di acido citrico e mescolare il tutto per 30 minuti a 50°C (Chen *et al.*, 2003). Fisicamente si ha una considerevole riduzione dei pori, che contrasta l'accesso degli ioni, ed una migliore omogeneità della superficie. Chimicamente, invece, si ha un significativo miglioramento del comportamento idrofilo del CA, che facilita l'accesso della soluzione all'interno del carbone, ed un aumento dei gruppi carbossilici, i quali fungono da siti di adsorbimento per molti metalli affini.

NaOH: questo trattamento serve per ottenere carboni con caratteristiche basiche.

La tecnica di impregnazione seguita da Lillo-Rodenas *et al.* (2000) consiste nel miscelare tramite agitazione il carbone con una soluzione contenente 2 g di NaOH per 10 ml di H₂O ad una temperatura di 60°C per 2h. Il campione viene poi asciugato a 110°C. Tale trattamento aumenta la S_{BET} ed il volume dei micropori.

La tecnica proposta da Shim *et al.* (2001) prevede l'aggiunta di una soluzione 1 M di NaOH al carbone alla sua temperatura di ebollizione per 2 h. Successivamente, il carbone ossidato viene lavato e messo ad asciugare per tutta la notte ad una temperatura di 50°C. La superficie specifica ed il volume dei micropori diminuiscono; decresce la quantità di gruppi carbossilici e fenolici, mentre aumentano i lattoni.

Afkhami *et al.* (2007) immergono il carbone in una soluzione 4 M di NaOH per un'ora; in seguito, lavano il campione con acqua tridistillata e deionizzata. Aumenta la S_{BET} e dunque si ha un significativo incremento della capacità di adsorbimento.

HCl-H₂F₂-HNO₃: Nevskaja *et al.* (1998) propongono che i campioni vengano preparati lavando inizialmente i carboni con HCl al 10% in un rapporto di 1 g in 10ml, agitando e riscaldando la soluzione a 348 K finché l'acido sia evaporato. Questa fase viene ripetuta due volte. I carboni vengono poi lavati con acqua bidistillata ed asciugati per qualche ora a 383 K. In seguito, si immergono questi carboni in una soluzione concentrata di H₂F₂ (1 g per 10 ml) e si segue la procedura usata per l'HCl per due volte prima di lavare con acqua bidistillata. L'ultimo trattamento consiste nel lavare i carboni fin qui ottenuti con una soluzione di HNO₃ al 10% in peso, agitando e riscaldando a 348 K; questa operazione viene ripetuta per tre volte. Poi si lavano i campioni con acqua bidistillata e si mettono in forno a 383 K ad asciugare. La S_{BET} aumenta dopo i vari trattamenti, tranne dopo l'impregnazione con HNO₃, così come il volume dei micropori.

HCl-H₂O₂: Li *et al.* (2002) immergono il carbone in una soluzione 2 N di HCl ed agitano per una notte; poi riscaldano alla temperatura di ebollizione per un'ora. Lavano il campione con acqua ultra-pura ed asciugano in forno a 130°C. Successivamente, si mettono a contatto 5 g di carbone ottenuto con 200 ml di una soluzione al 30% di H₂O₂ per 16 ore a temperatura ambiente. Il carbone asciugato a 130°C dopo l'ossidazione subisce un trattamento termico con idrogeno. La superficie specifica ed il volume dei micropori subiscono un incremento. Aumenta anche il contenuto superficiale di carbonio. Oltre il trattamento termico con idrogeno, gli autori riferiscono anche di un trattamento con ammoniaca, che però riduce la S_{BET} ed il volume dei micropori; aumenta tuttavia la percentuale di carbonio. Allo stesso risultato giungono Quinlivan *et al.* (2005), che seguono proprio la procedura descritta da Li *et al.* (2002).

HNO₃-NaOH-NaCl: Liu *et al.* (2006) lavano il carbone con acqua deionizzata e lo asciugano in forno a 120°C per 24 h. Successivamente, aggiungono 10 grammi di tale carbone a 50 ml di soluzione di acido nitrico 7 M, lo miscelano lentamente a 90°C per 12 h, poi lo asciugano a 105°C per altre 24 h. Infine, il carbone così ottenuto viene aggiunto ad una miscela di NaOH 1 M e di NaCl 1 M con un rapporto di 20ml/g di carbone; il tutto viene agitato per 48 h a 30°C ed infine fatto asciugare a 105°C per ulteriori 24 h. Tale trattamento riduce la percentuale di carbonio superficiale, aumenta i gruppi contenenti ossigeno; in particolare, il trattamento con acido nitrico fa diminuire la superficie specifica

a causa del collasso dei micropori, mentre l'ulteriore trattamento non modifica sostanzialmente la S_{BET} .

Acido acetico-NH₃: la tecnica usata da Pal *et al.* (2006) prevede inizialmente il lavaggio del carbone con acqua deionizzata per rimuovere le polveri fini; dopo essere stato fatto asciugare in forno a 383 K per 24 h, il campione viene immerso in un soluzione 0.5 M di acido acetico con un rapporto di 5g/20cm³. In sostanza, 50 g di carbone lavato sono miscelati con 97.15 cm³ di acqua e 2.85 cm³ di acido acetico glaciale in un agitatore rotante a 37 rpm e 363 K. La fase di miscelazione dura 60 minuti, poi il liquore dell'acido viene aspirato. Il carbone così ottenuto è in seguito aggiunto a 100 ml di acqua deionizzata a 363 K per 30 minuti per rimuovere l'acido residuo. Tale operazione viene ripetuta finché il pH raggiunge il valore di 6.5. Il materiale viene asciugato a 383 K per 24 h. Successivamente, 50 g di questo carbone sono agitati in una soluzione acquosa al 30% di ammoniaca per diversi intervalli di tempo. Il campione viene poi introdotto in una fornace a 473 K in modo da far evaporare l'NH₃. La temperatura finale viene mantenuta a 573 K per 4 h. Il contenuto di C aumenta molto dopo il primo trattamento, mentre si riduce leggermente rispetto al valore iniziale dopo il trattamento con ammoniaca. Aumentano molto anche la S_{BET} ed il volume dei mesopori.

H₂SO₄: Secondo Nadeem *et al.* (2006) la tecnica da seguire consiste nell'immergere 5 g di carbone in 100 ml di soluzione acida 1 N, lavarli con acqua deionizzata ed asciugarli in forno per una notte a 110°C. La superficie specifica aumenta con tale trattamento.

Afkhami *et al.* (2006) immergono il carbone opportunamente lavato in una soluzione 4 M di acido; il campione viene poi lavato con acqua distillata tre volte e deionizzata.

H₃PO₄: Nadeem *et al.* (2006) propongono di immergere 5 g di carbone in 100 ml di soluzione acida 1 N, lavarli con acqua deionizzata ed asciugarli in forno per una notte a 110°C. La superficie specifica aumenta con tale trattamento, mentre diminuisce il pH a causa di un'acidificazione del carbone.

HCl-Acido tannico: Ucer *et al.* (2005) preparano il carbone modificato miscelando 20-25 g di carbone originario in una soluzione 5 M di HCl per alcune ore e poi lavando il campione con acqua deionizzata. Il carbone attivo trattato è asciugato in forno a 105°C.

Successivamente, una quantità nota di carbone attivo asciugato viene aggiunta in 50 ml di soluzione 5 M di acido tannico ed agitata continuamente per 1 h ad un valore del pH=4.

HCl-NaOH: Akolekar *et al.* (1999) effettuano un trattamento acido/base sul carbone: immergono 4 g di carbone in 200 cm³ di soluzione 4 M HCl/NaOH e riscaldano a 473 K per 5 h; dopo il trattamento, il carbone viene filtrato ed asciugato in un forno a 373 K per 16 h. La superficie specifica diminuisce, così come il volume dei micropori.

KMnO₄: Okoniewska *et al.* (2006) immerge il carbone in una soluzione di KMnO₄ con concentrazione 64 g/l. La dimensione dei micropori dopo il trattamento diminuisce di circa il 3%; diminuisce anche la superficie specifica.

HNO₃-Cloruri ferrico e ferroso: Chen *et al.* (2007) propongono di immergere 2 g di carbone in 100 ml di acido nitrico al 70% per 1 h a temperatura ambiente. Il tutto viene lavato con acqua distillata per rimuovere i residui di acido prima di un ulteriore trattamento con 1 litro di soluzione 10⁻² M di ferro preparata da cloruri ferrico e ferroso. Il carbone viene poi filtrato, lavato ed asciugato a 105°C. Aumentano i gruppi superficiali contenenti ossigeno.

HNO₃-H₂SO₄-Cloruri ferrico e ferroso: ulteriore tecnica proposta da Chen *et al.* (2007) è l'immersione di 2 g di carbone in 100 ml di miscela di acido nitrico e solforico (50 ml di ciascun acido concentrato) per 1 h a temperatura ambiente. Il tutto viene lavato con acqua distillata per rimuovere i residui di acido prima di un ulteriore trattamento con 1 litro di soluzione 10⁻² M di ferro preparata da cloruri ferrico e ferroso. Il carbone viene poi filtrato, lavato ed asciugato a 105°C.

Fe(NO₃)₃*9H₂O-NaOH: Chen *et al.* (2007) propongono anche una tecnica di impregnazione per precipitazione: 2 g di carbone sono aggiunti a 8 ml di una soluzione 2 M di Fe(NO₃)₃*9H₂O e 0.1 ml di idrossido di sodio 10 M sono aggiunti per aumentare il pH fino a 4-5 e creare un precipitato di ferro. La miscela è riscaldata per una notte a 105°C. Il carbone viene separato meccanicamente dal precipitato di ferro, poi lavato con acqua deionizzata e distillata.

Fe(NO₃)₃*9H₂O: sempre Chen *et al.* (2007) studiano un trattamento mediante evaporazione del sale di ferro: 2 g di carbone sono aggiunti a 200 ml di soluzione con 2 g di

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Il tutto viene riscaldato a 100°C fino all'essiccamento, raffreddato a temperatura ambiente, lavato con acqua distillata ed asciugato.

Cloruro ferrico-NaOH: Mondal *et al.* (2006) preparano 100 g di carbone lavandoli con acqua ed asciugandoli a 110°C circa per 24 h. Poi, 20 g di carbone asciugato è miscelato con 200 ml di una soluzione di cloruro ferrico contenente 2.5% di Fe^{3+} ed il pH viene aggiustato a circa 12 con l'aggiunta di una soluzione di idrossido di sodio. L'impregnazione viene condotta a 70°C su un bagno d'acqua fino alla completa evaporazione dell'acqua ed il campione viene poi asciugato a 120°C per 24 h. Il materiale ottenuto è ancora lavato con acqua per eliminare il ferro in eccesso.

Caratteristiche della matrice acquosa

Concentrazione

L'andamento delle isoterme di adsorbimento in presenza di un unico soluto risulta essere indipendente dalla sua concentrazione iniziale e i dati di equilibrio possono essere ricavati in combinazione con qualsiasi dosaggio di carbone (Randtke e Snoeyink, 1983). Nel caso di adsorbimento di miscele di sostanze possono innescarsi meccanismi competitivi sia di tipo termodinamico che di tipo cinetico. In particolare può accadere che i dati di equilibrio ricavati in modalità batch possono essere diversi dall'applicazione in colonna in quanto le specie adsorbite più debolmente possono essere continuamente sostituite da quelle adsorbite con legami più forti, secondo un meccanismo di tipo cromatografico (Randtke e Snoeyink, 1983).

Temperatura

Pur essendo riconosciuta la sua influenza sui fenomeni di adsorbimento, non sono presenti molti studi sull'effetto della temperatura sulla capacità di adsorbimento dei composti organici allo studio. Studiando l'adsorbimento dell'1,1,1-tricloroetano su suoli organici, Chiou *et al.* (1979) affermano che sostanze la cui solubilità in acqua diminuisce con l'aumento della temperatura vedono contemporaneamente migliorare le capacità di adsorbimento.

Analizzando l'adsorbimento di cloroformio, cloruro di metilene e tetracloruro di carbonio su carboni attivi, invece, Chiang *et al.* (2001) riscontrano un andamento monotono decrescente della capacità di adsorbimento con la temperatura, in linea con le indicazioni teoriche.

Secondo Cornelissen e Ten Hulscher (1996) l'aumento della temperatura fa diminuire le capacità di adsorbimento dei composti organici su suoli e sedimenti, con un effetto più evidente quanto più forti sono le interazioni soluto-solido. Contemporaneamente, però, essi notano un aumento della cinetica di adsorbimento legata ad una maggior velocità del meccanismo controllante, generalmente rappresentato dalla diffusione interna.

Moreno-Castilla (2004) afferma che, pur ritenendo valide le considerazioni teoriche che indicano nell'adsorbimento un processo esotermico, esistono composti tra cui il paracetamolo che si adsorbono meglio all'aumentare della temperatura, "probabilmente per una modifica della forma della molecola conseguente all'alta temperatura".

Adachi *et al.*(2001), infine, riportano una sostanziale indipendenza dalla temperatura nel range 4-20 dell'adsorbimento di diclorometano su crusca di riso. Vale la pena osservare, però, che in questo caso i dati forniti sono relativi a singoli campioni e quindi non nella forma di isoterme di adsorbimento

pH e Forza Ionica

Il pH della soluzione influenza la carica superficiale del carbone alterando la densità elettronica del layer grafittico, di conseguenza ne modifica la polarità e quindi le proprietà adsorbenti nei confronti di molecole idrofobiche (Moreno-Castilla, 2004). Il pH della soluzione, a sua volta, è influenzato dalle caratteristiche acido-base dei gruppi funzionali superficiali del carbone.

Bansode *et al.*, (2003) sostengono che generalmente un pH neutro della soluzione favorisce l'adsorbimento dei composti organici alifatici alogenati. Inoltre, essi affermano che il pH_{PZC} di un carbone dipende dal pH della soluzione e dal tipo di trattamento di attivazione ricevuto: l'ossidazione con acido ne determina un valore <7 , viceversa per il trattamento con vapor d'acqua e anidride carbonica.

Karanfil e Dastgheib (2004), pur riconoscendo la dipendenza del fenomeno dell'adsorbimento dalle caratteristiche chimiche del solvente quali pH e forza ionica, ritengono che nel caso della molecola di tricloroetilene, dotata di bassa polarità, i meccanismi di controllo del fenomeno sono rappresentati dalle interazioni elettrostatiche soluto-sorbente

Anche la forza ionica ha un effetto sull'entità delle interazioni elettrostatiche soluto-solido, in quanto produce una modifica delle cariche superficiali sul solido. In particolare l'adsorbimento di specie organiche elettrolitiche è sfavorito da un aumento della forza ionica, quando le interazioni soluto-solido sono di tipo attrattivo (Moreno-Castilla, 2004). Secondo Karickhoff *et al* (1979),

l'adsorbimento di specie neutre può subire un aumento al crescere della concentrazione di sale, probabilmente per un effetto legato all'aumento dei coefficienti di attività che determinano una diminuzione della solubilità di taluni composti e quindi una maggior tendenza ad essere adsorbiti.

Adachi *et al.*(2001) osservano un aumento dell'adsorbimento di diclorometano su crusca di riso all'aumentare del pH nel range 1-11

Presenza di sostanza organica naturale (NOM)

Kilduff *et al.*, (1998) analizzano dettagliatamente gli effetti della presenza di sostanza organica naturale, formata da sostanze umiche, acidi organici, proteine, carboidrati, ecc., sull'adsorbimento di tricloroetilene su carboni attivi. Essi notano una ridotta capacità di adsorbimento di tricloroetilene per carboni che precedentemente avevano adsorbito NOM. Tale evidenza è legata a due possibili fenomeni: una diretta competizione con le molecole di tricloroetilene verso gli stessi siti attivi e un meccanismo di bloccaggio dei pori del carbone in caso di grosse dimensioni delle molecole organiche. Kilduff e Karanfil (2002) confermano i precedenti risultati e notano una dipendenza tra la quantità di NOM che viene adsorbita su carbone attivo e le caratteristiche chimiche della soluzione in cui tale processo preliminare viene condotto. In particolare, un aumento della quantità di ossigeno disciolto e un aumento della forza ionica, in misura sensibilmente maggiore se realizzata con ioni bivalenti quali gli ioni calcio, determinano un aumento della quantità di NOM adsorbita e quindi una riduzione più marcata delle capacità di adsorbimento di tale carbone nei confronti del tricloroetilene. Quinlivan *et al.*, (2005) confermano una ridotta capacità di adsorbimento di tricloroetilene su carboni attivi per effetto di un "pre-adsorbimento" di sostanza organica naturale (NOM). Essi precisano che l'entità dell'effetto è funzione della concentrazione, della composizione chimica e della grandezza della molecola di sostanza organica.

Capitolo 4

INDAGINE SPERIMENTALE

In questo capitolo sono riportati i risultati di una serie di indagini volte a fornire una caratterizzazione completa dei materiali adsorbenti impiegati nel corso della sperimentazione. In seguito sono descritte le tecniche, gli apparati e le procedure sperimentali utilizzate durante l'intera attività sperimentale. Infine, sono indicate tutte le prove preliminari per la preparazione ed il set-up dell'intero apparato sperimentale.

IV.1 – CARATTERIZZAZIONE DEI MATERIALI

Nel corso della sperimentazione sono stati testati sei differenti carboni attivi granulari non impregnati disponibili in commercio e, per uno di essi, sono stati effettuati tre diversi trattamenti superficiali mediante immersione del carbone in soluzioni acquose di tre diversi acidi inorganici (HNO_3 , HCl ed HF), ciascuna realizzata a due diverse concentrazioni della soluzione acida di trattamento. Vale la pena osservare che i trattamenti superficiali hanno come obiettivo principale quello di poter disporre di ulteriori sei differenti tipologie di solido adsorbente, e non quello di migliorarne le capacità di adsorbimento. In questo modo, infatti, si può disporre di un ampio set di tipologie di carboni, in modo da poter descrivere compiutamente l'intero range delle principali caratteristiche chimiche e fisiche di tali carboni.

La caratterizzazione di tali materiali è stata effettuata misurando i seguenti parametri:

1. Origine del carbone e metodo di attivazione;
2. Densità;
3. Distribuzione granulometrica;

4. Area superficiale;
5. Distribuzione dei pori;
6. Analisi elementare;
7. Analisi al microscopio elettronico;
8. Analisi del punto di carica zero (*point of zero charge*) del carbone, pH_{PZC} ;
9. Analisi di Boehm per la valutazione dei gruppi funzionali superficiali.

L'eterogeneità dei carboni attivi e le differenze nella loro struttura superficiale rendono necessario uno studio specifico per ognuno di essi.

Nel seguito sono illustrati i risultati di tale analisi separatamente per i carboni attivi commerciali e per quelli realizzati mediante trattamento superficiale.

IV.1.1 – Carboni attivi commerciali

I carboni attivi granulari commerciali utilizzati nel corso della sperimentazione sono rappresentati da (tra parentesi la sigla con la quale sono sinteticamente individuati):

- Aquacarb 207EA (AQ-207EA), prodotto dalla Sutcliffe Carbon;
- Filtrasorb 400 (F400), prodotto dalla Calgon Carbon;
- GCN 1240 (GCN), prodotto dalla Norit;
- Organorb-10 (OR-10);
- Organosorb-10AA (OR-10AA);
- Organorb-10CO (OR-10CO), questi ultimi prodotti dalla Desotec.

In tabella IV.1 si riassumono i dati ricavabili dalle schede tecniche dei carboni attivi analizzati.

Per alcuni di essi sono state effettuate verifiche volte a confermare tali valutazioni, insieme alla misura sperimentale di ulteriori parametri caratteristici, presentate nel seguito.

<i>Caratteristiche</i>	<i>AQ-207EA</i>	<i>F400</i>	<i>GCN</i>	<i>OR-10</i>	<i>OR-10AA</i>	<i>OR-10CO</i>
Origine	Carbone bituminoso	Carbone bituminoso	Gusci di cocco	Carbone bituminoso	Carbone bituminoso	Gusci di cocco
Metodo di attivazione	H ₂ O vapore	H ₂ O vapore	H ₂ O vapore	H ₂ O vapore	H ₂ O vapore	H ₂ O vapore
Superficie specifica, BET m ² /g	950 – 1050	1100	1150	983	1164	1155
Dimensioni, mm <0.425 >1.70	Max 5%	Max 5%	Max 5%	Max 5%	Max 5%	Max 5%
Densità delle particelle, g/dm ³	480 – 520	425	510	437	415	498
Durezza, %	93 – 96	n.d.	99	97.73	98.2	97.61
Iodine number, mg/g	900 – 1050	1050	1000	1053	1145	1278
Metilene blue number, mg/g	180 – 230	260	n.d.	262	332	233
Solubilità in acqua, %	< 1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Umidità (% w/w)	5	2	5	1.60	0.78	1.93
pH _{PZC}	7 – 8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Tabella IV.1 – Caratteristiche dei carboni attivi ricavabili dalle schede tecniche

Distribuzione granulometrica

La misura è effettuata mediante setacciatura. A partire da una massa nota di carbone attivo, si pesa la frazione di solido presente in ogni intervallo di setacciatura.

In base alle indicazioni ottenute dalle schede tecniche, la setacciatura è stata effettuata nel range di dimensioni indicato come maggiormente probabile. In tabella IV.2 si riportano i risultati dell'analisi granulometrica così effettuata:

Materiale	0.63-0.8 mm	0.8-1.00 mm	1-1.18 mm	1.18-1.40 mm	1.40-1.70 mm	>1.70 mm
<i>AQ-207EA</i>	10%	13%	30%	35%	10%	2%
<i>F400</i>	13%	15%	25%	28%	22%	2%
<i>GCN</i>	10%	16%	29%	32%	12%	1%
Materiale	<0.60 mm	0.6-0.85 mm	0.85-1.18 mm	1.18-1.40 mm	1.40-1.70 mm	>1.70 mm
<i>OR-10</i>	1.34%	8.05%	21.47%	33.39%	34.54%	1.14%
<i>OR-10AA</i>	1.64%	6.60%	18.11%	27.52%	42.23%	3.99%
<i>OR-10CO</i>	0.13 %	0.45%	7.33%	42.21%	44.88%	4.54%

Tabella IV.2 – Distribuzione granulometrica dei carboni attivi studiati. Le misure in mm sono riferite alla dimensione della rete del setaccio

Analisi BET per la caratterizzazione superficiale

Il metodo BET, basato sull'adsorbimento di N₂, permette di stimare in modo particolarmente accurato le aree superficiali dei materiali porosi. I risultati, ottenuti mediante SORPTOMATIC Carlo Erba 1900, realizzati presso l'Istituto Ricerche sulla combustione del C.N.R. di Napoli, hanno fornito i seguenti valori (tabella IV.3):

MATERIALE	S_{BET} (m²/g)
<i>AQ-207EA</i>	849.446
<i>F400</i>	900
<i>GCN</i>	1010
<i>OR-10</i>	718.53
<i>OR-10AA</i>	752.58
<i>OR-10CO</i>	929.78

Tabella IV.3 – Risultati delle analisi B.E.T. sui carboni commerciali

Questi risultati appaiono in linea con le indicazioni fornite dalle schede tecniche dei materiali.

Analisi elementare

Le misure dei costituenti elementari (carbonio, idrogeno e azoto) sono state effettuate mediante l’impiego di un analizzatore elementare per macroanalisi modello LECO CHN2000. Al fine di disporre di un campione significativo di materiale da analizzare, il carbone attivo viene omogeneizzato e finemente triturato; le analisi vengono ripetute tre volte e se ne riportano i valori medi. Per quanto riguarda il contenuto di cenere, invece, si valuta il residuo fisso dalla combustione del carbone. I risultati dell’analisi elementare sono riportati in tabella IV.4:

<i>Elementi</i>	AQ-207EA	F400	GCN	OR-10	OR-10AA	OR-10CO
%C	85.00	88.09	90.36	82.73	85.57	92.01
%H	0.5510	0.0176	0.4350	0.3375	0.2927	0.4712
%N	1.000	0.1951	0.0782	0.3495	0.2466	0.0989
Ceneri %	8.79	6.18	1.80	10.49	9.51	1.81

Tabella IV.4 – Risultati dell’analisi elementare

Analisi SEM

La scansione al microscopio elettronico è stata effettuata con l’Environmental Scanning Electron Microscope Philips xl 30 dotato di sistema di microanalisi, il quale ci fornisce, prima di tutto, un analisi elementare della superficie, grazie alla quale possiamo avere una indicazione qualitativa di tutte le sostanze presenti sul carbone attivo. In tabella IV.5 si riportano i risultati di tali analisi:

<i>Elementi</i>	AQ-207EA	F400	GCN	OR-10	OR-10AA	OR-10CO
C	82.05	84.06	89.276	85.44	82.95	89.04
O	10	6.425	5.91	6.7567	7.82	6.735
Al	1.18	1.8995	0.138	0.7867	1.23	0
Si	3.37	2.368	0.588	2.333	3.02	0.73
S	1.74	1.951	0.82	3.29	1.213	0.91
Ca	0.49	0.291	0.108	0.3267	1.713	0.675
Fe	0.83	0.916	0.306	0.4433	1.37	0.485
Na	0	0.325	0.257	0.213	0	0
Mg	0	0.364	0.215	0.25	0	0.31
P	0	1.047	1.212	0	0	0
Cl	0.04	0.184	0.186	0.1267	0	0.24
K	0	0.17	0.98	0.037	0	0.89
Ti	0.3	0	0	0	0.107	0

Tabella IV.4 – Risultati dell'analisi al microscopio elettronico

Analisi del pH di carica zero (pH_{PZC})

La misura del pH_{PZC} del carbone può essere effettuata mediante due tecniche analitiche: la titolazione potenziometrica proposta da Berube e DeBruyn (1968) e la titolazione di massa (Noh e Schwartz, 1990). Le due tecniche analitiche sono entrambe affidabili e ben consolidate, ma tra le due si è preferito fare uso della metodologia di Noh e Schwartz perché più specifica per lo studio dei carboni e di più semplice esecuzione. Tale metodo prevede di misurare il pH di equilibrio di soluzioni acquose di volume e pH iniziali noti, in cui sono inserite diverse quantità di carbone attivo. Si sfrutta l'adsorbimento o il rilascio di H₃O⁺ da parte del carbone attivo valutandone, di fatto, l'isoterma di adsorbimento. Il metodo di analisi prevede di inserire quantità di carbone note (i valori suggeriti sono 0.05, 0.1, 0.5, 1, 3, 5 g) in 50 ml di soluzione a pH iniziale noto: al crescere della quantità di carbone attivo, il pH di equilibrio della soluzione tende progressivamente ad un valore asintotico che è, appunto, il pH_{PZC}. Viene riportato di seguito il solo caso esemplare del calcolo per il carbone attivo Aquacarb 207EA (Tabella IV.5) mentre per gli altri carboni si indica soltanto il valore del pH_{PZC}.

In Figura IV.1 si riporta, a titolo di esempio, l'andamento del valore del pH in funzione della massa di carbone attivo aggiunto (riportato in Tabella IV.5) in soluzione nel caso del carbone attivo Aquacarb 207EA. Le analisi sono state effettuate con due differenti valori del pH iniziale e hanno condotto allo stesso risultato finale.

Volume, ml	Massa carbone attivo, g	pH di equilibrio	
		pH° = 1.7	pH° = 5.5
50	0.05	1.86	7.3
50	0.1	1.87	7.4
50	0.5	3	7.53
50	1.5	5	7.69
50	3	7.5	8.0
50	5	7.8	8.0

Tabella IV.5 – Risultati della titolazione di massa su carbone attivo Aquacarb 207EA

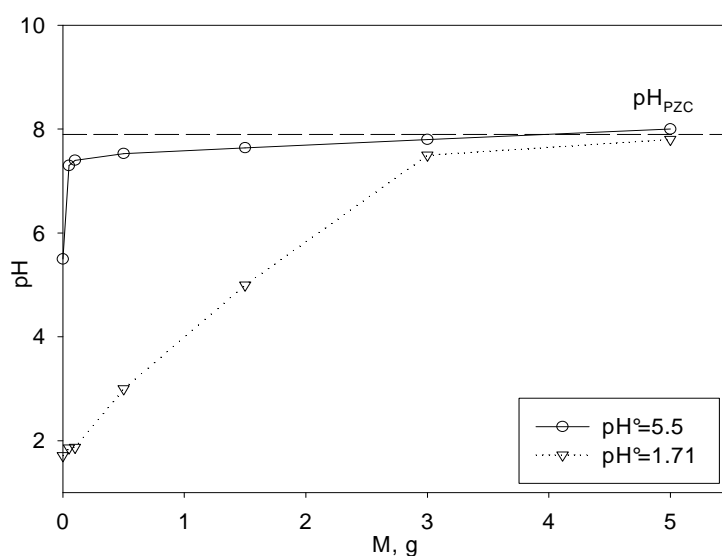


Figura IV.1 – Andamento del pH al variare della quantità di carbone attivo ottenuto nella prova di titolazione di massa (Noh e Schwartz, 1990) per il carbone attivo Aquacarb 207EA (dati in Tabella IV.5)

In tabella IV.7 sono riportati i valori dei pH_{PZC} dei carboni analizzati:

MATERIALE	pH_{PZC}
AQ-207EA	8.0
F400	8.5
GCN	8
OR-10	8.0
OR-10AA	9.0
OR-10CO	10.0

Tabella IV.7 – pH_{PZC} dei carboni commerciali

Questo risultato sperimentale mostra che tutti i carboni mostrano caratteristiche debolmente basiche, più evidenti per il carbone attivo OR-10CO.

Analisi di Boehm per la valutazione dei gruppi funzionali

Tale metodo è stato sviluppato dal chimico tedesco Boehm negli anni '60 al fine di valutare le proprietà chimiche superficiali dei solidi, con particolare riferimento ai carboni.

Le possibili strutture chimiche che possono essere presenti sulla superficie di un carbone attivo sono rappresentate principalmente da gruppi carbonilici, carbossilici, fenolici e lattonici.

Eccezion fatta per gli eterocicli, che sono ancora oggi di difficile rilevazione, il metodo di Boehm permette la quantificazione degli altri gruppi funzionali presenti sul carbone sfruttandone le diverse caratteristiche acido/base. In particolare, si tratta di un metodo di neutralizzazione dei gruppi funzionali. Nel caso dei gruppi a carattere acido, si usano composti a differente carattere basico, in grado di neutralizzare solo alcuni di tali gruppi, mentre per i gruppi basici, che sono solo pironici, è possibile usare un acido forte per completare la neutralizzazione.

Il metodo di Boehm prevede l'utilizzo dei seguenti composti:

Idrossido di sodio: può neutralizzare sia i gruppi carbossilici, sia i lattonici che i fenolici;

Carbonato di sodio: per la determinazione dei soli gruppi carbossilici e lattonici;

Bicarbonato di sodio: considerato il modo migliore per determinare il tenore di gruppi carbossilici;

Acido cloridrico: per la neutralizzazione dei gruppi funzionali a carattere basico.

La procedura sperimentale prevede la preparazione di soluzioni a titolo noto dei composti suddetti e l'aggiunta di quantità note di carbone attivo. Dopo un tempo sufficiente al raggiungimento delle condizioni di equilibrio le soluzioni sono filtrate e titolate per valutare la concentrazione finale dei composti usati per la neutralizzazione.

In particolare, la procedura sperimentale seguita per la valutazione del metodo di Boehm è quella riportata in Badosz *et al.* (1992). Sono preparate le seguenti soluzioni:

1 g di carbone attivo in 50 ml soluzione 0.05 N HCl;

1 g di carbone attivo in 50 ml soluzione 0.05 N NaOH;

1 g di carbone attivo in 50 ml soluzione 0.05 N Na₂CO₃;

1 g di carbone attivo in 50 ml soluzione 0.05 N NaHCO₃;

Per la titolazione dell'acido cloridrico e dell'idrossido di sodio residui in soluzione è possibile utilizzare il metodo di titolazione diretta acido forte/base forte. Per le altre due titolazioni, a causa dell'instaurarsi degli equilibri carbonato/bicarbonato/acido carbonico viene consigliato un

metodo di retro-titolazione: alla soluzione filtrata viene aggiunta una quantità nota di acido cloridrico 0.05 M, e si riscalda per consentire l'eliminazione dei carbonati presenti tramite bollitura della CO₂. Si misura l'acidità residua della soluzione mediante titolazione acido forte/ base forte. Questa è un indice della quantità di idrossido neutralizzato, ossia dei gruppi H₃O⁺ ceduti dal carbone.

I risultati del metodo di titolazione di Boehm sono riportati in tabella IV.8:

	<i>NaOH</i> <i>mmoli/g reagite</i>	<i>Na₂CO₃</i> <i>mmoli/g reagite</i>	<i>NaHCO₃</i> <i>mmoli/g reagite</i>	<i>HCl</i> <i>mmoli/g reagite</i>
AQ-207EA	2.837	1.708	0.379	8.784
F400	0.234	0.130	≈ 0	0.570
GCN	0.139	≈ 0	≈ 0	2.05
OR-10	3.919	0.25	0.25	6.45
OR-10AA	1.376	1.186	≈ 0	8.24
OR-10CO	0.876	≈ 0	≈ 0	8.531

Tabella IV.8 – Risultati del metodo di titolazione di Boehm per la valutazione dei gruppi funzionali superficiali sui carboni attivi in esame

L'analisi dei gruppi funzionali superficiali mostra che i carboni attivi presentano un eccesso di gruppi basici, in accordo con il valore riscontrato per il pH_{PZC}. I materiali sembrano presentare un basso numero di gruppi funzionali carbossilici, mentre sembra essere più elevato il numero di gruppi funzionali a minor carattere acido quali i fenolici e, in misura minore, i lattonici.

IV.1.2 – Carboni attivi ottenuti da trattamenti superficiali

I carboni attivi ottenuti da trattamenti superficiali sono stati preparati tutti a partire dal carbone Aquacarb 207EA. I trattamenti effettuati sono stati eseguiti utilizzando soluzioni di HNO₃, HF ed HCl, tutte realizzate a due diversi valori della concentrazione (0.01 M ed 1 M). In questa maniera sono stati ottenuti i seguenti carboni, indicati nel seguito mediante opportune sigle di abbreviazione riportate in tabella:

Acido trattante	Concentrazione della soluzione di trattamento	
	0.01 M	1 M
HNO ₃	HN-0.01	HN-1
HF	HF-0.01	HF-1
HCl	HC-0.01	HC-1

Tabella IV.9 – Sigle di abbreviazione dei carboni ottenuti con i trattamenti

La procedura sperimentale seguita per il trattamento del carbone attivo con i differenti acidi consiste nel mettere a contatto 25 g di carbone attivo con 250 ml di soluzione acquosa dell'acido, ciascuno alle due diverse concentrazioni indicate in precedenza, per un tempo pari a 24 ore e alla temperatura di 55 °C. Il carbone così trattato è poi lavato con acqua bidistillata ed asciugato in forno a 120°C prima di essere utilizzato per le prove di adsorbimento.

Nelle seguenti tabelle sono riportati i valori assunti da alcuni parametri caratteristici dei carboni in seguito al trattamento cui sono stati sottoposti.

Superficie specifica B.E.T.

In tabella IV.10 sono riportati i valori delle superfici B.E.T. riscontrate per i carboni in esame, insieme a quello relativo al carbone non trattato (Aquacarb 207EA):

MATERIALE	S _{BET} (m ² /g)
AQ 207EA	850
HN-0.01	700
HN-1	404
HF-0.01	613
HF-1	749
HC-0.01	801
HC-1	816

Tabella IV.10 – Risultati delle analisi B.E.T. per i carboni ottenuti tramite trattamenti superficiali

Tutti i trattamenti tendono a ridurre le aree superficiali. In particolar modo, il trattamento con HN-1 riduce di circa il 50% il valore della superficie. La superficie specifica, inoltre, diminuisce all'aumentare della concentrazione di acido, contrariamente a ciò che accade per gli altri

due trattamenti, per i quali la superficie B.E.T. è maggiore, se pur in maniera poco significativa, per maggiori concentrazioni dell'impregnante. In tutti i casi è, però, evidente che il trattamento diminuisce la S_{BET} rispetto a quella del carbone non trattato.

Il trattamento con HF, invece, comporta una riduzione delle S_{BET} non direttamente collegabile alla concentrazione dei reagenti ma piuttosto alla rimozione delle ceneri ed alla riduzione del volume dei micropori presenti sul materiale. L'alta percentuale di cenere (circa il 10%) nel materiale di origine e la possibile eterogeneità dei campioni analizzati possono spiegare l'andamento non monotono della riduzione dell'area superficiale al crescere della concentrazione di HF nella soluzione di pre-trattamento.

Riduzioni trascurabili possono essere riscontrate per i trattamenti con HCl.

Analisi elementare

In tabella IV.11 sono riportati i contenuti di carbonio, idrogeno, azoto e cenere, le cui analisi sono state effettuate alla stessa maniera dei carboni commerciali:

<i>Elementi</i>	AQ-207EA	HN-001	HN-1	HF-001	HF-1	HC-001	HC-1
%C	85.00	84.82	76.95	84.31	87.61	85.46	86.49
%H	0.5510	0.2440	0.601	0.5374	0.3029	0.4084	0.1915
%N	1.000	0.3453	0.6696	0.3231	0.2951	0.4644	0.3475

Tabella IV.11 – Risultati dell'analisi elementare

Analisi SEM

I trattamenti effettuati con gli acidi utilizzati comportano una riduzione complessiva delle ceneri e questo effetto è maggiormente pronunciato per trattamenti spinti con HF.

L'utilizzo di HNO_3 e di HF comporta un aumento rilevante dell'ossigeno sulla superficie del carbone, mentre per un trattamento con HC-1 tale valore rimane pressoché stazionario.

I trattamenti con HCl ed HF comportano un adsorbimento sulla superficie del materiale, in maniera proporzionale alla concentrazione dei reagenti, rispettivamente di cloro e fluoro.

In tabella IV.12 è riportata la composizione superficiale dei carboni, espressa come percentuale in peso:

<i>Elementi</i>	AQ 207EA	HN-0.01	HN-1	HF-0.01	HF-1	HC-0.01	HC-1
C	82.05	87.18	80.82	86.74	87.31	85.36	83.29
O	10	8.46	11.82	9.62	8.45	9.24	7.80
Al	1.18	0.45	0.83	0.67	0.15	1.61	1.48
Si	3.37	1.72	3.22	1.58	1.56	2.42	4.19
S	1.74	1.72	1.77	1.24	1.11	0.82	1.18
Ca	0.49	0.09	0.19	0	0.02	0.09	0
Fe	0.83	0.26	1.13	0	0.01	0	0.50
Na	0	0	0	0	0	0.11	0
Mg	0	0	0	0	0	0.16	0
Cl	0.04	0	0	0	0	0.19	1.47
K	0	0	0	0	0	0	0.90
Ti	0.3	0.11	0.25	0	0.03	0	0
F	0	0	0	0.15	1.36	0	0

Tabella IV.12 – Risultati dell’analisi al microscopio elettronico

Dai dati ottenuti dall’analisi SEM, si osserva che la percentuale di C aumenta in tutti i carboni rispetto all’AQ-207EA, tranne per il campione ottenuto dal trattamento con HN-1. All’interno di ciascuna classe di trattamento, poi, risulta che il contenuto di C diminuisce all’aumentare della concentrazione del trattante, tranne per il caso del carbone impregnato con HF.

Analisi del pH di carica zero (pH_{PZC})

Per quanto riguarda l’effetto dei trattamenti sul pH_{PZC} si fa riferimento alla tabella IV.13:

MATERIALE	pH_{PZC}
Aquacarb 207EA	8.0
HN-0.01	5.57
HN-1	1.94
HF-0.01	5.33
HF-1	2.08
HC-0.01	5.0
HC-1	4.92

Tabella IV.13 – Valori del pH_{PZC} dei carboni impregnati in esame

Dalla precedente tabella si deduce che i trattamenti acidi hanno l’effetto di abbassare il pH_{PZC} in maniera proporzionale alla concentrazione dei reagenti. Tale effetto è maggiormente rilevabile per

trattamenti con HNO₃ e HF, mentre è più contenuto per il trattamento con HCl per il quale il valore del pH_{PZC} si stabilizza su valori prossimi a 5 per entrambe le concentrazioni di trattamento.

Analisi di Boehm per la valutazione dei gruppi funzionali

Infine, la tabella IV.14 mostra quale sia l'effetto dei trattamenti in relazione alla presenza di gruppi funzionali superficiali, valutati secondo il metodo di Bohm (cfr § III.1):

	<i>NaOH</i> <i>mmoli/g reagite</i>	<i>Na₂CO₃</i> <i>mmoli/g reagite</i>	<i>NaHCO₃</i> <i>mmoli/g reagite e</i>	<i>HCl</i> <i>mmoli/g reagite</i>
AQ 207EA	2.837	1.708	0.379	8.784
HN-0.01	5.670	3.870	1.873	4.994
HN-1	23.015	4.744	5.743	2.996
HF-0.01	4.670	0.499	0.624	4.494
HF-1	9.339	3.121	2.996	—
HC-0.01	6.982	3.329	3.163	3.995
HC-1	7.171	1.997	1.581	4.124

Tabella IV.14 – Risultati del metodo di titolazione di Boehm per la valutazione dei gruppi funzionali superficiali sui carboni trattati in esame

L'analisi dei gruppi funzionali superficiali mostra che il carbone attivo di origine presenta un eccesso di gruppi basici, in accordo con il valore riscontrato per il pH_{PZC}. I materiali trattati con acido, invece, sembrano presentare un più alto numero di gruppi funzionali carbossilici e debolmente acidi, quali i fenolici ed i lattonici, direttamente proporzionale alla concentrazione della soluzione di pre-trattamento. In tutti i casi, ad aumento dei gruppi acidi si associa una parallela diminuzione di quelli basici; in particolare, questi ultimi sembrano annullarsi per il trattamento con HF 1 M. Tali effetti risultano essere particolarmente evidenti nel caso di pre-trattamento con acido nitrico, in particolare per la soluzione a concentrazione 1 M.

IV.2 – PIANO SPERIMENTALE

L'attività sperimentale è stata suddivisa in prove termodinamiche di adsorbimento di tricloroetilene e tetracloroetilene, sia in sistemi monocomponente che multicomponenti e prove cinetiche, comprendenti il solo tricloroetilene.

Prove termodinamiche

Lo studio relativo al tricloroetilene ha compreso l'analisi degli effetti sulle capacità di adsorbimento del carbone delle seguenti variabili, tutte legate alle caratteristiche della soluzione:

- concentrazione (0÷3 mg/l);
- temperatura (10÷50°C);
- pH (2-12);
- salinità (0÷0,6 M).

Per la conduzione di queste prove è stato utilizzato il carbone Aquacarb 207EA. L'analisi è stata condotta mediante la realizzazione di isoterme di adsorbimento, ovvero di relazioni di equilibrio tra la concentrazione di equilibrio del composto (tricloroetilene o tetracloroetilene) in fase liquida, c , e la capacità di adsorbimento del carbone attivo, ω (espressa, per comodità, in mg/g), nei confronti dello stesso composto. Per il solo effetto della salinità si è provveduto a realizzare una singola prova di adsorbimento in cui campioni identici, caratterizzati da uguale volume, V , massa, m , e concentrazione iniziale c° , sono tenuti a diversi livelli di salinità mediante addizione di NaCl.

In tabella IV.15 viene fornito il dettaglio relativo alla matrice di prove eseguite al variare di temperatura e pH:

<i>Temp/pH</i>	2	7	12
T=10°C		X	
T = 20°C	X	X	X
T = 35°C		X	
T = 50°C		X	

Tabella IV.15. Dettaglio delle prove sperimentali per l'adsorbimento di tricloroetilene, condotte al variare di temperatura e pH

Successivamente, al fine di indagare la dipendenza del fenomeno dalle caratteristiche del solido, sono state realizzate ulteriori isoterme di adsorbimento di tricloroetilene, una per ogni tipologia di solido, alla temperatura costante di 20°C, utilizzando sia i carboni commerciali che quelli ottenuti tramite trattamenti acidi.

Lo studio termodinamico relativo al tetracloroetilene è stato condotto utilizzando il carbone Aquacarb 207EA, ed è stato focalizzato sugli effetti di:

- concentrazione (0÷3 mg/l);
- temperatura (10÷50°C);

A titolo di esempio in tabella IV.16 è riportato un tipico set di prove sperimentali utilizzato per la realizzazione di un'isoterma di adsorbimento di tricloroetilene su carbone attivo:

<i>Campione</i>	<i>Volume, ml</i>	<i>C[•]_{TCE}, mg/l</i>	<i>Massa carbone, g</i>
1	100	60	1
2	100	60	0.6
3	100	60	0.4
4	100	60	0.3
5	100	120	0.5
6	100	120	0.4
7	100	120	0.3
8	200	120	0.45
9	200	120	0.35

Tabella IV.16 – Tipico set di campioni sperimentali utilizzato per la realizzazione di un' isoterma di adsorbimento di tricloroetilene su carbone attivo

In questo modo, è stato possibile estendere il campo di indagine all'adsorbimento contemporaneo dei due composti allo studio, in sistemi multicomponenti. Tali prove sono state condotte alla temperatura di 20°C e facendo variare il rapporto tra le concentrazioni iniziali dei due analiti in soluzione. Anche in questo caso, le prove sono state effettuate utilizzando il carbone Aquacarb 207EA.

A titolo di esempio in tabella IV.17 è riportato un tipico set di campioni sperimentali utilizzato nelle prove di adsorbimento multicomponente:

<i>Campione</i>	<i>Volume, ml</i>	<i>C[•]_{TCE}, mg/l</i>	<i>C[•]_{PCE}, mg/l</i>	<i>Massa carbone, g</i>
1	100	50	100	1
2	100	50	100	0.6
3	100	50	100	0.4
4	100	50	100	0.3
5	100	100	200	0.5
6	100	100	200	0.4
7	100	100	200	0.3
8	200	100	200	0.45
9	200	100	200	0.35

Tabella IV.17 – Tipico set di campioni sperimentali utilizzato per la realizzazione di un' isoterma di adsorbimento di tricloroetilene su carbone attivo

La frazione granulometrica, scelta per la realizzazione di tutte le prove termodinamiche e con tutti i solidi utilizzati, è quello con dimensioni comprese tra 1.18÷1.40 mm, rappresentante la classe granulometrica più abbondante e comunque tipicamente utilizzata per le applicazioni in esame.

Studio cinetico

Lo studio cinetico ha riguardato il solo tricloroetilene, ed è stato condotto utilizzando il carbone Aquacarb 207EA. In questo caso il taglio granulometrico utilizzato è stato quello con dimensioni del diametro delle particelle (d_p) comprese tra 0.1÷0.2 mm. Tale scelta è legata alle dimensioni ridotte della colonna utilizzata (diametro d_{col} pari a 0.9 cm), dovendo essere $\frac{d_{col}}{d_p} > 20$ per evitare fenomeni di by-pass alle pareti della colonna (Perry, 2004). Inoltre, com'è noto, dimensioni ridotte del diametro medio delle particelle di solido determinano una resistenza minore alla diffusione degli inquinanti all'interno dei pori del solido stesso (Suzuki, 1990; AWWA, 1999)

Le prove hanno previsto la realizzazione di curve di breakthrough per l'analita in questione, mediante prove in continuo in colonna a letto fisso, e focalizzando l'attenzione sulle seguenti variabili:

- portata di liquido
- concentrazione iniziale di inquinante

In tabella IV.18 viene fornito il dettaglio relativo alla matrice di prove eseguite al variare di portata (Q) e concentrazione (C):

<i>Q/C</i>	C=1 mg/l	C=3 mg/l	C=6 mg/l
Q=5 ml/min		X	
Q=10 ml/min	X	X	X
Q=20 ml/min		X	

Tabella IV.18. Dettaglio delle prove sperimentali per l'analisi delle cinetiche di adsorbimento di tricloroetilene in colonna a letto fisso, condotte al variare di portata e concentrazione

IV.3 – PROCEDURA SPERIMENTALE

IV.3.1 - Studio dei parametri termodinamici

La procedura sperimentale seguita per la realizzazione delle isoterme di adsorbimento, in linea con le indicazioni di letteratura, ha previsto la conduzione di prove in modalità *batch*. L'intera metodologia è stata affinata in maniera da fornire dati accurati, statisticamente significativi e quindi ripetibili. Per questo scopo si è fatto uso di matracci tarati in vetro con tappo in teflon, in cui sono state poste a contatto quantità note di carbone attivo (m) e di soluzione (V), con differenti valori della concentrazione iniziale del composto in esame (C_0), fino al raggiungimento di una condizione di equilibrio. I campioni all'equilibrio sono analizzati misurando la concentrazione in soluzione dell'analita; come è noto, la redazione delle isoterme di adsorbimento richiede la conoscenza della concentrazione di analita in soluzione e della quantità adsorbita sul carbone attivo per ognuno dei campioni di prova, ottenute a partire da una determinata condizione iniziale e valutate in condizioni di equilibrio termodinamico ad una fissata temperatura.

Le analisi delle concentrazioni di equilibrio di tricloroetilene e tetracloroetilene in soluzione sono state effettuate mediante tecniche cromatografiche; il corrispondente valore di concentrazione sul solido è stato valutato mediante un bilancio di materia sul singolo composto.

Il bilancio di materia risulta essere:

$$c_{in}V - c_{eq}V = \omega M; \quad (IV.1)$$

in cui:

c_{in} : concentrazione iniziale di analita in soluzione, $\mu\text{g/l}$;

c_{eq} : concentrazione di equilibrio di analita in soluzione, $\mu\text{g/l}$;

ω : quantità di analita adsorbito per grammo di carbone attivo, $\mu\text{g/g}$;

M : massa di carbone attivo;

V : volume di soluzione.

Vengono considerate valide solo le prove che prevedono un margine di scostamento del bilancio del 8 %. Le prove sono ripetute tre volte e si considera la media aritmetica dei risultati ottenuti.

Le soluzioni acquose di tricloroetilene e tetracloroetilene vengono preparate artificialmente a partire dagli stessi in fase liquida, con un grado di purezza del 99,5%, aggiunti in acqua in quantità opportuna al fine di ottenere le concentrazioni desiderate.

La preparazione delle soluzioni di prova è stata effettuata utilizzando un'acqua minerale commerciale, in grado di garantire la minima presenza di composti organici al suo interno. Per identici motivi, la stessa acqua è stata utilizzata come bianco nella taratura del gascromatografo utilizzato per la misura delle concentrazioni degli analiti in soluzione. Non si è ritenuto opportuno utilizzare acqua bidistillata, in quanto prioritaria era l'assenza di composti organici al suo interno, che la distillazione non è in grado di assicurare.

In tabella IV.19 sono riportate le principali proprietà dell'acqua utilizzata:

pH	8,0
Residuo fisso a 180°C (mg/l)	159
Conducibilità elettrica specifica (µS/cm)	242
Salinità (M)	0,004598
[Ca ⁺⁺] (mg/l)	35,9
[Mg ⁺⁺] (mg/l)	12,6
[Na ⁺] (mg/l)	1,9
[HCO ₃ ⁻] (mg/l)	149
[SO ₄ ⁻] (mg/l)	18,6
[Cl ⁻] (mg/l)	2,5

Tabella IV.19 – Principali proprietà dell'acqua utilizzata nel corso delle prove sperimentali

Nel dettaglio, i campioni di tricloroetilene sono realizzati per diluizione successiva a partire da una soluzione iniziale concentrata da circa 1 g/l, realizzata sciogliendo 0,15 ml di tricloroetilene (99,5%) in 250 ml di acqua. Da tale soluzione vengono prelevati i volumi necessari alla realizzazione dei campioni, al fine di ottenere una concentrazione iniziale di analita negli stessi compresa tra 60÷120 mg/l. I campioni così preparati, inoltre, hanno un pH molto prossimo alla neutralità.

I campioni di tetracloroetilene, invece, sono stati preparati aggiungendo direttamente una quantità nota di analita puro (99,5%), pari a 10µl, in un volume di 100 o 200 ml di acqua, in modo da ottenere, rispettivamente, concentrazioni comprese tra 80÷160 mg/l. La preparazione di soluzione a maggior concentrazione, infatti, non si è resa possibile per effetto della ridotta solubilità

di tale composto in acqua, pari a circa 200 mg/l (cfr tabella II.7). Anche in questo caso i campioni, così preparati, hanno un pH molto prossimo alla neutralità.

Le prove realizzate con valori del pH differenti da quello neutro sono state realizzate mediante aggiunta di una quantità nota di una soluzione di HNO₃ (1M) o di NaOH (1M), rispettivamente per le prove a pH acido e pH basico.

La prova per la valutazione dell'effetto della salinità della soluzione è stata effettuata aggiungendo un sale (NaCl) in quantità nota e variabile da campione a campione in modo da descrivere il range di concentrazione desiderato.

La preparazione dei campioni per le prove di adsorbimento multicomponente è stata condotta seguendo le stesse indicazioni e procedure utilizzate per le prove monocomponente appena illustrate. In particolare, ai campioni di tricloroetilene preparati secondo le indicazioni riportate sopra è stato aggiunto un volume noto di tetracloroetilene, in modo da ottenere in ogni campione di prova le concentrazioni iniziali dei due analiti desiderate.

Fatta eccezione per la preparazione dei soli campioni, la procedura sperimentale per la conduzione delle prove sperimentali è risultata identica, sia per le prove monocomponente che per quelle in multicomponente. Successivamente alla loro preparazione, infatti, i campioni contenenti la concentrazione desiderata di analista sono portati alla temperatura fissata per la realizzazione dell'isoterma e, infine, ad ognuno essi viene aggiunto il carbone attivo in modo tale da coprire l'intervallo di concentrazioni di equilibrio desiderato. Facendo variare congiuntamente volume dei matracci e quantità di carbone, infatti, per ogni prova sono state realizzate le varie isoterme di adsorbimento in grado di coprire il range di concentrazioni di equilibrio 0-3000 µg/l, definito sulla base dei valori di reale interesse industriale e civile e in modo da garantirne un'analisi sufficientemente accurata.

I campioni sono stati mantenuti a temperatura costante all'interno di un frigo-termostato in grado di operare nel campo di temperatura 7–60°C. Nello stesso frigo-termostato si è provveduto anche alla loro continua agitazione, utilizzando un agitatore meccanico ad asse rotante orizzontale, con i matracci in posizione perpendicolare rispetto all'asse di agitazione e disposti in direzione radiale. La velocità di agitazione è stata fissata pari a 50 rpm e mantenuta attiva e costante durante l'intera permanenza nel frigo. Al termine della prova, per ogni campione è misurato il pH e la concentrazione in soluzione.

IV.3.2 – Studio dei parametri cinetici

La procedura sperimentale per la realizzazione delle curve di *breakthrough* è stata opportunamente programmata al fine di consentire misurazioni affidabili e ripetibili. E' stata inoltre programmata una adeguata matrice di prove sperimentali al fine di descrivere in modo adeguato il campo di concentrazioni di interesse industriale. Per effettuare le prove si è scelto di utilizzare un reattore PFR rappresentato da una colonna a letto fisso nel quale si valutano, con prelievi in continuo, le concentrazioni di tricloroetilene uscenti dalla colonna stessa in funzione del tempo; la prova si considera conclusa quando la concentrazione di tricloroetilene in uscita dal reattore è pari a quella di alimentazione.

La procedura sperimentale seguita per la realizzazione delle curve di *breakthrough* di adsorbimento di tricloroetilene da soluzioni acquose ha previsto l'impiego di una colonna in vetro del diametro interno di 0,9 cm e lunghezza di 15 cm. All'interno della colonna viene posto il letto di carbone attivo, avendone fissato una granulometria compresa nel range 100-200 μm . La massa di carbone è stata fissata, nel corso di tutte le prove, al valore di 0,25 g. Tale quantità permette il giusto compromesso tra due diverse esigenze: avere tempi di prova ragionevolmente brevi e ottenere curve di "*breakthrough*" adeguatamente sviluppate, cioè con valori di concentrazione normalizzata crescenti da valori prossimi a zero fino a uno.

Il carbone all'interno della colonna è compreso tra due strati di vetro granulare inerte, avente la funzione di materiale di riempimento. Il diametro dei granuli di vetro, approssimativamente pari 150 μm , è stato scelto circa pari al diametro medio del carbone caricato all'interno della colonna, in modo da instaurare all'interno della stessa uno schema di flusso a velocità costante.

Le soluzioni iniziali di tricloroetilene alimentate in colonna sono state preparate seguendo le procedure indicate in precedenza, realizzando valori di concentrazione variabili da 1÷6 mg/l. La soluzione di alimentazione è stata mantenuta all'interno di un serbatoio in acciaio posto alla pressione di 5 bar durante tutto il corso della prova, al fine di evitare perdite di analita per evaporazione. L'alimentazione alla colonna di prova è stata effettuata grazie all'impiego di una valvola del tipo *a spillo* per la laminazione della miscela contenuta nel serbatoio.

La portata della soluzione alimentata al reattore è stata fissata a valori compresi tra 5 e 20 ml/min ed è stata periodicamente misurata nel corso della prova, risultando con buona approssimazione costante. All'uscita dal reattore è stato posto un rubinetto a tre vie tale da permettere il prelievo o lo scarico della portata.

Il tempo di inizio prova risulta essere l'istante in cui il flusso di soluzione inquinata bagna il letto adsorbente; in corrispondenza di ogni prelievo si riporta l'istante di inizio e fine prelievo e si assume come *tempo di prelievo* il valore medio dei tempi.

L'impianto così descritto è rappresentato in figura IV.2:

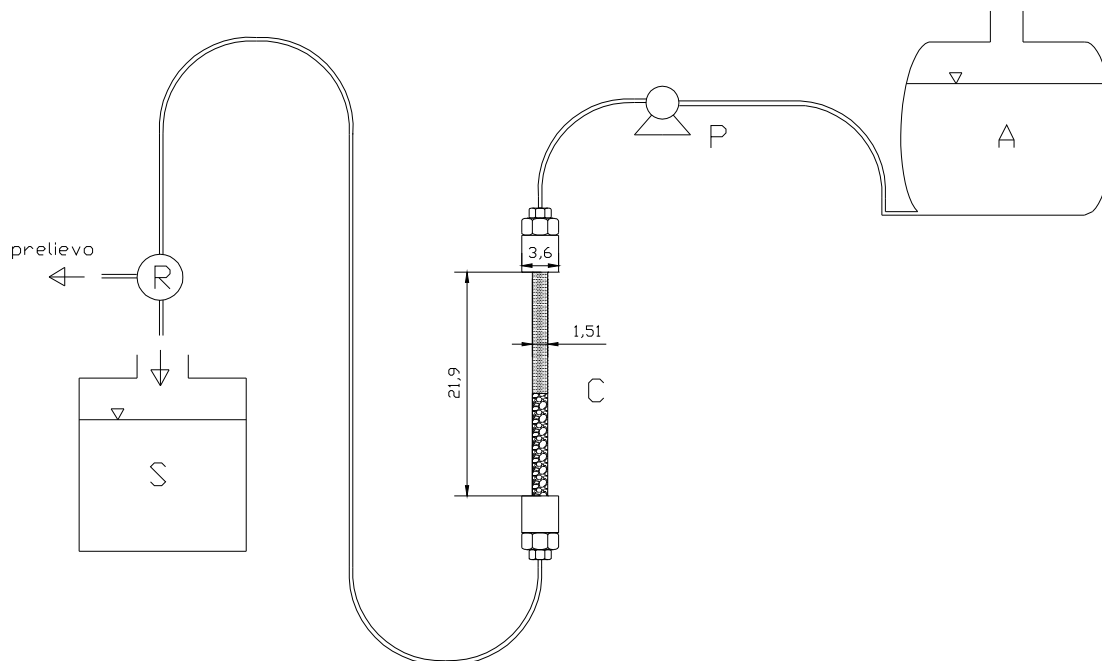


Figura IV.2 – Schema dell'impianto sperimentale impiegato per la realizzazione delle curve di breakthrough P=valvola a spillo; R=rubinetto; C=reattore; A=serbatoio di alimentazione; S=serbatoio di scarico.

IV.4 – TECNICA DI ANALISI

La misura delle concentrazioni di tricloroetilene e tetracloroetilene in soluzione acquosa è stata effettuata mediante gascromatografo modello Agilent 6890N con rivelatore ECD (*Electron Capture Detector*) e corredato da un sistema di pre-concentrazione del campione del tipo *purge and trap*, per estendere l'indagine su ampio spettro di concentrazioni, anche sufficientemente basse in linea con i limiti normativi. La tecnica di misura adottata è conforme ai metodi certificati dalle agenzie internazionali e ciò assicura misure affidabili e ripetibili (EPA method 8021B),.

Il campione da analizzare viene iniettato in quantità pari a 5 ml all'interno del vessel di vetro del *purge and trap*; il metodo prevede l'estrazione del tricloroetilene in fase liquida mediante il gorgogliamento di un gas inerte, generalmente coincidente con il gas di trasporto usato per l'analisi cromatografia. La corrente di gas determina lo strappaggio delle sostanze organiche più volatili

("purge") e le trasporta su una trappola riempita da una sostanza adsorbente dove vengono trattenute ("trap"). La trappola utilizzata è in Tenax, una resina adsorbente, e il processo è condotto a bassa temperatura, in modo da favorire l'adsorbimento degli analiti sulla trappola. Successivamente viene prevista una fase di "dry-purge" per l'eliminazione dell'acqua dalla trappola, eventualmente trascinata con sé dal gas di stripping. L'analita intrappolato viene inviato in colonna cromatografica facendo passare il gas di trasporto in controcorrente nella trappola opportunamente riscaldata; in questo modo ne viene facilitato il desorbimento e quindi l'invio integrale nella colonna cromatografica. Una volta finito il ciclo di analisi, il sistema dev'essere pulito per permettere la successiva analisi. A tal fine, viene fatto passare del gas attraverso la trappola ("bake") per rimuovere eventuali residui di analiti e tracce di umidità rimaste nel sistema, portando la stessa ad alta temperatura. In questa fase viene anche svuotato il vessel contenente ormai il solo solvente (acqua), in modo da renderla disponibile all'introduzione di un nuovo campione.

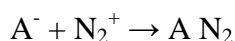
Il gascromatografo è dotato di una colonna capillare DB624; la necessità di iniettare quantità piccolissime di campione, rende necessario l'utilizzo di un sistema di *splittaggio* del campione, in opportuno rapporto con il gas di trasporto, rappresentato da elio.

Il rivelatore utilizzato (ECD) è particolarmente selettivo per composti alogenati; è di tipo non distruttivo ed è costituito da una sorgente radioattiva (^{63}Ni) che emette radiazioni beta (elettroni) e da un sistema di misura della corrente che passa per effetto di una differenza di potenziale. Gli elettroni, detti primari, emessi dalla sorgente, vengono a trovarsi in un campo elettrico di cui la sorgente costituisce l'anodo, mentre il catodo si trova verso l'uscita. La corrente in uscita dalla colonna cromatografica viene trasportata al detector dal un gas di trasporto, detto anche gas di *make-up*, che ha anche il compito di liberare la zona dall'analita per fare posto alla corrente successiva. Gli elettroni primari colpiscono il carrier (generalmente azoto o miscela Argon/Metano al 5%) formando ioni positivi ed elettroni secondari, secondo la reazione:



Il flusso di queste cariche costituisce la corrente di fondo che dipende dalla differenza di potenziale tra i due elettrodi e che costituisce la linea di base del cromatogramma.

Quando insieme al carrier è presente un'altra sostanza A elettroaffine, cioè in grado di catturare gli elettroni secondari per formare ioni negativi, avrà una interazione con le particelle presenti secondo le seguenti reazioni:



Di conseguenza si verifica una diminuzione della corrente di fondo. La corrente, elaborata, amplificata e misurata, viene inviata ad un registratore; la separazione cromatografia, quindi, si conclude con la formulazione di un cromatogramma.

L'intero sistema di misura e la scelta di tutti i parametri di funzionamento adottati consentono di ottenere un campo di misura di concentrazioni rilevabili e quantificabili compreso tra circa 0,1 µg/l e 80 µg/l. Di conseguenza, i campioni devono essere debitamente diluiti prima di essere iniettati nel *purge and trap* per la misura. Vale la pena osservare, però, che la tecnica di *purge and trap* presenta il rischio d'inquinamento di residui tra i campioni, particolarmente se si analizza qualche campione ad alta concentrazione. Per questo motivo può risultare opportuno utilizzare fattori di diluizione elevati. Inoltre, va tenuto conto che il processo appena descritto consente di realizzare un notevole fattore di concentrazione del campione, ovvero di tutti gli analiti e anche delle eventuali impurezze in esso presenti o introdotte durante la preparazione del campione stesso.

Nel seguito sono riportati i valori dei principali parametri di funzionamento del sistema di analisi, separando quelli relativi all'unità "*purge and trap*" da quelli relativi al gascromatografo:

Purge and trap:

flusso di "purge": 40 ml/min;

tempo di "purge": 11 minuti;

tempo di "dry-purge": 2 min

tempo di desorbimento: 2 minuti;

temperatura di desorbimento: 260°C;

tempo di "bake": 4 minuti.

Gascromatografo:

Colonna DB624 : 30mx0,32mmx1,80µm

flusso del carrier (elio): 2 ml/min;

temperatura colonna: 110°C (isoterma);

rapporto di splittaggio: 1/50;

temperatura ECD: 300°C;

tempo di eluizione del TCE: 2,9 minuti

tempo di eluizione del PCE: 4,3 minuti

IV.5 – RISULTATI DI PROVE PRELIMINARI

L'intera procedura sperimentale illustrata ai paragrafi IV.3-4 è stata definita a valle di alcune prove preliminari, in maniera da renderla sufficientemente robusta ed in grado di restituire risultati affidabili e ripetibili.

La scelta dell'apparato sperimentale e la messa a punto di una metodica di analisi ha richiesto la definizione di tutti i parametri di funzionamento degli strumenti. L'ottimizzazione dei parametri di funzionamento dello strumento di misura, riportati al paragrafo precedente, è stata effettuata ricercando le condizioni che determinassero un'eluizione rapida del composto, un relativo cromatogramma simmetrico, una linea di base dello stesso indisturbata ed un tempo di eluizione tale da non determinare sovrapposizioni con l'eluizione del solvente.

Anche la scelta dell'acqua utilizzata nel corso di tutte le prove sperimentali è stata effettuata a valle di un'attenta selezione e sulla base delle rispettive risposte cromatografiche ovvero sulla base del contenuto minimo di composti organici, potenzialmente in grado di alterare i risultati delle prove.

La scelta dell'acqua utilizzata per la preparazione dei campioni è stata successivamente sottoposta a verifica misurando le capacità di adsorbimento di tricloroetilene dello stesso carbone, la stessa massa e uguali concentrazione e volume di soluzione, ma impiegando un'acqua deionizzata "per HPLC". Tali capacità sono risultate essere con ottima approssimazione uguali e quindi si è concluso che i risultati termodinamici potessero risultare indipendenti dalla scelta dell'acqua effettuata.

Ulteriori prove preliminari sono state effettuate per verificare un'eventuale fotosensibilità delle soluzioni di tricloroetilene; come è noto, il tricloroetilene non presenta fenomeni di fotolisi diretta (cfr. § II.4), ma l'utilizzo di un'acqua minerale, e quindi la presenza di ferro (Fe^{3+}), può determinare meccanismi di fotolisi indiretta. A tal fine, una soluzione di tricloroetilene a concentrazione iniziale nota è stata esposta alla luce di una lampada al neon per un tempo di due giorni, misurando nel tempo l'eventuale variazione di concentrazione. Il campione ha mostrato una netta fotosensibilità, per cui, per poter evitare effetti degradativi indesiderati, nel corso della sperimentazione tutti i matracci utilizzati per le prove batch e la colonna utilizzata nelle prove in continuo sono stati schermati mediante fogli di alluminio, sin dalle prime fasi della preparazione.

Le caratteristiche chimiche degli analiti utilizzati nel corso delle prove sperimentali, in particolare la loro elevata volatilità, ha comportato la necessità di prestare particolare attenzione alla preparazione delle prove e durante la manipolazione dei campioni nel corso dell'intera prova. La perdita di campione durante le prove termodinamiche è stata evitata grazie all'utilizzo di matracci privi di spazio di testa. Per le prove cinetiche, invece, si è provveduto a mantenere in pressione il serbatoio di stoccaggio del liquido in ingresso alla colonna, in modo da limitare entro valori

trascurabili la perdita di soluto. Tale pressione è stata fissata ad un valore di 5 bar circa, in corrispondenza del quale è stata verificata la costanza della concentrazione del liquido in ingresso alla colonna.

Prove in bianco (*Blank tests*), ovvero senza l'impiego di solido adsorbente, sono state effettuate simulando l'intera procedura sperimentale, sia per le prove termodinamiche che per quelle cinetiche. In questo modo è stato effettuato un monitoraggio delle concentrazioni di analita nel corso delle prove sperimentali al fine di poter correlare la diminuzione delle concentrazioni in soluzione durante le prove di adsorbimento con il solido, alla sola azione adsorbente del solido stesso. Per un motivo analogo, per i campioni multicomponenti sono state effettuati *blank tests* al fine di verificare la costanza delle concentrazioni dei due analiti e al fine di verificare l'eventualità che il tetracloroetilene potesse trasformarsi, attraverso un processo di dechlorazione riduttiva, in tricloroetilene. In ogni caso, in tutte le prove preliminari effettuate è stata verificata con ottima approssimazione l'assenza di fenomeni degradativi o di perdita di analita e per esigenze di brevità non vengono riportati i risultati numerici dei relativi esperimenti.

Per la conduzione delle prove termodinamiche, al fine di individuare il tempo necessario al raggiungimento della condizione di equilibrio, sono stati effettuati dei test cinetici in modalità batch, realizzati nelle condizioni sperimentali più sfavorevoli per il decorso della reazione di adsorbimento ($T=10^{\circ}\text{C}$). In questo modo, quindi, le indicazioni ricavabili dal test consentono un'adeguata sovrastima dei tempi di prova richiesti nelle altre condizioni e quindi, tali indicazioni sono ritenute valide anche per la stima dei tempi di prova alle altre temperature, superiori al valore di 10°C . I campioni sono stati misurati in tempi differenti per poter seguire l'andamento della concentrazione di analita in soluzione in funzione del tempo.

Per l'adsorbimento di tricloroetilene, i campioni sono stati preparati con $C_{in}=20$ mg/l, concentrazione di carbone pari a 2.5 g/l e volume di soluzione paria 100 ml. Il test, effettuato in modalità non-agitata, imponendo cioè solo una periodica agitazione dei campioni, ha indicato che i tempi necessari al raggiungimento di una condizione di equilibrio termodinamico sono dell'ordine dei 6-7 giorni, come mostrato dalla figura IV.3:

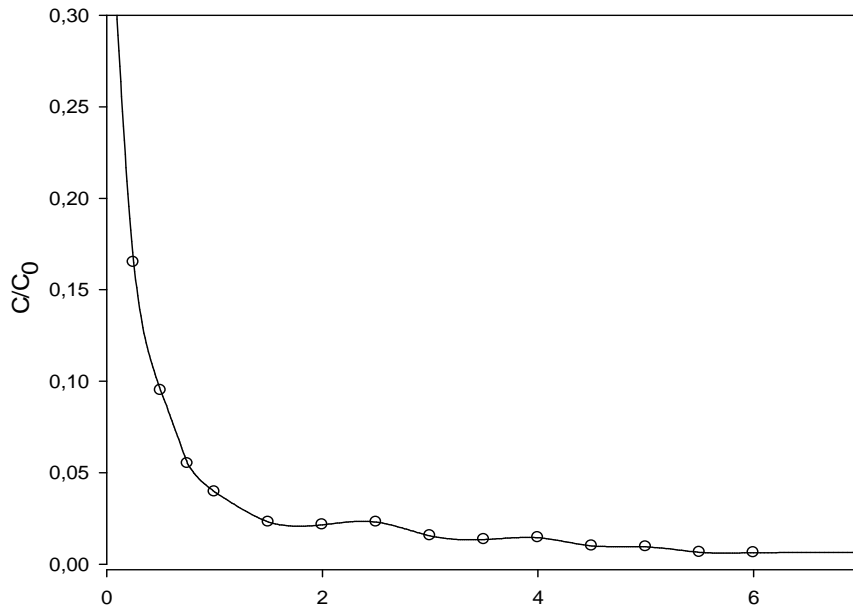


Figura IV.3. Cinetica di adsorbimento di tricloroetilene su carbone attivo Aquacarb 207-EA[®] in modalità batch non-agitata. $T=10^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{in}}=20\text{ mg/l}$. - Concentrazione di carbone attivo = 2.5 g/l. Granulometria: 1.18-1.40 mm.

Tale tempo viene ritenuto eccessivo ai fini di una opportuna progettazione dei tempi della campagna sperimentale, per cui lo stesso test è stato ripetuto in modalità batch-agitata. A tal fine, viene utilizzato un agitatore automatico con una velocità di rotazione di 50 rpm (cfr. § IV.2). In figura IV.4 è riportata la prova cinetica in modalità batch agitata:

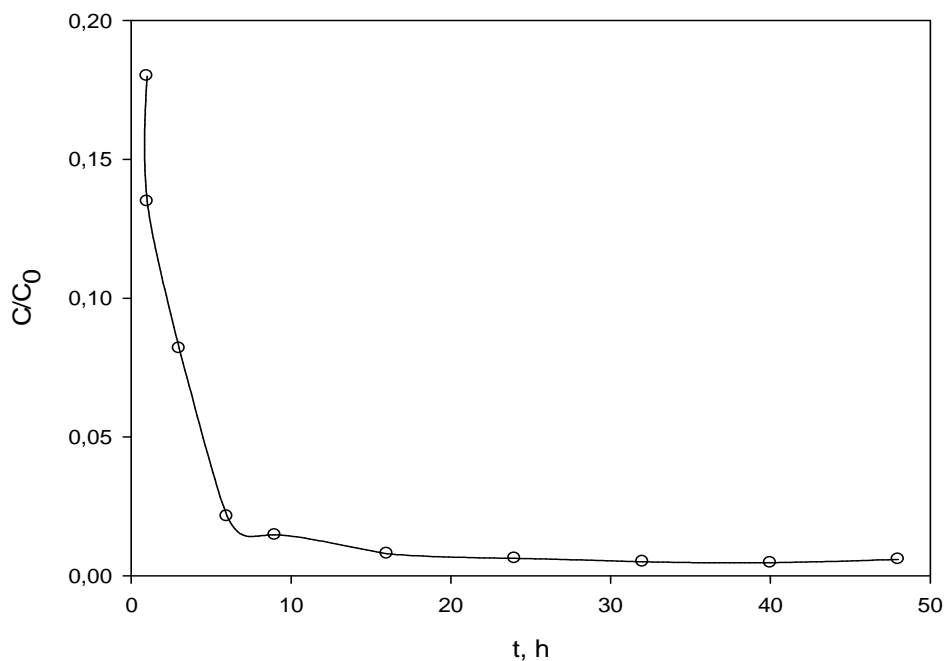


Figura IV.4. Cinetica di adsorbimento di tricloroetilene su carbone attivo Aquacarb 207-EA[®] in modalità batch agitata. $T=10^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{in}}=20\text{ mg/l}$. Concentrazione di carbone attivo = 2.5 g/l. Granulometria: 1.18-1.40 mm.

In queste condizioni, il tempo necessario per il raggiungimento di una condizione di equilibrio è risultato essere di circa 48 ore, quindi significativamente inferiore rispetto alla prova non agitata. In entrambi i casi, il taglio granulometrico del carbone usato è stato quello appartenente alla classe 1.18-1.40 mm. Poiché l'agitazione favorisce la fase di diffusione esterna del trasporto di materia, se ne deduce che tale parametro influenza la cinetica in modalità batch di adsorbimento di tricloroetilene su carbone attivo granulare.

Analogamente, per l'adsorbimento di tetracloroetilene, i campioni sono stati preparati con $C_{in}=80\text{mg/l}$, concentrazione di carbone pari a 2.5 g/l e volume di soluzione paria 100 ml. Il test è stato effettuato in modalità agitata e ha indicato che i tempi necessari al raggiungimento di una condizione di equilibrio termodinamico sono dell'ordine di 36-48 ore, come mostrato dalla figura IV.5:

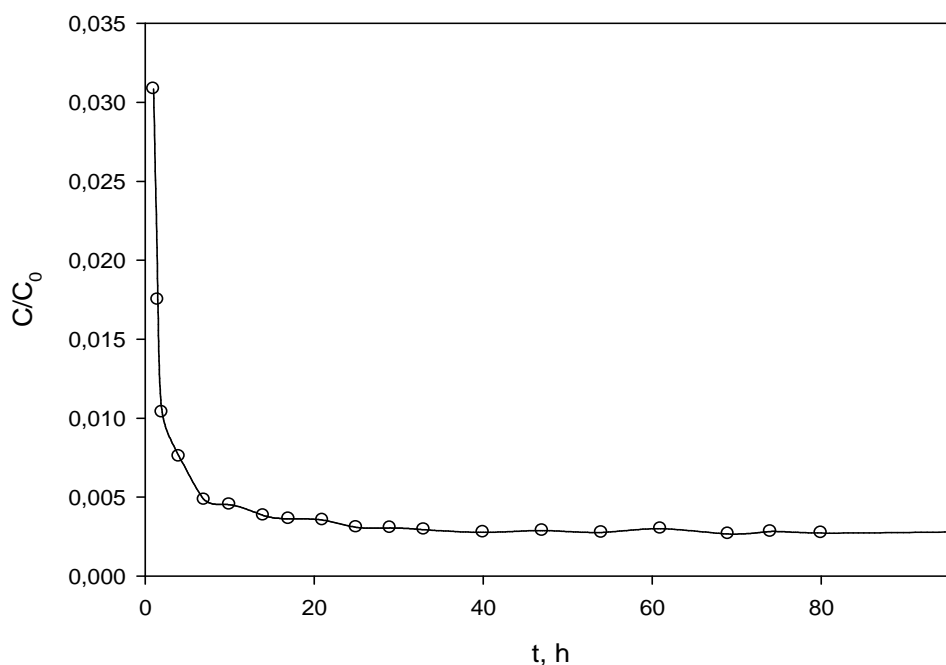


Figura IV.5. Cinetica di adsorbimento di tetracloroetilene su carbone attivo Aquacarb 207-EA® in modalità batch agitata. $T=10^{\circ}\text{C}$, $C_{in}=80\text{ mg/l}$. Concentrazione di carbone attivo = 2,5 g/l. Granulometria: 1.18-1.40 mm.

I valori di tempo ottenuti per entrambi i composti in esame sono stati utilizzati nel corso di tutte le prove termodinamiche effettuate.

Avendo scelto una frazione granulometrica differente per la conduzione delle prove cinetiche in colonna a letto fisso e al fine di poter indagare l'eventuale influenza della granulometria del carbone sulle capacità di adsorbimento dello stesso nei confronti del tricloroetilene, in via preliminare sono state valutate le cinetiche in modalità batch-agitata anche per la frazione granulometrica pari a 0.1÷0.2 mm. dello stesso carbone.

I risultati della prova cinetica di adsorbimento di tricloroetilene su carbone attivo avente diametro medio delle particelle compreso tra 0.1÷0.2 mm, sono riportati in figura IV.6:

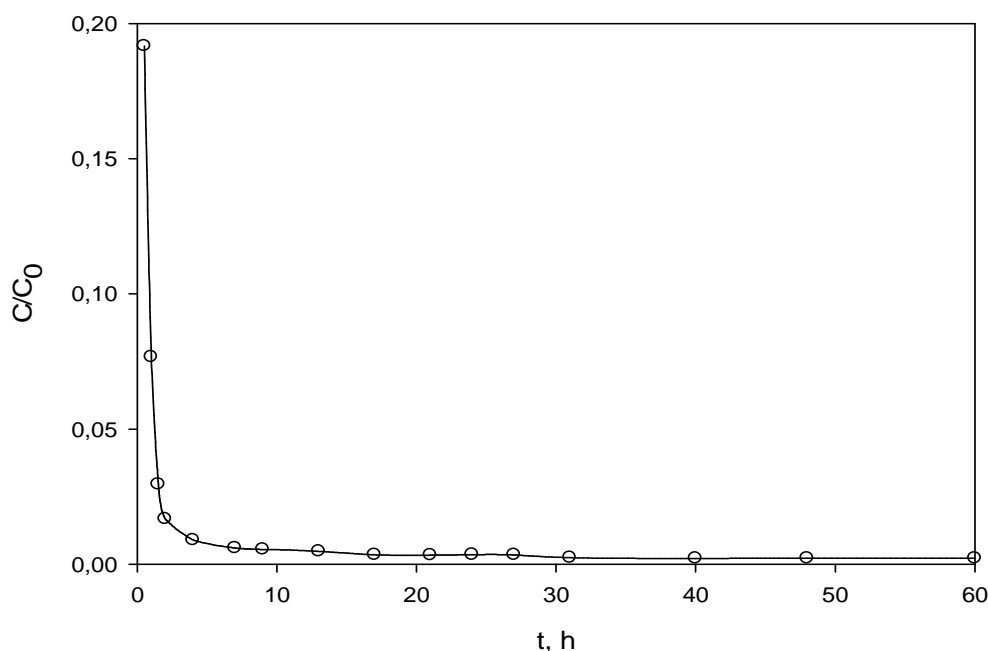


Figura IV.6. Cinetica di adsorbimento di tricloroetilene su carbone attivo Aquacarb 207-EA® in modalità batch agitata. $T=10^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{in}}=20\text{ mg/l}$. Concentrazione di carbone attivo = 2.5 g/l. Granulometria: 0.1÷0.2 mm.

Come è possibile osservare, la diminuzione delle dimensioni medie delle particelle di carbone determina una diminuzione dei tempi caratteristici necessari per l'equilibrio, passando da un valore di circa 48 ore per la classe 1.18÷1.40 mm (figura IV.4), fino ad un valore di 12÷16 ore per la classe 0.1÷0.2 mm (figura IV.5). Tale comportamento sembra poter dipendere da una maggior influenza della diffusione interna sui fenomeni di trasferimento di materia per le granulometrie maggiori, per effetto di pori di diametro maggiore a cui compete un tempo maggiore di reazione con l'inquinante, come per altro già noto in letteratura (Suzuki, 1990; AWWA, 1999)

La verifica che i risultati termodinamici ottenuti in corrispondenza della granulometria compresa tra 1.18-1.40 mm fossero direttamente estendibili al taglio granulometrico più piccolo è stata effettuata misurando le capacità di adsorbimento dello stesso carbone nei due differenti tagli granulometrici e in condizioni di massa di sorbente e concentrazione e volume di soluzione. Tali capacità sono risultate essere con ottima approssimazione uguali.

Capitolo 5

RISULTATI SPERIMENTALI

Nel seguente capitolo vengono riportati i principali risultati ottenuti nel corso dell'attività sperimentale. Per ragioni di semplicità espositiva, i risultati relativi allo studio termodinamico e quelli relativi allo studio cinetico in colonna a letto fisso sono stati distinti in due sezioni differenti. La sperimentazione è stata condotta secondo il piano sperimentale indicato al paragrafo IV.2 e seguendo le procedure indicate al paragrafo IV.3. In ogni sezione i risultati sono stati organizzati in funzione dei parametri investigati e, nel caso dello studio termodinamico, anche in funzione del differente composto inquinante oggetto di studio.

V.1 - RISULTATI DELLO STUDIO TERMODINAMICO

V.1.1 - Adsorbimento di tricloroetilene

In questo paragrafo sono riportati i principali risultati ottenuti nel corso della sperimentazione per la valutazione delle isoterme di adsorbimento di tricloroetilene per ognuno dei parametri investigati.

Effetto della concentrazione e della temperatura

Nelle figure V.1-4 si riportano i risultati sperimentali alle diverse temperature investigate (10, 20, 35° e 50°C) e in corrispondenza di uno stesso valore di pH di equilibrio, molto prossimo alla neutralità. I dati sono stati realizzati con il carbone attivo Aquacarb 207EA, utilizzando il taglio granulometrico 1,18÷1,40 mm.

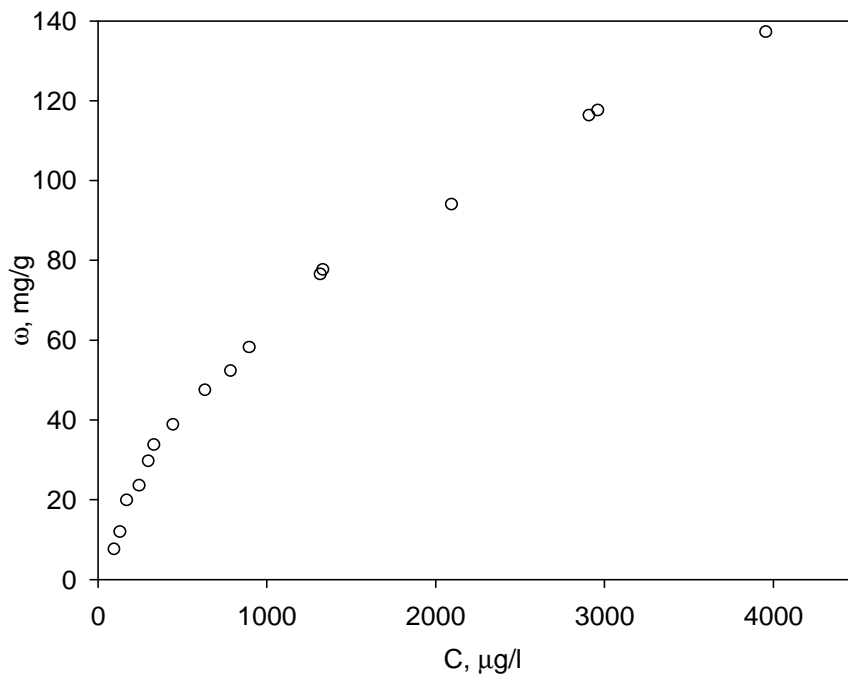


Figura V.1 - Isoterma di adsorbimento di tricloroetilene su carbone attivo Aquacarb 207-EA[®].
Condizioni di equilibrio: Temperatura: 10 °C. ; pH=7

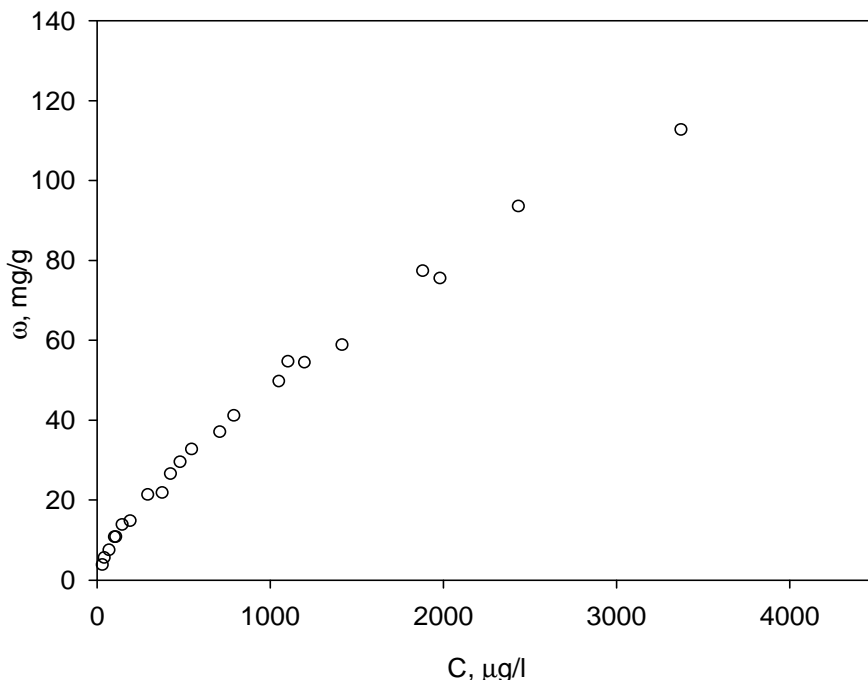


Figura V.2 - Isoterma di adsorbimento di tricloroetilene su carbone attivo Aquacarb 207-EA[®].
Condizioni di equilibrio: Temperatura: 20 °C. ; pH=7

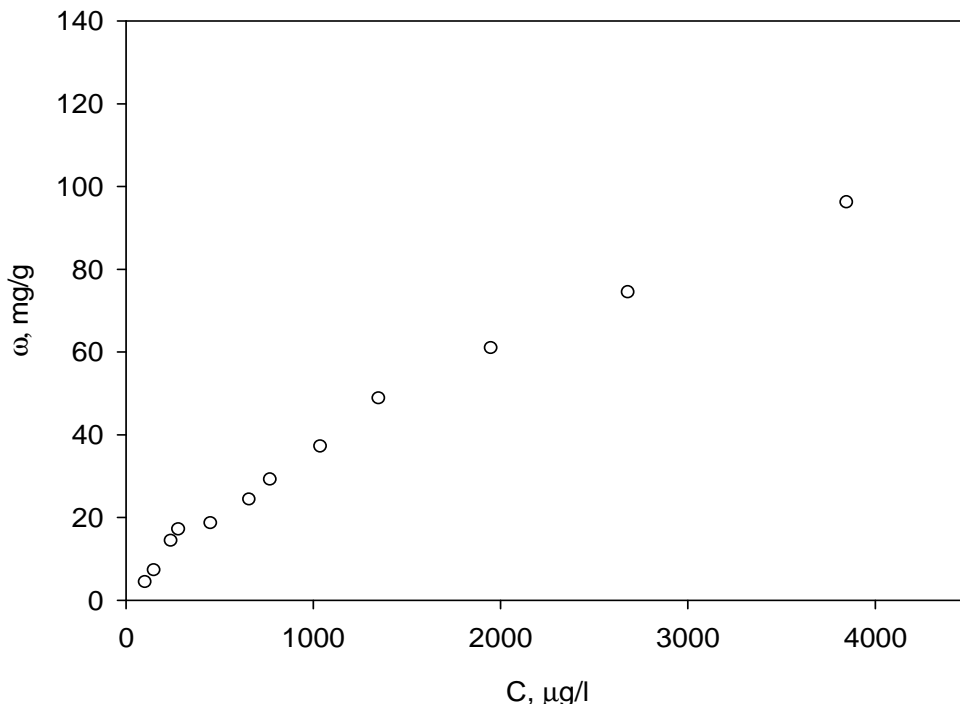


Figura V.3 - Isotherma di adsorbimento di tricloroetilene su carbone attivo Aquacarb 207-EA[®].
Condizioni di equilibrio: Temperatura: 35 °C. ; pH=7

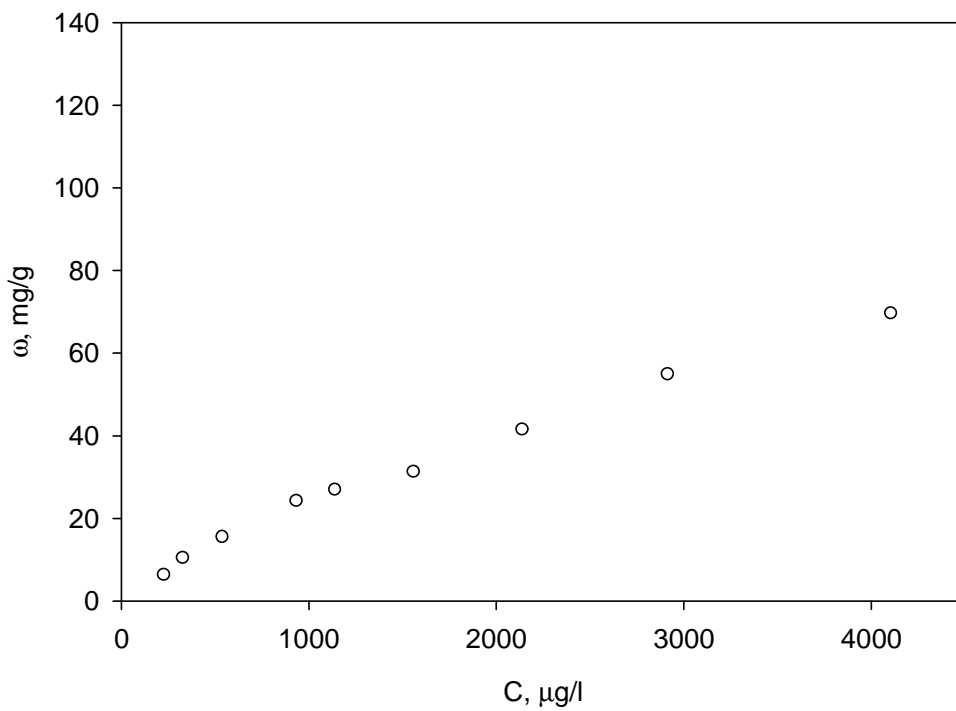
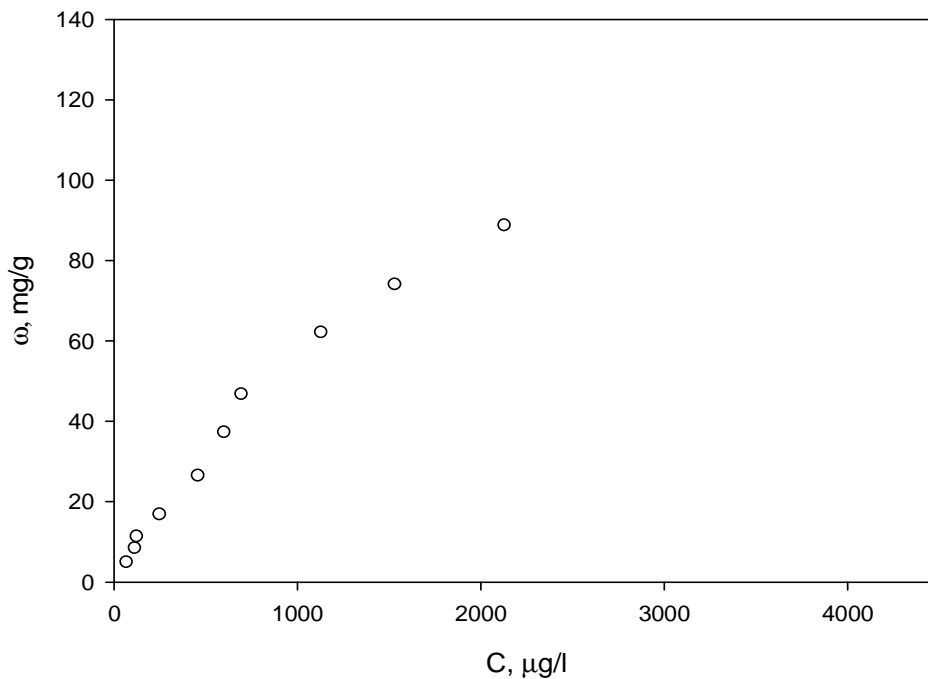


Figura V.4 - Isotherma di adsorbimento di tricloroetilene su carbone attivo Aquacarb 207-EA[®].
Condizioni di equilibrio: Temperatura: 50 °C. ; pH=7

Dalle figure precedenti è possibile notare che l'andamento della capacità di adsorbimento è monotona con la temperatura; essa diminuisce nel passaggio da 10° a 50°C, in accordo le indicazioni teoriche e di letteratura secondo cui l'adsorbimento è un fenomeno esotermico, e quindi favorito alle basse temperature.

Effetto del pH

L'effetto del pH della soluzione è stato valutato alla temperatura di 20°C e utilizzando il carbone Aquacarb 207EA; i risultati sono riportati in figure V.5-6



*Figura V.5 - Isotherma di adsorbimento di tricloroetilene su carbone attivo Aquacarb 207-EA®.
Condizioni di equilibrio: pH=2 ; Temperatura: 20 °C.*

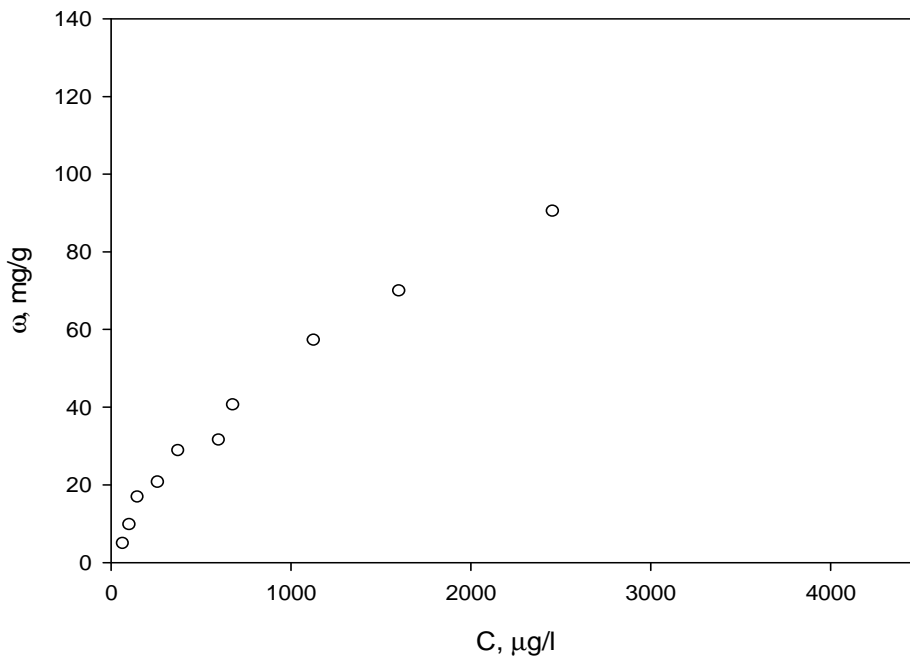


Figura V.6 - Isoterma di adsorbimento di tricloroetilene su carbone attivo Aquacarb 207-EA® .
 Condizioni di equilibrio: pH=12 ; Temperatura: 20 °C.

Dalle figure è possibile osservare che nessun effetto apprezzabile sulla capacità di adsorbimento può essere ricondotto al differente valore del pH.

Vale la pena osservare che la prova a pH=12 è stata effettuata utilizzando un'acqua deionizzata cosiddetta "per HPLC", in quanto la presenza di cationi disciolti all'interno dell'acqua minerale (principalmente calcio e ferro, cfr § IV.3) poteva determinare la comparsa di una fase precipitata a seguito dell'aggiunta di NaOH, alterando il pH della soluzione e compromettendo l'esito dell'analisi. L'utilizzo di un'acqua differente è ritenuta priva di effetti sul valore della capacità di adsorbimento per i risultati di cui si è riferito al paragrafo IV.4.

Effetto della salinità

L'effetto della salinità della soluzione sulla capacità di adsorbimento di tricloroetilene è descritto in termini della capacità di adsorbimento misurata al variare della quantità di NaCl aggiunta in nove campioni di egual volume (100 ml), contenenti la stessa concentrazione di tricloroetilene (60 mg/l) e di carbone attivo (5 g/l). I risultati sperimentali sono riportati in Figura V.7 e mostrano che la capacità di adsorbimento è indipendente dal valore della salinità della soluzione.

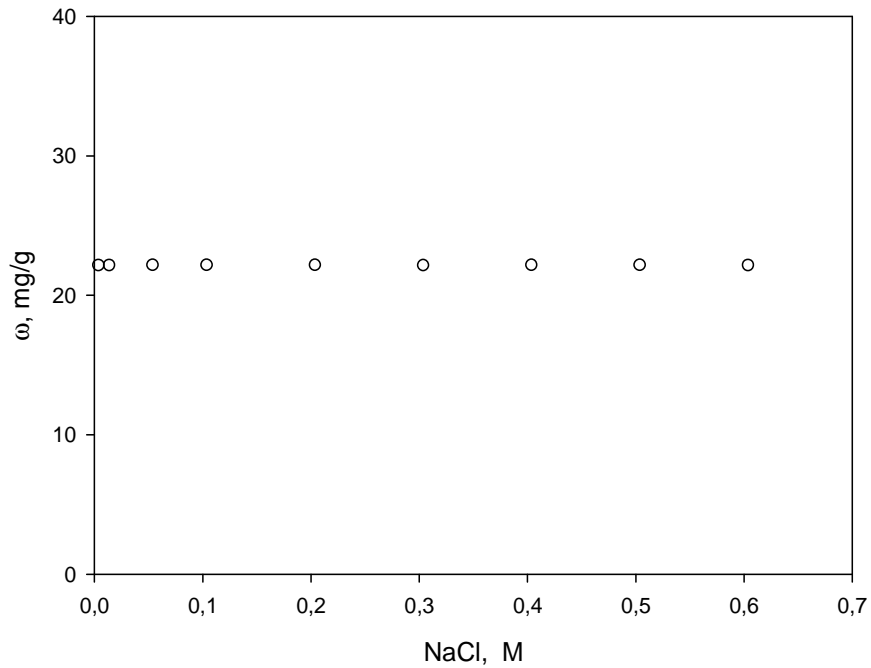


Figura V.7: Andamento della capacità di adsorbimento di tricloroetilene su carbone attivo Aquacarb 207EA in funzione della concentrazione molare di NaCl in soluzione. $T=20^{\circ}\text{C}$; , $C^{\circ} = 80 \text{ mg/l}$, $\text{pH} = 7$ (valore di equilibrio); concentrazione carbone attivo = 5 g/l

Effetto della tipologia di carbone

Le figure V.8-12 riportano l'andamento della capacità di adsorbimento dei carboni attivi commerciali nei confronti del tricloroetilene. I dati sono realizzati tutti in condizioni di equilibrio caratterizzate da $T= 20^{\circ}\text{C}$ e $\text{pH}=7$ circa.

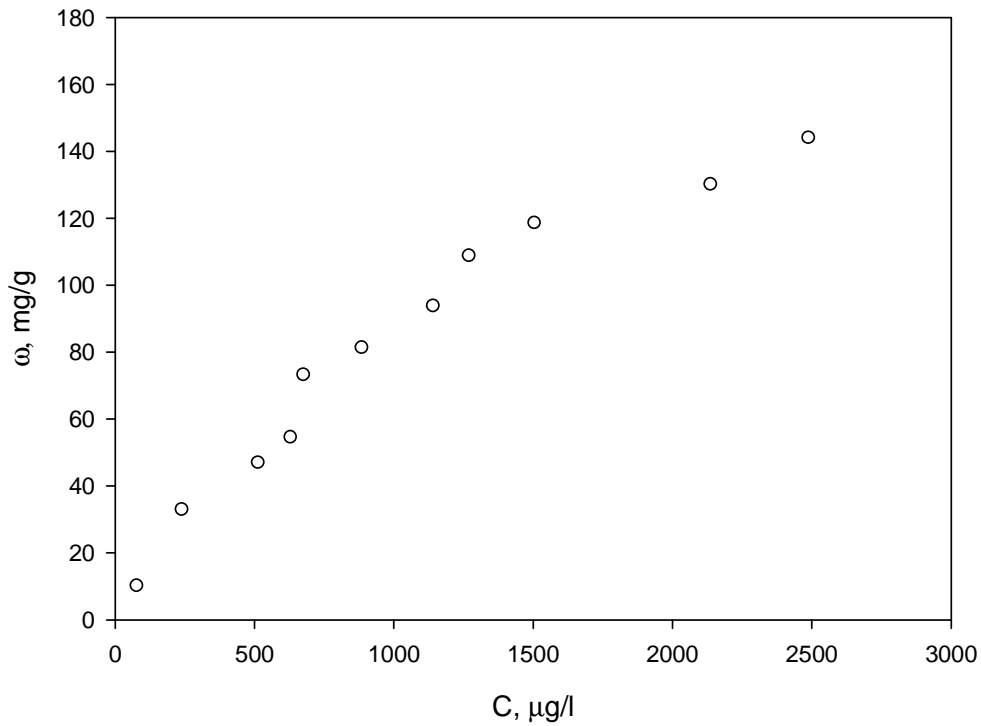


Figura V.8 – Isoterma di adsorbimento di tricloroetilene su carbone attivo Filtrasorb 400.
Condizioni di equilibrio: Temperatura: 20°C; pH=7

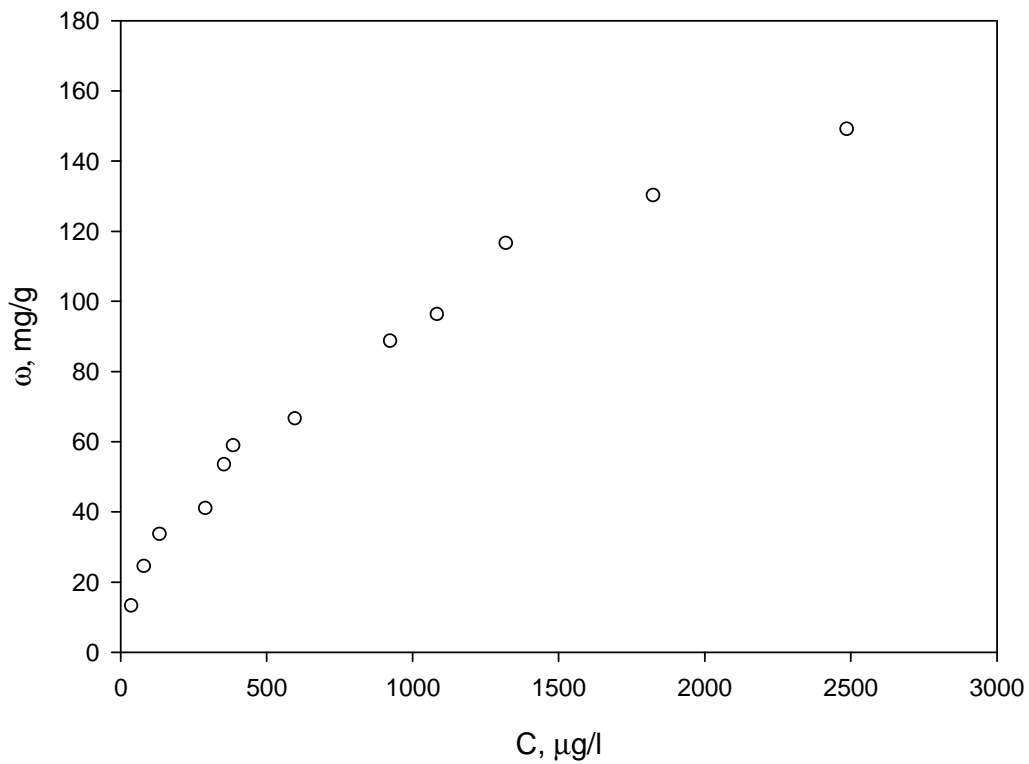


Figura V.9 – Isoterma di adsorbimento di tricloroetilene su carbone attivo Norit GCN 1240.
Condizioni di equilibrio: Temperatura: 20°C; pH=7

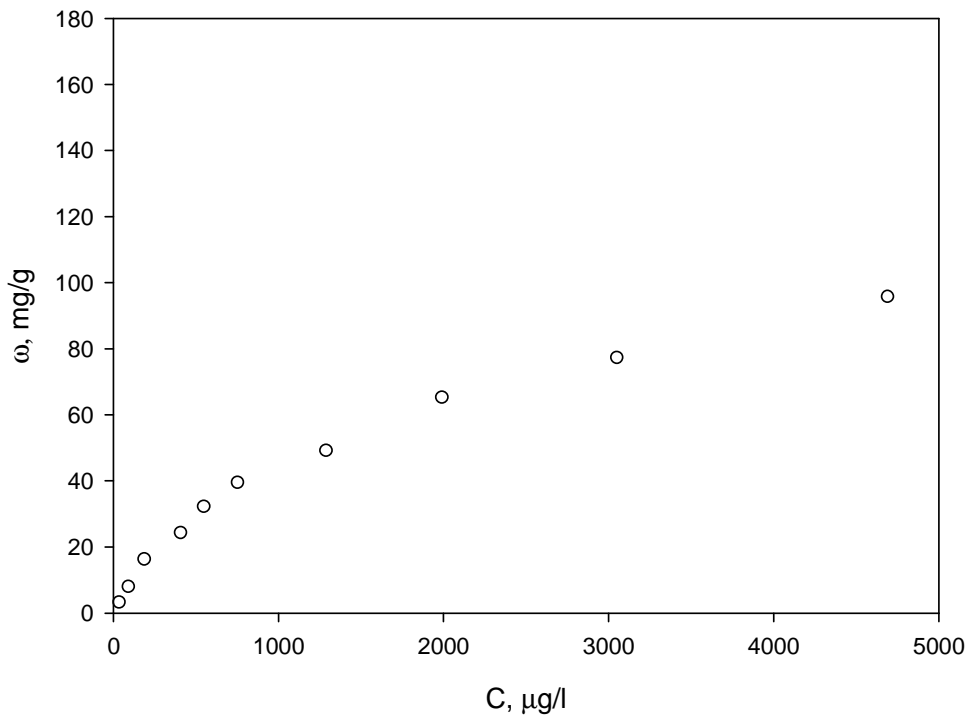


Figura V.10 – Isotherma di adsorbimento di tricloroetilene su carbone attivo Organosorb 10.
Condizioni di equilibrio: Temperatura: 20°C; pH=7

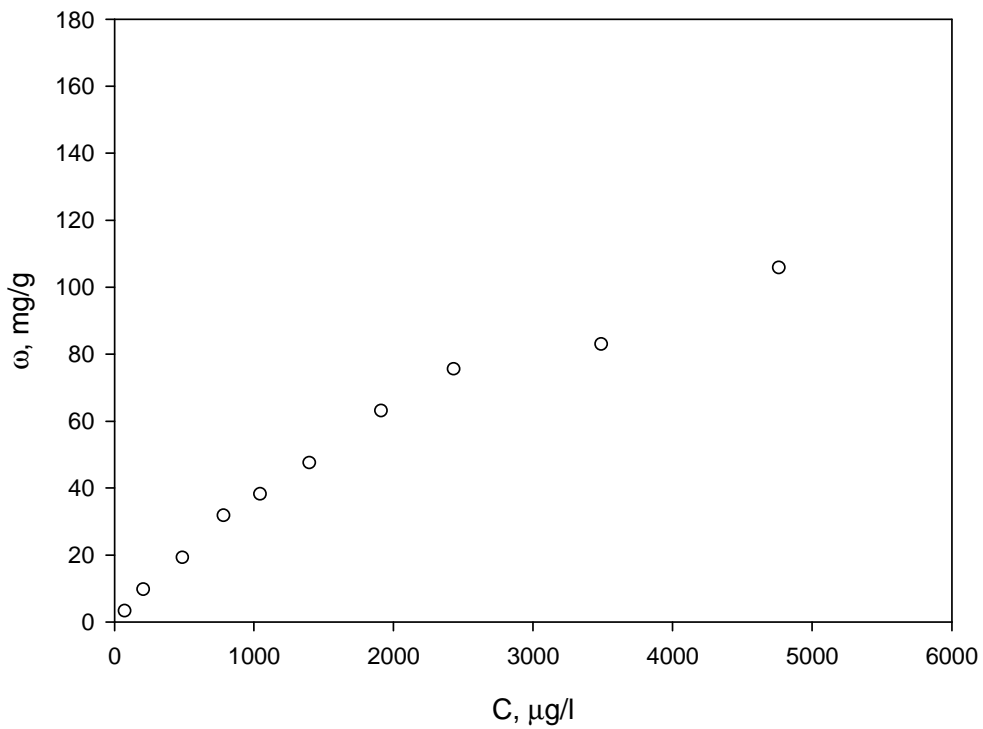


Figura V.11 – Isotherma di adsorbimento di tricloroetilene su carbone attivo Organosorb 10AA.
Condizioni di equilibrio: Temperatura: 20°C; pH=7

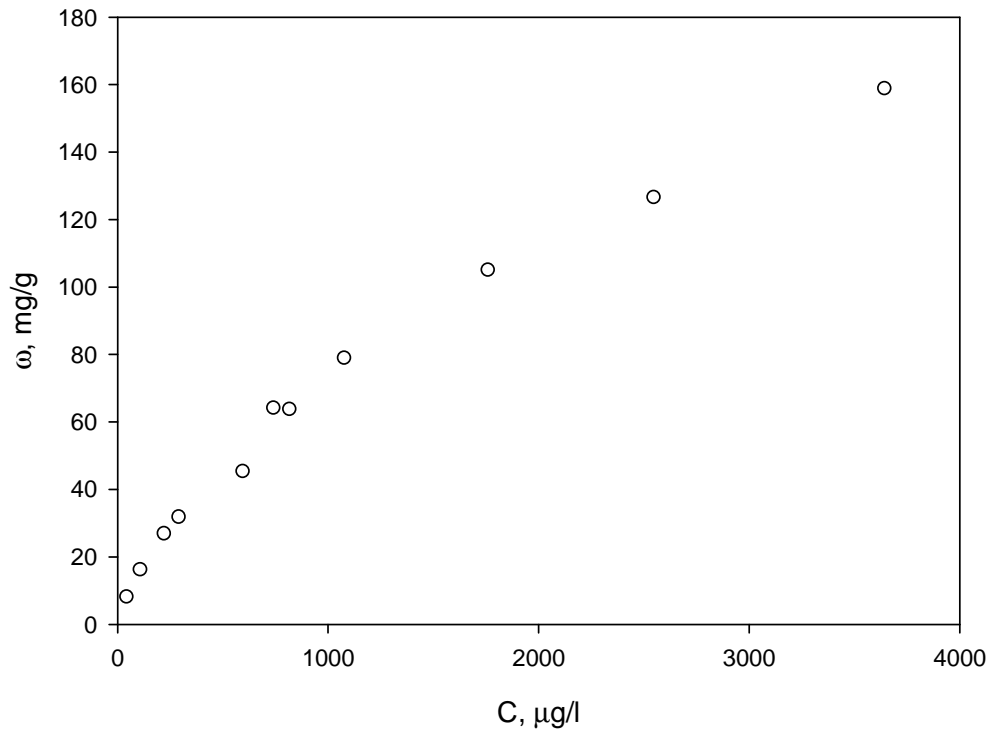


Figura V.12 – Isoterma di adsorbimento di tricloroetilene su carbone attivo Organosorb 10CO.
 Condizioni di equilibrio: Temperatura: 20°C; pH=7

Come è possibile notare dalle precedenti figure, tutte le isoterme hanno andamento monotono crescente e le capacità di adsorbimento sono sempre comprese entro range tipici dei carboni attivi (cfr § III.3). Il carbone attivo Norit GCN 1240 ha mostrato le capacità di adsorbimento maggiori, mentre l'Organosorb-10 è risultato avere le prestazioni peggiori. Nelle figure V.13-18 seguenti vengono, invece, riportate le isoterme di adsorbimento di tricloroetilene sui carboni attivi ottenuti mediante trattamenti superficiali.

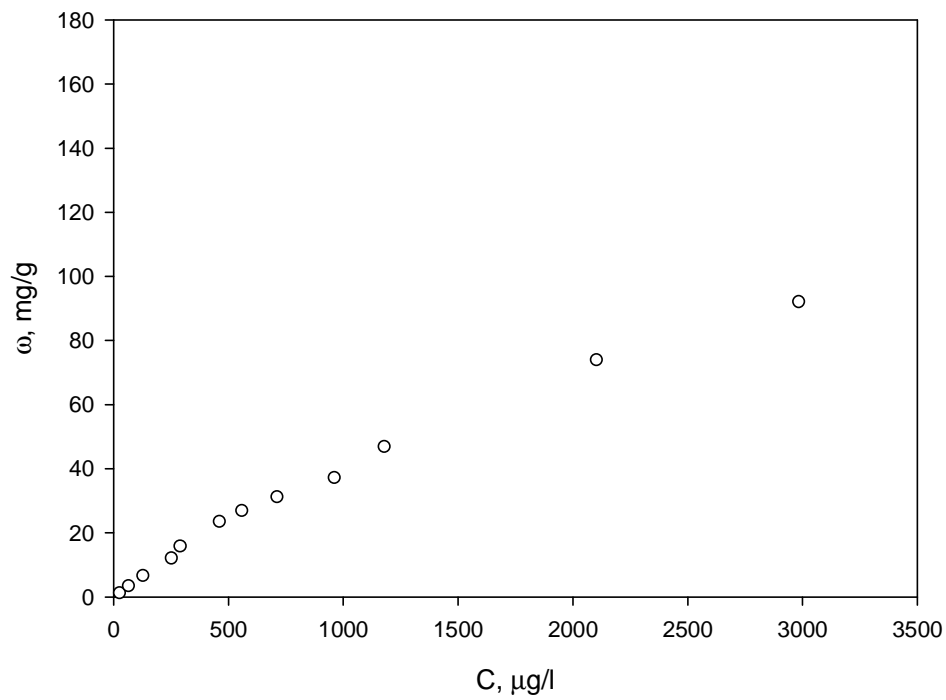


Figura V.13 – Isotherma di adsorbimento di tricloroetilene su carbone attivo Aquacarb 207EA trattato con HNO₃ 0.01M. Temperatura: 20°C

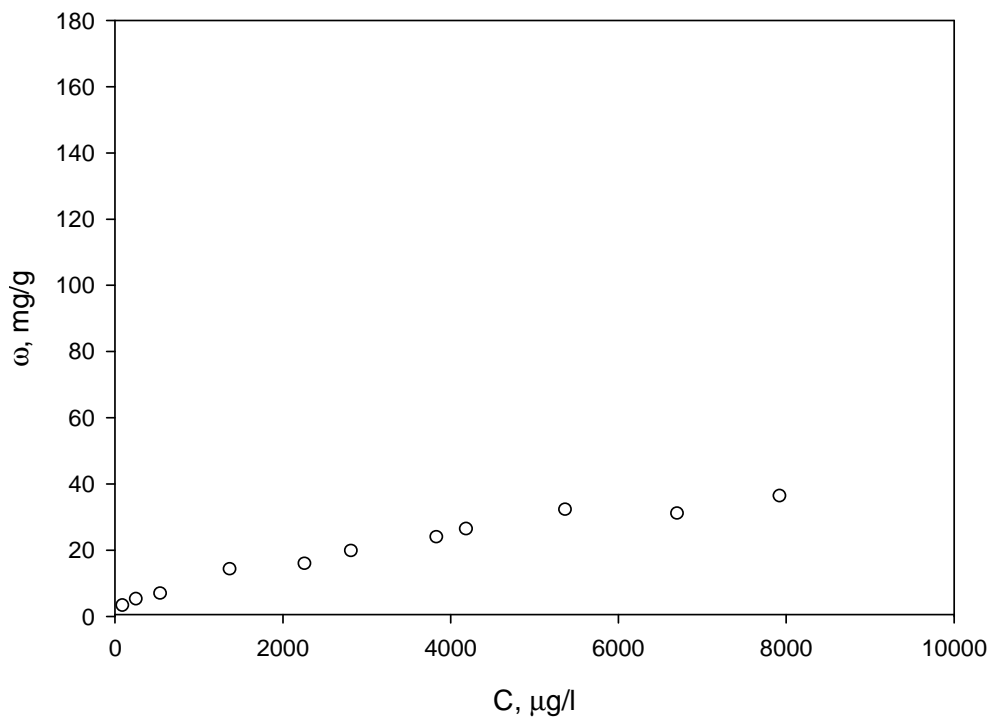


Figura V.14 – Isotherma di adsorbimento di tricloroetilene su carbone attivo Aquacarb 207EA trattato con HNO₃ 1M. Temperatura: 20°C

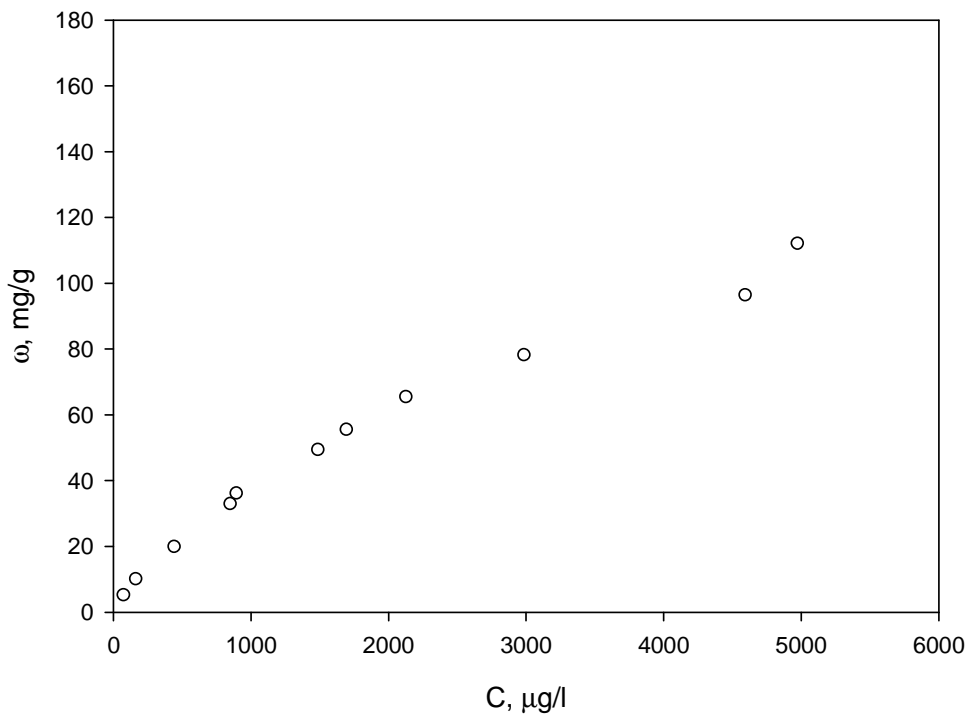


Figura V.15 – Isotherma di adsorbimento di tricloroetilene su carbone attivo Aquacarb 207EA trattato con HF 0.01M. Temperatura: 20°C

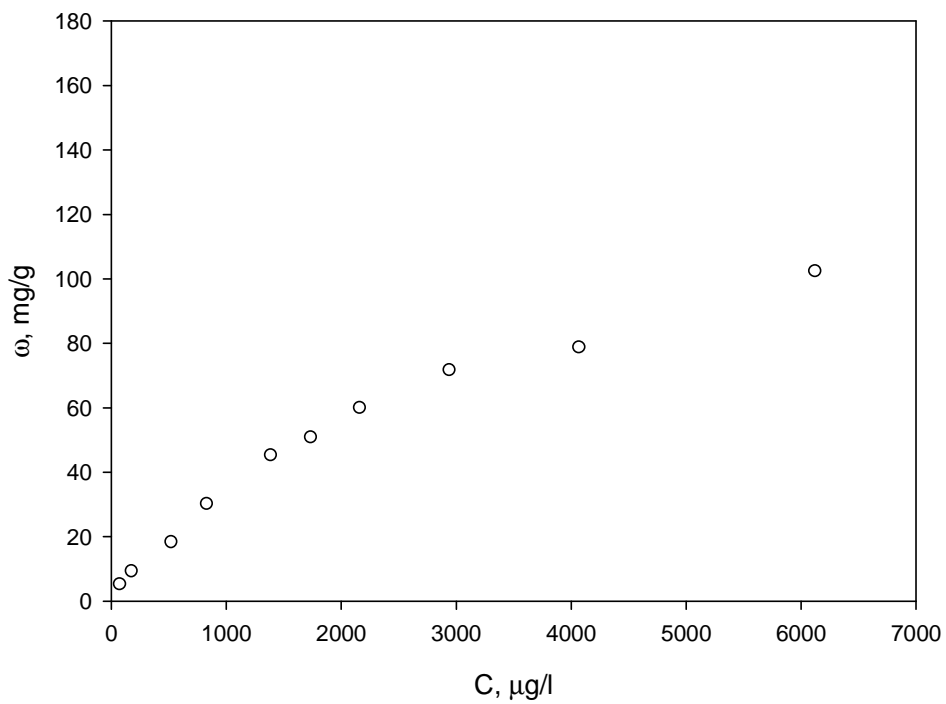


Figura V.16 – Isotherma di adsorbimento di tricloroetilene su carbone attivo Aquacarb 207EA trattato con HF 1M. Temperatura: 20°C

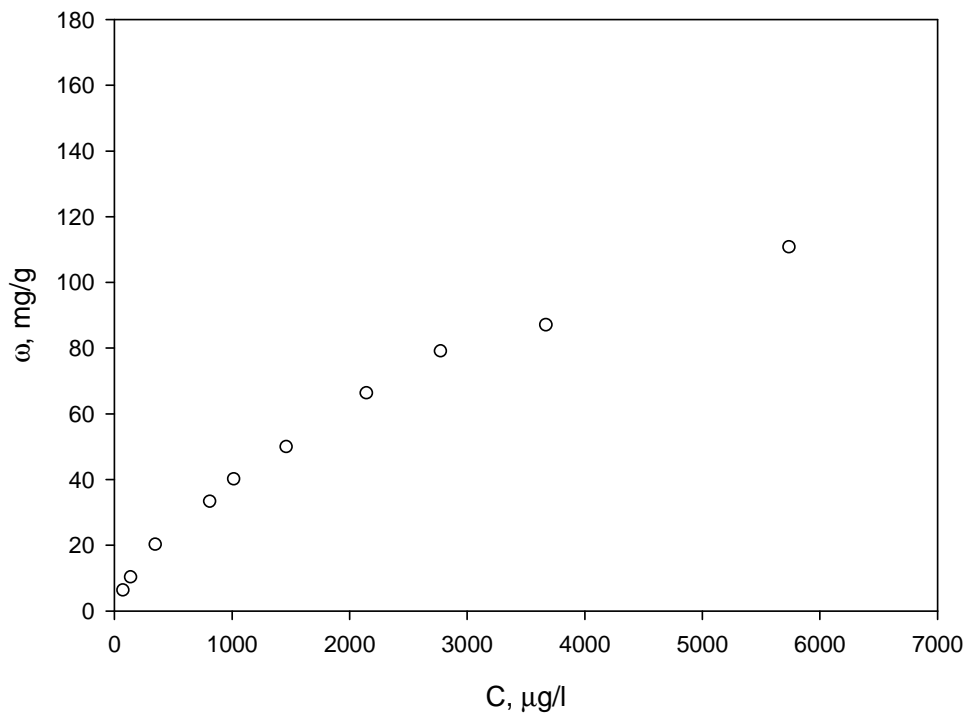


Figura V.17 – Isotherma di adsorbimento di tricloroetilene su carbone attivo Aquacarb 207EA trattato con HCl 0.01M. Temperatura: 20°C

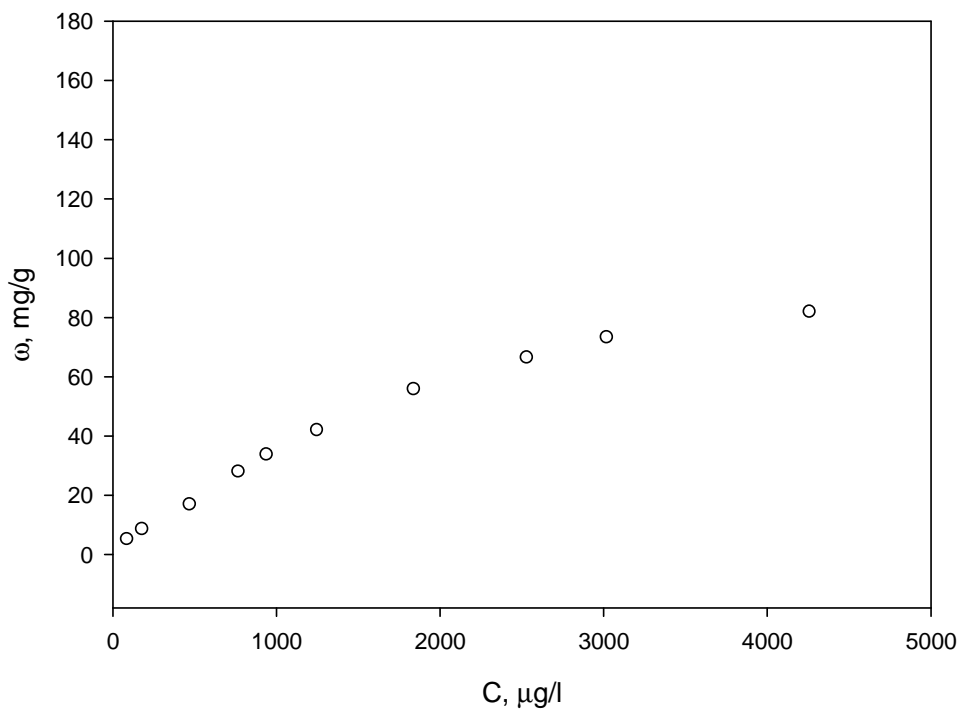


Figura V.18 – Isotherma di adsorbimento di tricloroetilene su carbone attivo Aquacarb 207EA trattato con HCl 1M. Temperatura: 20°C

Anche in questo caso, le isoterme di adsorbimento sono monotone crescenti e mostrano che in tutti i casi le capacità di adsorbimento sono minori rispetto al carbone non trattato. In particolare il carbone HN-1M è quello che ha manifestato il comportamento peggiore.

Vale la pena osservare che nelle figure V.8-18 si è impiegata la stessa scala per le ordinate in maniera da rendere più agevole il confronto tra le capacità di adsorbimento dei diversi carboni.

V.1.2 - Adsorbimento di tetracloroetilene

In questo paragrafo sono riportati i principali risultati ottenuti nel corso della sperimentazione per la valutazione delle isoterme di adsorbimento di tricloroetilene per ognuno dei parametri investigati.

Effetto della concentrazione e della temperatura

Nelle figure V.19-21 si riportano i risultati sperimentali alle diverse temperature investigate (10, 20, 35° e 50°C) e in corrispondenza di uno stesso valore di pH di equilibrio pari a 7. I dati sono stati realizzati utilizzando il carbone attivo Aquacarb 207EA, per il taglio granulometrico compreso tra 1.18÷1.40 mm.

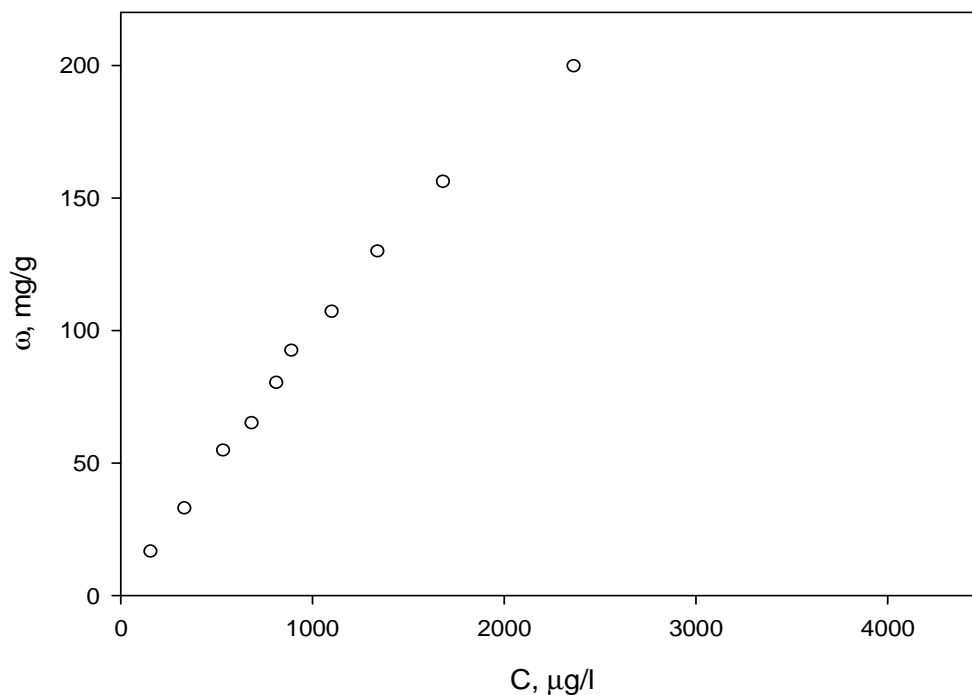


Figura V.19 - Isoterma di adsorbimento di tetracloroetilene su carbone attivo Aquacarb 207-EA®.

Condizioni di equilibrio: Temperatura: 10 °C. ; pH=7

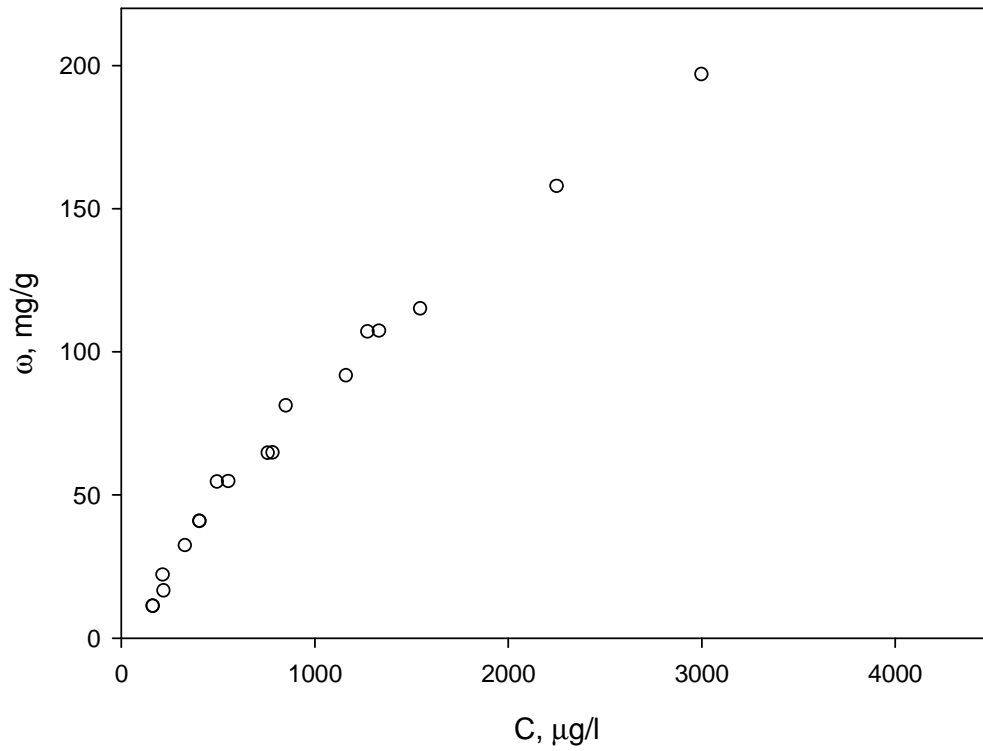


Figura V.20 - Isotherma di adsorbimento di tetracloroetilene su carbone attivo Aquacarb 207-EA®.

Condizioni di equilibrio: Temperatura: 20 °C. ; pH=7

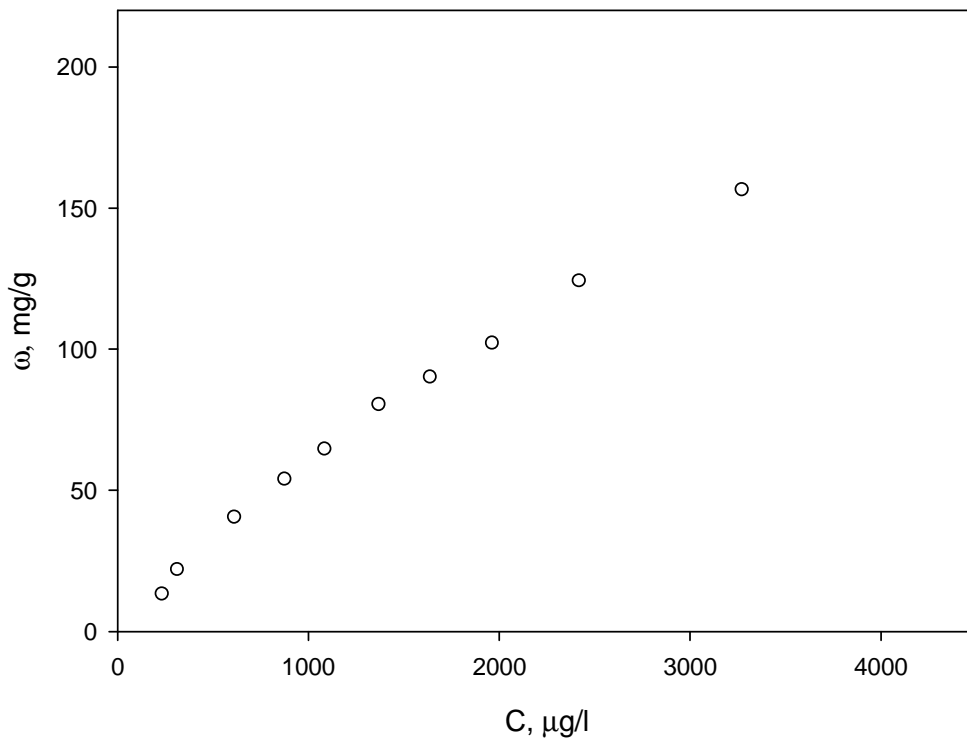


Figura V.21 - Isotherma di adsorbimento di tetracloroetilene su carbone attivo Aquacarb 207-EA®.

Condizioni di equilibrio: Temperatura: 35 °C. ; pH=7

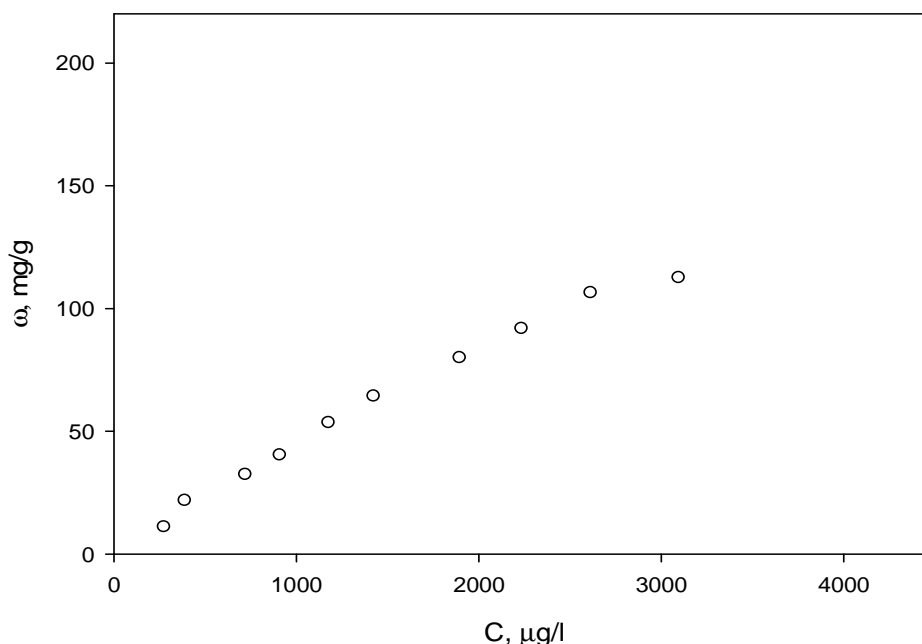


Figura V.22 - Isotherma di adsorbimento di tetracloroetilene su carbone attivo Aquacarb 207-EA®.

Condizioni di equilibrio: Temperatura: 50 °C. ; pH=7

Anche in questo caso le isoterme sono caratterizzate da una capacità di adsorbimento con un andamento monotono crescente con la concentrazione di tetracloroetilene in soluzione. Inoltre, tale capacità di adsorbimento decresce al crescere della temperatura in linea con la nota ipotesi di esotermicità dei fenomeni di adsorbimento.

V.1.3 – Adsorbimento multicomponente

La procedura sperimentale utilizzata per la realizzazione delle isoterme di adsorbimento monocomponente è stata impiegata anche nel caso multicomponente. In questo modo, è stata analizzata la capacità di adsorbimento del carbone Aquacarb 207EA nei confronti di tricloroetilene e tetracloroetilene quando essi sono presenti contemporaneamente in soluzione. A tal fine sono stati realizzati set di prove al variare delle concentrazioni iniziali dei due analiti in soluzione, e precisamente per tre diversi valori del rapporto tra le concentrazioni iniziali così definiti:

- $C_{\text{PCE}}^0 : C_{\text{TCE}}^0 = 2:1$
- $C_{\text{PCE}}^0 : C_{\text{TCE}}^0 = 1:1$
- $C_{\text{PCE}}^0 : C_{\text{TCE}}^0 = 1:2$

In tutte le prove la temperatura è stata fissata al valore di 20°C e il pH di equilibrio a valori intorno alla neutralità.

Nelle figure V.23-25 seguenti sono stati diagrammati gli andamenti delle capacità di adsorbimento separatamente per il tricloroetilene e il tetracloroetilene nei tre casi descritti:

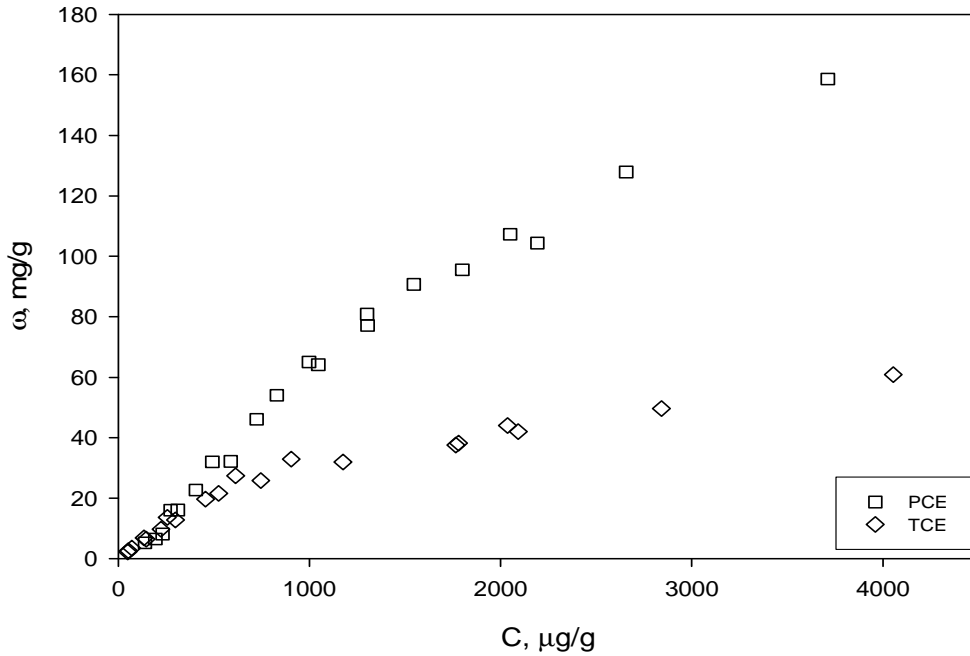


Figura V.23 – Andamento della capacità di adsorbimento di tricloroetilene e di tetracloroetilene in sistema multicomponente. $T=20^{\circ}\text{C}$; $C_{\text{PCE}}^0 : C_{\text{TCE}}^0 = 2:1$

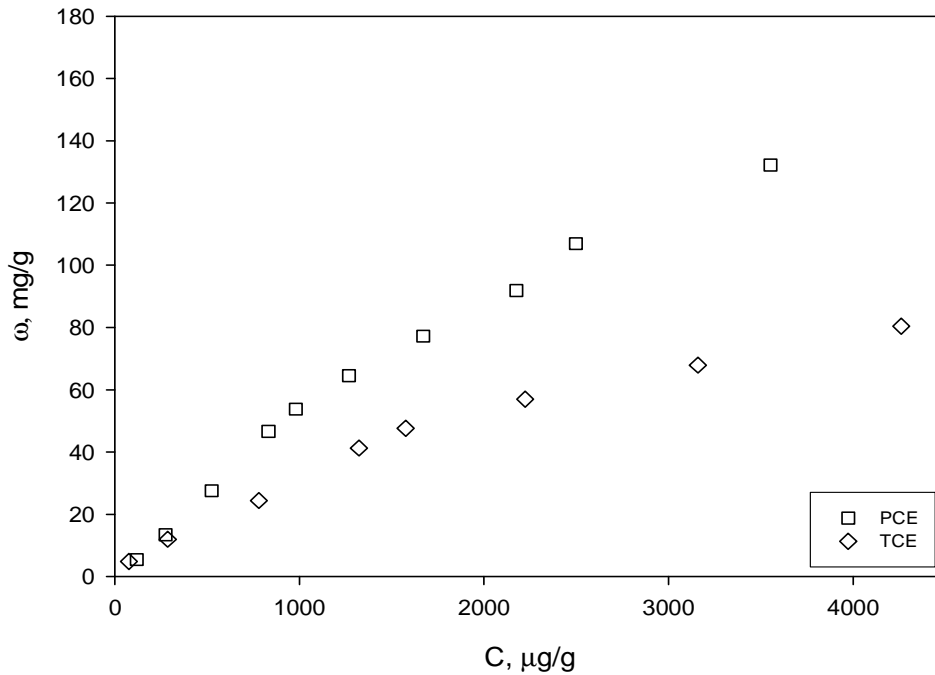


Figura V.24 – Andamento della capacità di adsorbimento di tricloroetilene e di tetracloroetilene in sistema multicomponente. $T=20^{\circ}\text{C}$; $C_{\text{PCE}}^0 : C_{\text{TCE}}^0 = 1:1$

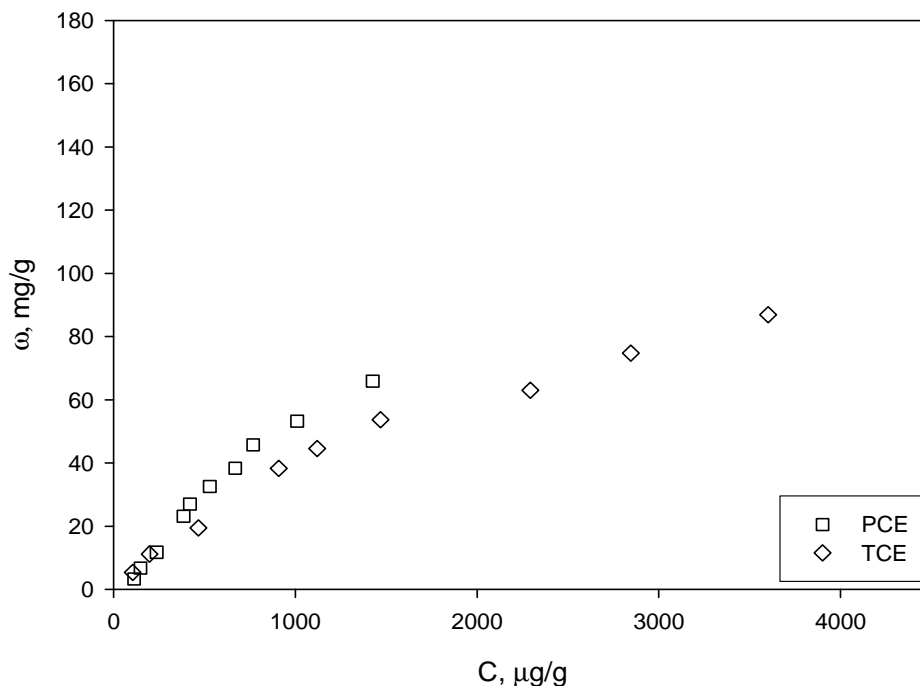


Figura V.25 – Andamento della capacità di adsorbimento di tricloroetilene e di tetracloroetilene in sistema multicomponente. $T=20^{\circ}\text{C}$; $C_{\text{PCE}}^0 : C_{\text{TCE}}^0 = 1:2$

Come è possibile osservare, al variare del rapporto tra le concentrazioni iniziali dei due composti le capacità di adsorbimento di entrambi variano. Per entrambi i composti, una maggiore concentrazione relativa all'altro composto si traduce in un aumento delle capacità di adsorbimento.

V.2 - RISULTATI DELLO STUDIO CINETICO

In questo paragrafo sono riportati i risultati ottenuti nel corso dell'indagine sperimentale per lo studio cinetico in colonna a letto fisso dei processi di adsorbimento di tricloroetilene su carbone attivo Aquacarb 207EA. Lo studio è stato mirato alla valutazione dell'influenza di portata e concentrazione di inquinante, così come indicato nel piano sperimentale di cui al paragrafo VI.2. Nel corso di tutte le prove per la realizzazione di curve di breakthrough il valore della massa di carbone è stato mantenuto costante e pari a 0.25 g e la granulometria è stata fissata al valore $0.1\div 0.2$ mm. Tale classe granulometrica ha determinato una zona di trasferimento di materia all'interno del letto di carbone di altezza minore del letto stesso, in modo da poter avere una concentrazione in uscita nulla nei primi minuti di esercizio della colonna e ottenere curve di "breakthrough" adeguatamente sviluppate, cioè con valori di concentrazione normalizzata crescenti da valori prossimi a zero fino a uno.

In figura V.26-28 sono riportate le curve di breakthrough per l'adsorbimento di tricloroetilene al variare della portata di alimentazione e per valori costanti della massa (0.25 g) e della concentrazione di alimentazione della soluzione (3 mg/l):

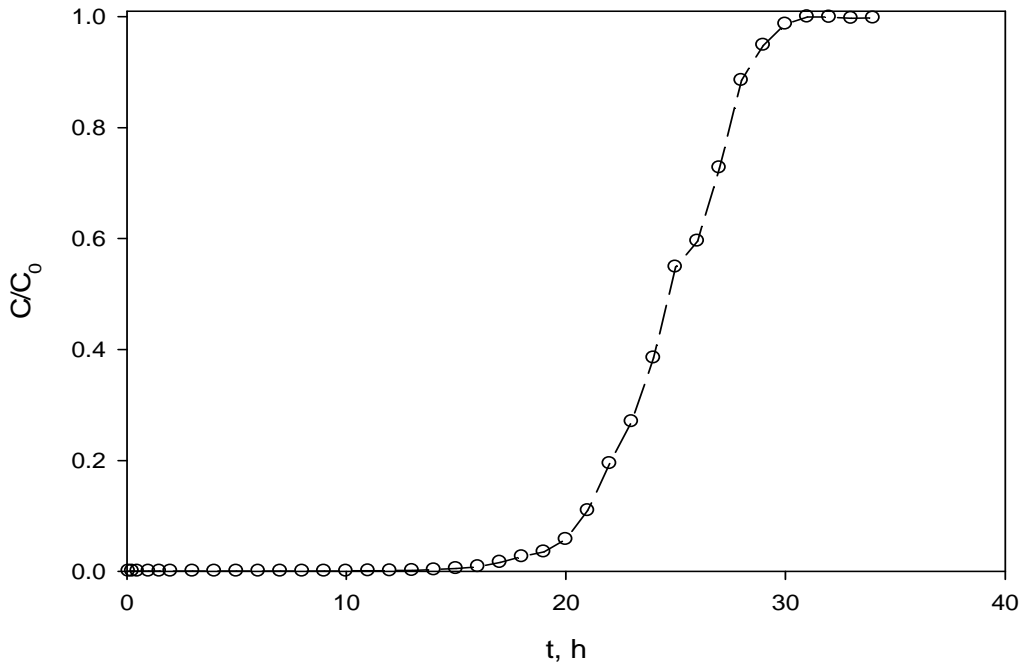


Figura V.26 – Curva di “breakthrough” di adsorbimento di tricloroetilene su carbone attivo
 Aquacarb 207EA $Q=5$ ml/min. $C_o = 3$ mg/l; $m= 0.25$ g

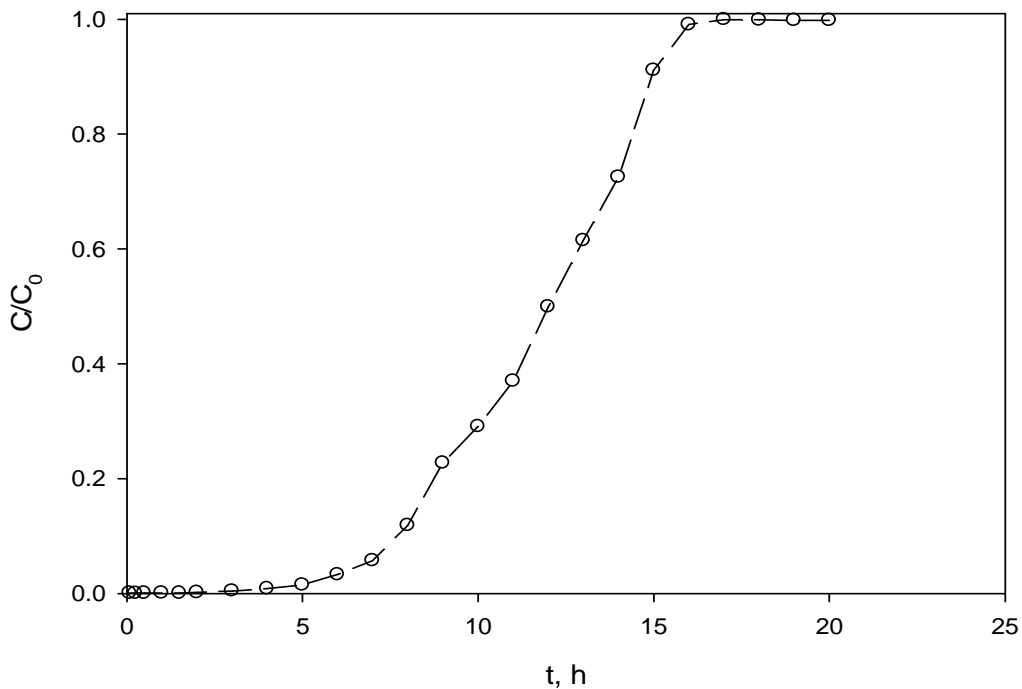


Figura V.27 – Curva di “breakthrough” di adsorbimento di tricloroetilene su carbone attivo
 Aquacarb 207EA $Q=10$ ml/min. $C_o = 3$ mg/l; $m= 0.25$ g

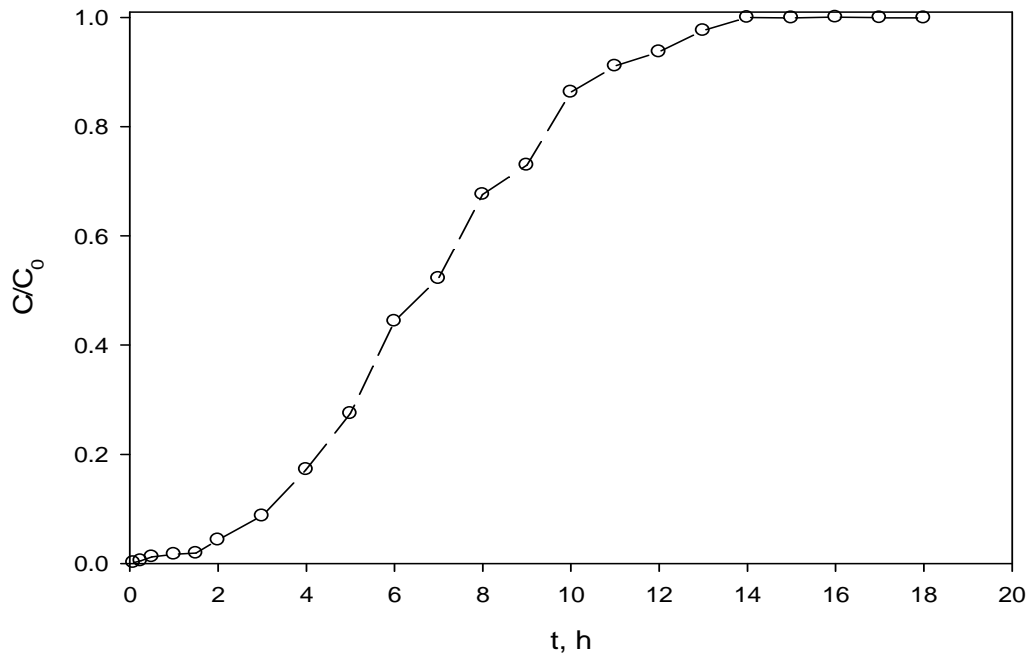


Figura V.28 – Curva di “breakthrough” di adsorbimento di tricloroetilene su carbone attivo
Aquacarb 207EA $Q=20$ ml/min. $C_o = 3$ mg/l; $m = 0.25$ g

Le curve mostrano tutte il caratteristico andamento a sigmoide con raggiungimento di una condizione asintotica. I tempi di prova sono sempre superiore alle 12 ore e dipendono fortemente dalle condizioni operative.

In figura V.29-30 sono riportate le curve di breakthrough per l’adsorbimento di tricloroetilene al variare della concentrazione della soluzione di alimentazione e per valori costanti della massa (0.25 g) e della portata di alimentazione della soluzione (10 ml/min). In questo caso l’effetto sull’andamento delle curve di breakthrough è molto meno evidente.

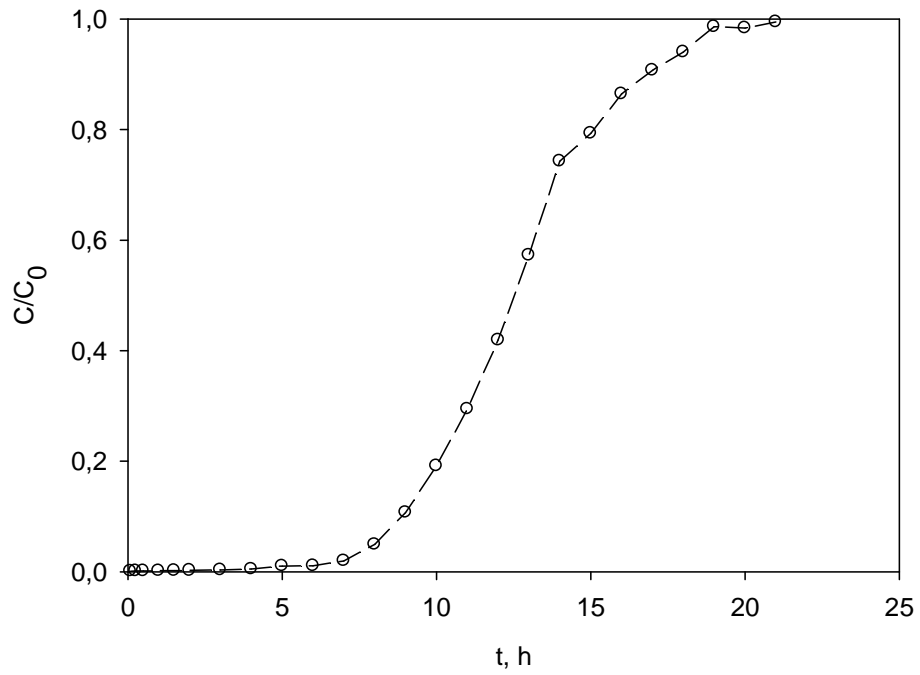


Figura V.29 – Curva di “breakthrough” di adsorbimento di tricloroetilene su carbone attivo
 Aquacarb 207EA $C_o = 1 \text{ mg/l}$; $Q=10 \text{ ml/min}$; $m= 0.25 \text{ g}$

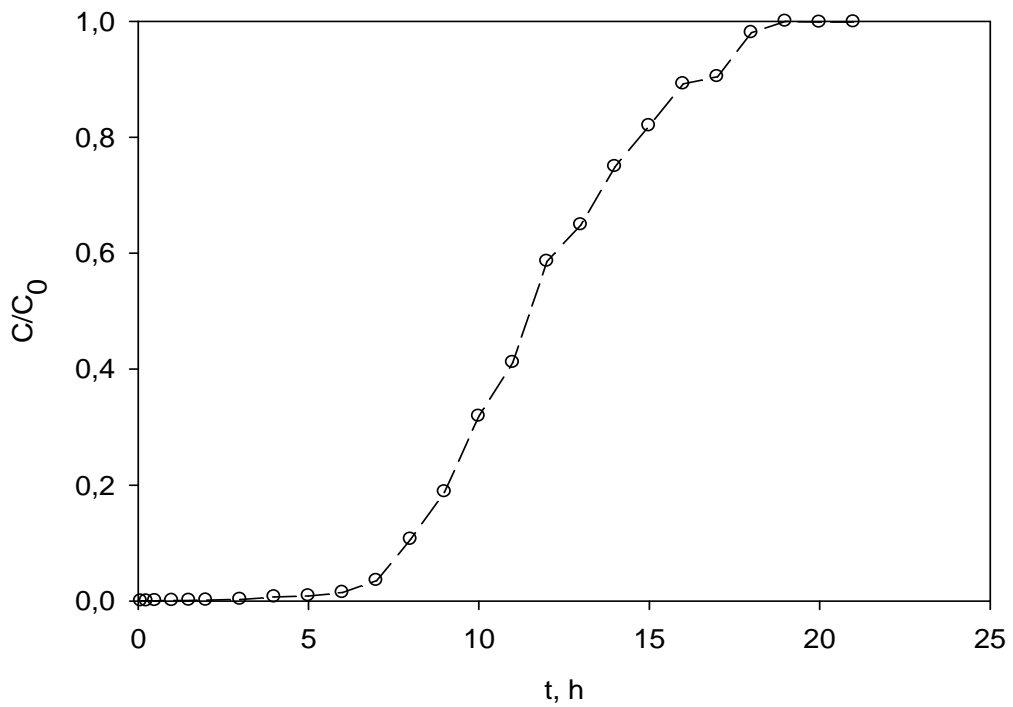


Figura V.30 – Curva di “breakthrough” di adsorbimento di tricloroetilene su carbone attivo
 Aquacarb 207EA $C_o = 6 \text{ mg/l}$; $Q=10 \text{ ml/min}$; $m= 0.25 \text{ g}$

Capitolo 6

DISCUSSIONE

In questo capitolo sono analizzati e discussi nel dettaglio i risultati sperimentali relativi allo studio dei fenomeni di adsorbimento di tricloroetilene e tetracloroetilene da soluzioni acquose su carboni attivi, riportati nel precedente capitolo. La trattazione è stata distinta tra studio termodinamico e studio cinetico. A valle di un'analisi fenomenologica dei risultati, le evidenze sperimentali sono state messe in relazione con le caratteristiche fisiche e chimiche dei solidi, con l'obiettivo di ricavarne delle utili indicazioni. Inoltre, sono stati proposti dei modelli di adsorbimento per il fittine dell'intero set di dati sperimentali, sia per lo studio termodinamico che per quello cinetico, con l'obiettivo di fornire una possibile interpretazione dell'effetto dei parametri di processo investigati.

Infine, viene fornita una possibile interpretazione delle dinamiche alla base dei fenomeni di adsorbimento dei composti in esame

VI.1 - ANALISI TERMODINAMICA

VI.1.1 - Adsorbimento di tricloroetilene

Analisi dei dati sperimentali

L'analisi della letteratura ha evidenziato che il fenomeno dell'adsorbimento di microinquinanti organici su carbone attivo è fortemente dipendente dalla temperatura, che rappresenta uno dei parametri di maggior interesse per queste applicazioni. In figura VI.1 si riporta il confronto tra le isoterme di adsorbimento di tricloroetilene alle diverse temperature investigate, tutte in corrispondenza di un pH di equilibrio prossimo alla neutralità e utilizzando il carbone attivo Aquacarb 207EA:

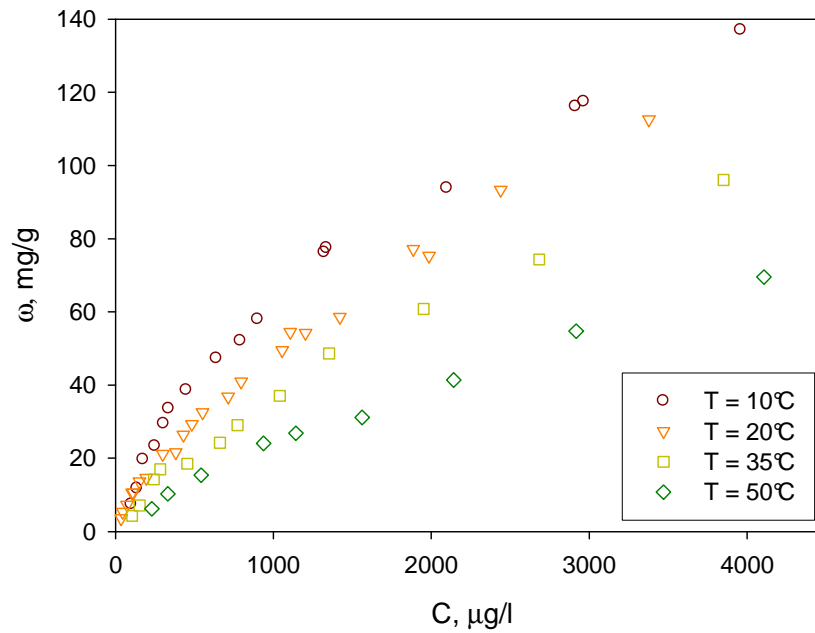


Figura VI.1: Confronto tra isoterme di adsorbimento di una soluzione di tricloroetilene su carbone attivo Aquacarb 207EA in funzione della temperatura. $pH=7$

Dalla figura precedente è possibile notare che l'andamento della capacità di adsorbimento è monotona con la temperatura; essa diminuisce nel passaggio da 10° a 50°C, in accordo le indicazioni teoriche e di letteratura secondo cui l'adsorbimento è un fenomeno esotermico, e quindi favorito alle basse temperature. Inoltre, i valori della capacità di adsorbimento del carbone, in corrispondenza di un valore di concentrazione di equilibrio preso come riferimento e pari a 1000 $\mu\text{g/l}$, sono compresi tra 20÷60 mg/g , valori molto simili a quelli riportati in letteratura per l'adsorbimento di tricloroetilene su carboni attivi granulari (cfr § III.3).

In figura VI.2 è invece riportato un confronto tra le capacità di adsorbimento di tricloroetilene per diversi valori del pH di equilibrio e alla temperatura di 20°C. Come è possibile osservare, il pH non influenza in maniera apprezzabile le capacità di adsorbimento. Analogamente, anche la salinità non ha alcuna influenza (cfr figura V.9) su questo parametro, da cui si può dedurre che l'adsorbimento di tricloroetilene è indipendente dalla presenza di ioni inorganici in soluzione.

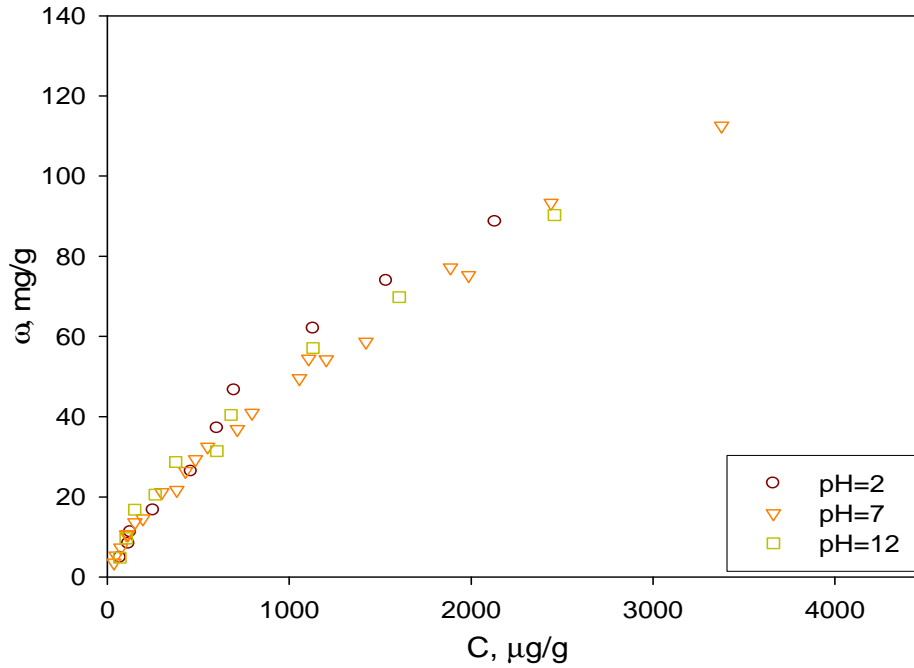


Figura VI.2: Confronto tra isoterme di adsorbimento di una soluzione di tricloroetilene su carbone attivo Aquacarb 207EA in funzione del pH di equilibrio. $T=20^{\circ}\text{C}$

In figure VI.3-4 sono riportati dei confronti tra le isoterme di adsorbimento di tricloroetilene, tutte realizzate alla temperatura di 20°C , relativi all'intero set di carboni utilizzato. Per esigenze di chiarezza espositiva, la trattazione relativa ai carboni attivi commerciali è stata separata da quella relativa ai carboni ottenuti da trattamento superficiale acido.

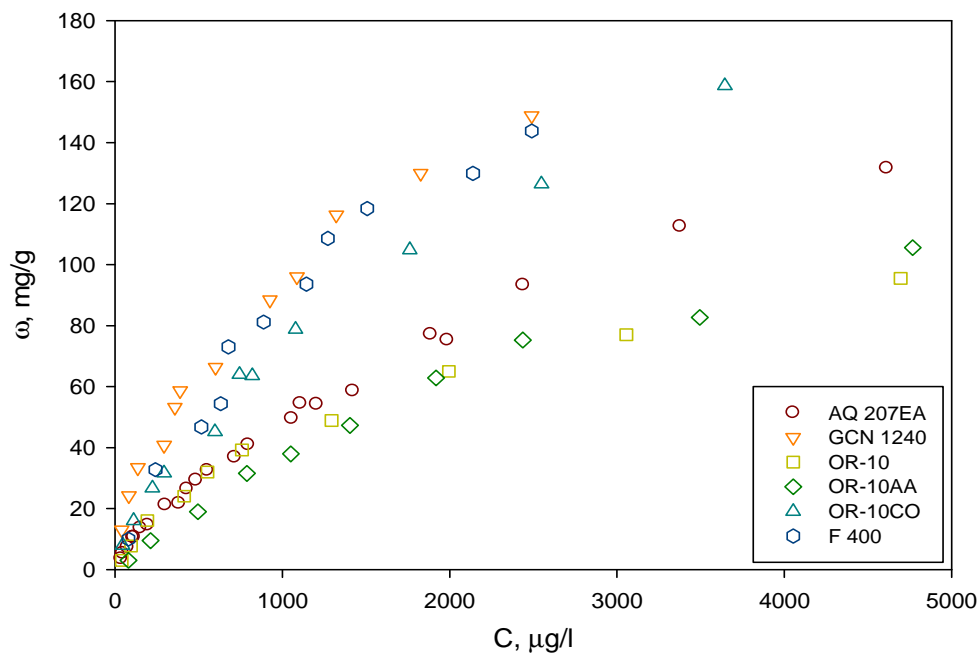


Figura VI.3 – Confronto tra isoterme di adsorbimento di una soluzione di tricloroetilene in funzione della tipologia di carbone attivo utilizzato. Temperatura: 20°C

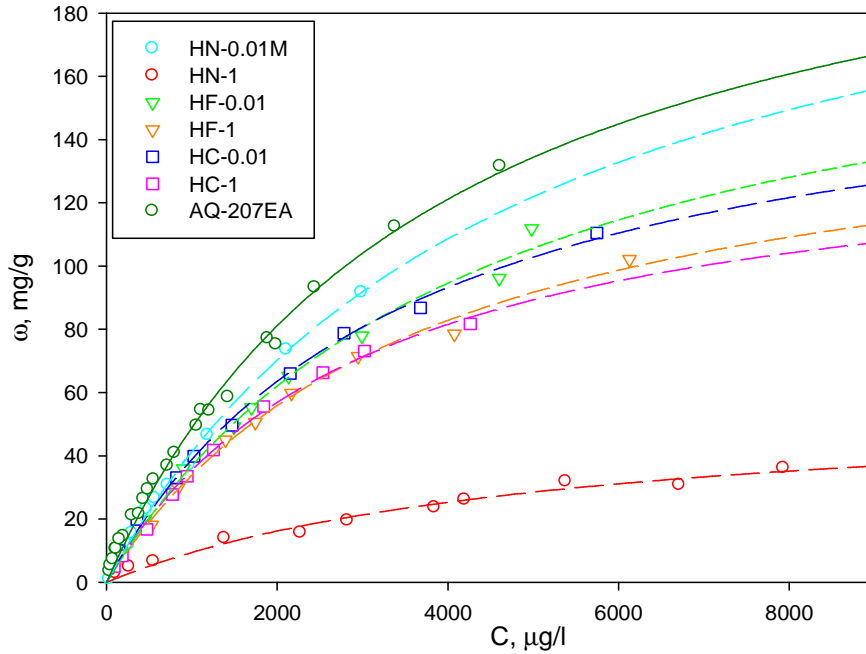


Figura VI.4 – Confronto tra le isoterme di adsorbimento di tricloroetilene carboni attivi ottenuti tramite trattamento acido dall'Aquacarb 207EA. Temperatura: 20°C

Come è possibile osservare, le isoterme hanno tutte uno stesso andamento monotono crescente e non lineare. Le capacità di adsorbimento osservate per i vari carboni in alcuni casi risultano essere significativamente diverse, in altri invece risultano comparabili; inoltre, il carbone Norit GCN 1240 è quello che ha mostrato le prestazioni migliori. Nel caso dei carboni derivanti da trattamento si nota, inoltre, che per i tutti i trattamenti, ad ogni livello di concentrazione, le capacità di adsorbimento risultano essere inferiori a quella del carbone non trattato. Al fine di ricavarne ulteriori utili indicazioni, per i carboni attivi ottenuti mediante trattamento con acidi si è scelto di analizzare separatamente gli effetti dei singoli trattamenti sulle capacità di adsorbimento, salvo poi ricondurre le prestazioni di tutti i carboni ad un unico criterio interpretativo.

In figura VI.5 si riportano le isoterme di adsorbimento di tricloroetilene su carboni attivi trattati con HNO_3 alle due diverse concentrazioni confrontate con l'isoterma riferita al carbone Aquacarb 207EA non trattato (anche i questi casi le linee tratteggiate sono indicative dell'andamento dei punti sperimentali e non sono rappresentative di un'interpretazione modellistica mediante regressione dei dati):

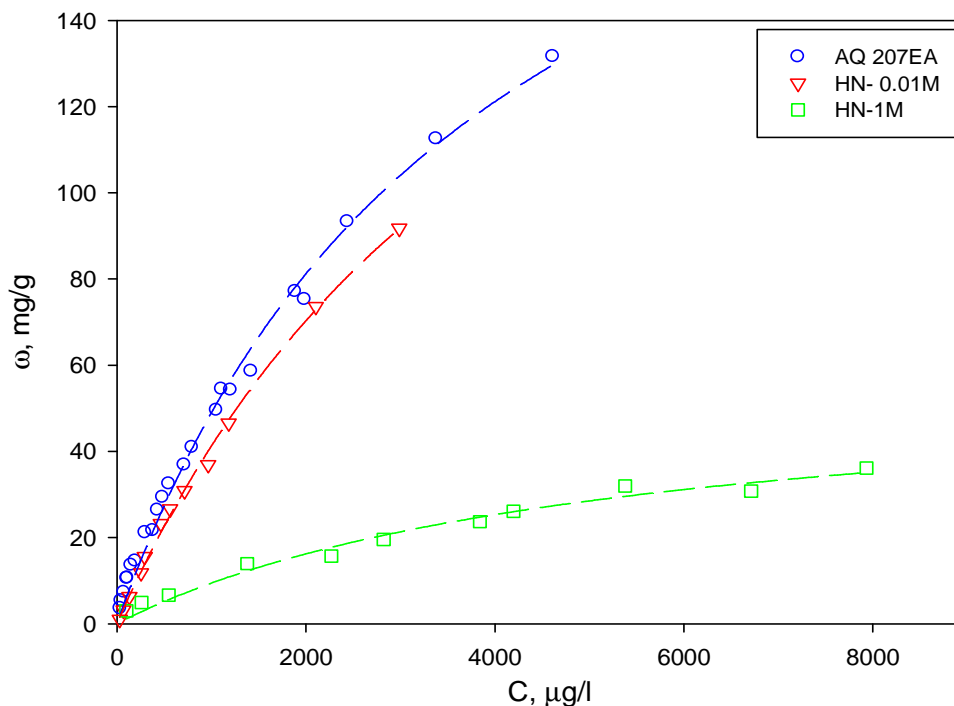


Figura VI.5 – Confronto tra isoterme di adsorbimento di una soluzione di tricloroetilene su carbone commerciale Aquacarb 207EA e carboni trattati con HNO_3 0.01 M ed 1 M. Temperatura: $20^\circ C$

Si osserva che il trattamento con acido nitrico riduce la capacità di adsorbimento di TCE e tale effetto è incrementale con la concentrazione di impregnante e diviene particolarmente evidente per il carbone trattato con acido in concentrazione 1 M.

Tale comportamento può essere messo in relazione, prima di tutto, con una sensibile diminuzione dei valori della superficie specifica a seguito del trattamento (cfr. tabella IV.10). Inoltre, in seguito al trattamento si è avuta un'acidificazione della superficie del carbone e l'aumento su di essa dei gruppi funzionali contenenti ossigeno (cfr. tabella IV.13) i quali, in linea con quanto riportano gli studi di Karanfil e Dastgheib (2004) ed Ania *et al.* (2002), riducono l'adsorbimento di alcuni composti organici, tra cui il tricloroetilene. Tale effetto può essere ricondotto ad un meccanismo di repulsione tra gli elettroni del doppio legame della molecola di tricloroetilene ed il carattere nucleofilo dei gruppi funzionali a carattere acido contenenti ossigeno.

In figura VI.6 sono rappresentati gli andamenti delle isoterme di adsorbimento di TCE su carboni attivi trattati con HF alle due concentrazioni:

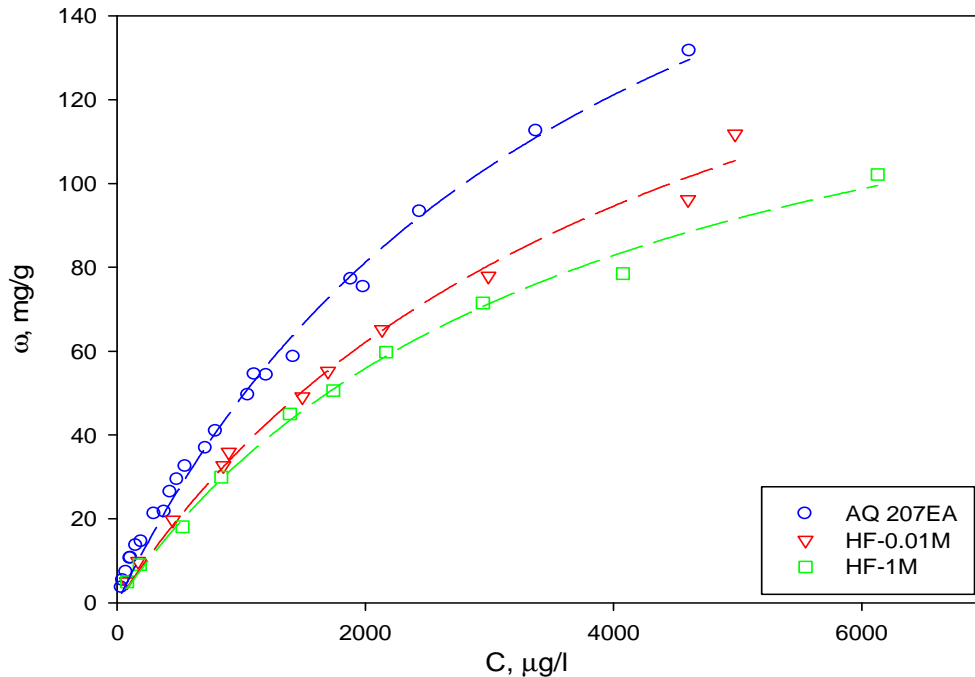


Figura VI.6 – Confronto tra isoterme di adsorbimento di una soluzione di tricloroetilene su carbone commerciale Aquacarb 207EA e carboni trattati con HF 0.01 M ed 1 M. Temperatura: 20°C

Anche in questo caso è evidente come il trattamento abbia un effetto negativo sulla capacità di adsorbimento, la quale diminuisce all'aumentare della concentrazione di impregnante. Tuttavia, diversamente dal caso precedente, la differenza tra le capacità di adsorbimento ha una minore entità. In effetti, il trattamento con acido fluoridrico fa diminuire l'estensione della superficie specifica (cfr. tabella IV.10) e ciò giustifica la differenza rispetto al carbone non trattato; fa diminuire, seppur in maniera lieve, il contenuto di O, rimuovendo soprattutto gli ossidi inorganici e fa aumentare quello di C (cfr. tabella IV.11). Contemporaneamente determina un aumento dell'acidità del carbone testimoniata dall'aumento dei gruppi funzionali a carattere acido, da una diminuzione di quelli a carattere basico e dalla diminuzione del valore del pH_{PZC} (cfr. tabelle IV.13 e IV.12).

La figura VI.7 descrive l'effetto che i trattamenti con acido cloridrico producono sulla capacità di adsorbimento di tricloroetilene:

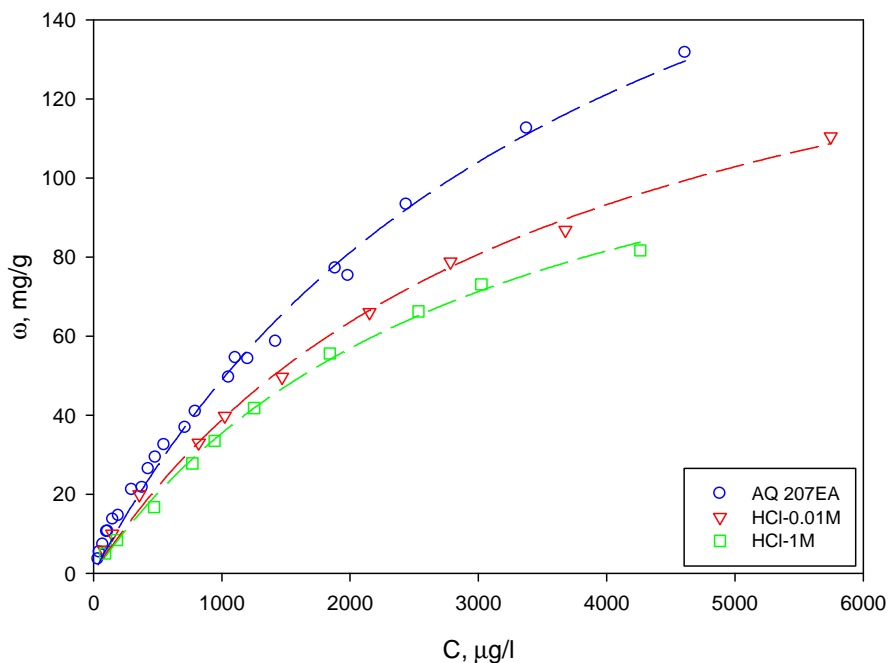


Figura VI.7 – Confronto tra isoterme di adsorbimento di una soluzione di tricloroetilene su carbone commerciale Aquacarb 207EA e carboni trattati con HCl 0.01 M ed 1 M. Temperatura: 20°C

Similmente al caso precedente, i trattamenti riducono la capacità di adsorbimento ω all'aumentare della concentrazione dell'acido impiegato nel trattamento. In questo caso, i valori delle superfici specifiche dei carboni trattati sono praticamente uguali tra loro e minori rispetto a quella del carbone non trattato (cfr. tabella IV.10). Per i carboni trattati, anche le concentrazioni di gruppi acidi e basici sulla superficie risultano essere molto simili (cfr. tabella IV.13). Pertanto, la differenza nelle prestazioni tra i due carboni trattati può essere ricondotta ad una riduzione progressiva del contenuto percentuale di C ed un aumento di alcuni elementi, primo tra tutti il Cl, che si attaccano sul carbone, riducendone il volume dei micropori.

Interpretazione dei risultati sperimentali

Le caratteristiche chimiche e fisiche di tutti i carboni sin qui analizzati, riportate al capitolo IV, sono state messe in relazione con le prestazioni da essi mostrate. Il campione di carboni analizzato (costituito da un totale di 12 elementi) sembra essere sufficientemente ampio e con caratteristiche tali da descriverne esaustivamente i range di variabilità. L'obiettivo è quello di ricondurre la differenza tra le capacità di adsorbimento (negativa o positiva che sia) a corrispondenti differenze nei valori di parametri significativi tra i carboni attivi analizzati.

A tal fine, a partire dalle isoterme di adsorbimento riportate nelle figure VI.3-4 sono stati estrapolati i valori della capacità di adsorbimento in corrispondenza di una stessa concentrazione di equilibrio pari a 2000 $\mu\text{g/l}$ e sono stati diagrammati in funzione di:

- Superficie specifica B.E.T. (m^2/g);
- Somma delle concentrazione di gruppi funzionali acidi superficiali (mmol/g);
- Somma delle concentrazione di gruppi funzionali basici superficiali (mmol/g);
- Percentuale in peso di Carbonio sulla superficie del carbone (%).

Alla luce di quanto riferito in precedenza, infatti, questi parametri sembrano avere un'influenza sulle capacità di adsorbimento dei carboni analizzati, con la possibilità di avere anche effetti sinergici o additivi.

In queste ipotesi, la capacità di adsorbimento risulta essere funzione di più parametri per cui non è suscettibile di un'unica rappresentazione grafica in grado di descrivere contemporaneamente tutte le dipendenze funzionali. Per questo motivo, nel seguito, sono presentati separatamente gli andamenti della capacità di adsorbimento rispetto ai singoli parametri individuati in precedenza, ma, chiaramente, l'interpretazione di ogni singolo diagramma non può prescindere dalla valutazione congiunta di tutti gli altri.

Per ragioni di chiarezza, anche in questo caso le analisi sono presentate separatamente per i carboni commerciali e per quelli derivanti da trattamenti superficiali.

In figure VI.8-9 si riporta l'andamento delle capacità di adsorbimento ω estrapolate per i vari carboni analizzati, in funzione della superficie B.E.T., dove la retta non è rappresentativa di una regressione lineare dei punti sperimentali e non costituisce un modello:

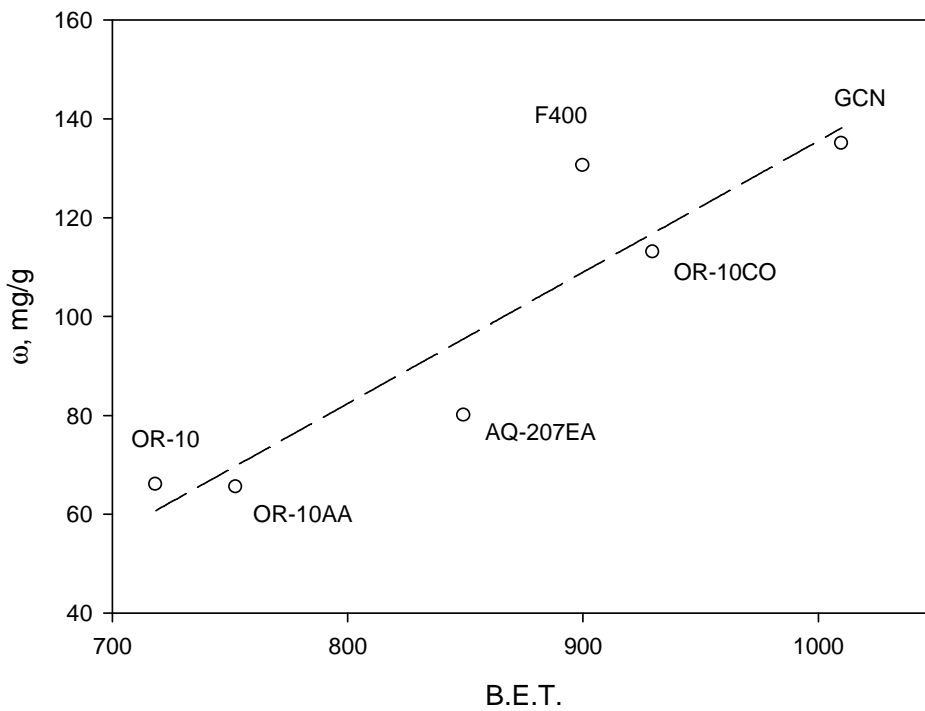


Figura VI.8 – Andamento della capacità di adsorbimento dei carboni attivi commerciali, calcolata in corrispondenza di un valore medio della concentrazione di equilibrio pari a 2000 $\mu\text{g/l}$, in funzione della superficie B.E.T. $T=20^\circ\text{C}$

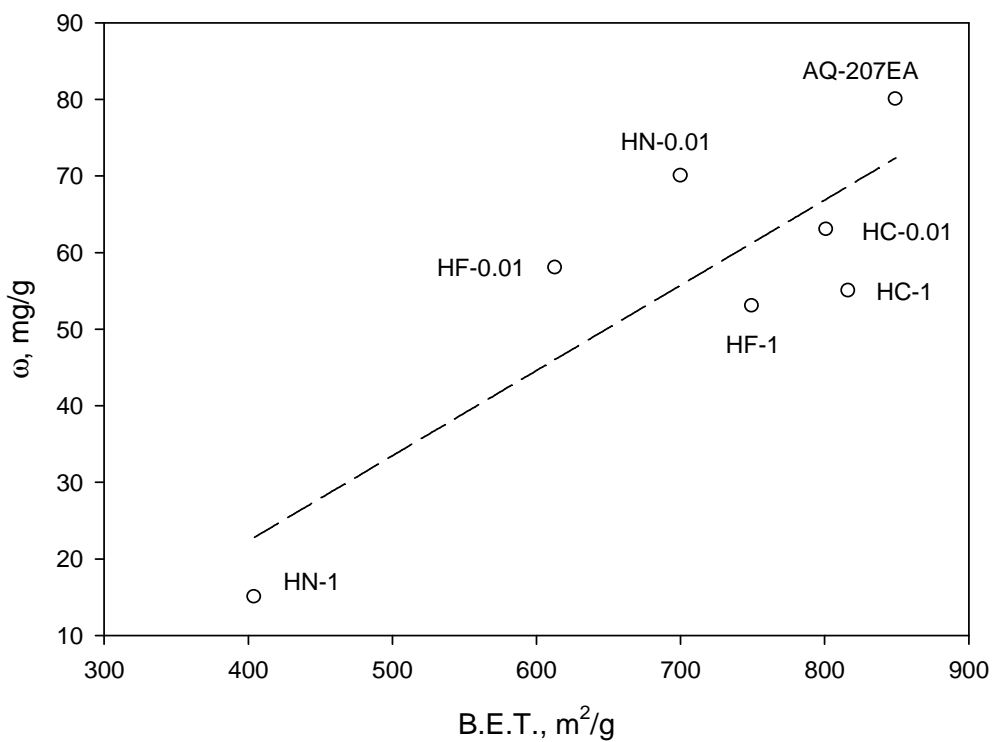


Figura VI.9 – Andamento della capacità di adsorbimento dei carboni attivi trattati, calcolata in corrispondenza di un valore medio della concentrazione di equilibrio pari a 2000 $\mu\text{g/l}$, in funzione della superficie B.E.T. $T=20^\circ\text{C}$

Come è possibile osservare, la capacità di adsorbimento è fortemente dipendente dalla superficie specifica dei carboni ed, in maniera del tutto prevedibile, essa cresce al crescere del numero di siti attivi ovvero dell'estensione stessa della superficie del carbone. L'adsorbimento di tricloroetilene da soluzioni acquose può essere correlato, infatti, ad un meccanismo di tipo fisico grazie ad interazioni soluto-sorbente del tipo London-Van der Waals. In particolare, si può ipotizzare che il doppio legame presente nella molecola di tricloroetilene possa legarsi al piano basale superficiale del carbone mediante attrazioni tra dipoli momentanei e che, per questo motivo, l'estensione di tale layer (ovvero della superficie esterna del carbone) rappresenti il principale parametro che determina l'entità della capacità di adsorbimento di un determinato carbone.

Anche per i carboni trattati una maggiore superficie specifica determina una maggiore capacità di adsorbimento. Fanno eccezione i carboni HF-1, HC-0.01 ed HC-1 i quali, pur avendo una superficie abbastanza simile a quella del carbone da cui hanno origine (AQ-207EA), mostrano una capacità di adsorbimento sensibilmente inferiore. Al fine di indagare con maggior dettaglio quanto evidenziato in precedenza, nelle figure VI.10-11 si riporta l'andamento della capacità di adsorbimento ω delle due classi di carboni trattati in funzione della somma delle concentrazioni dei gruppi funzionali a carattere acido sulla superficie dei carboni stessi.

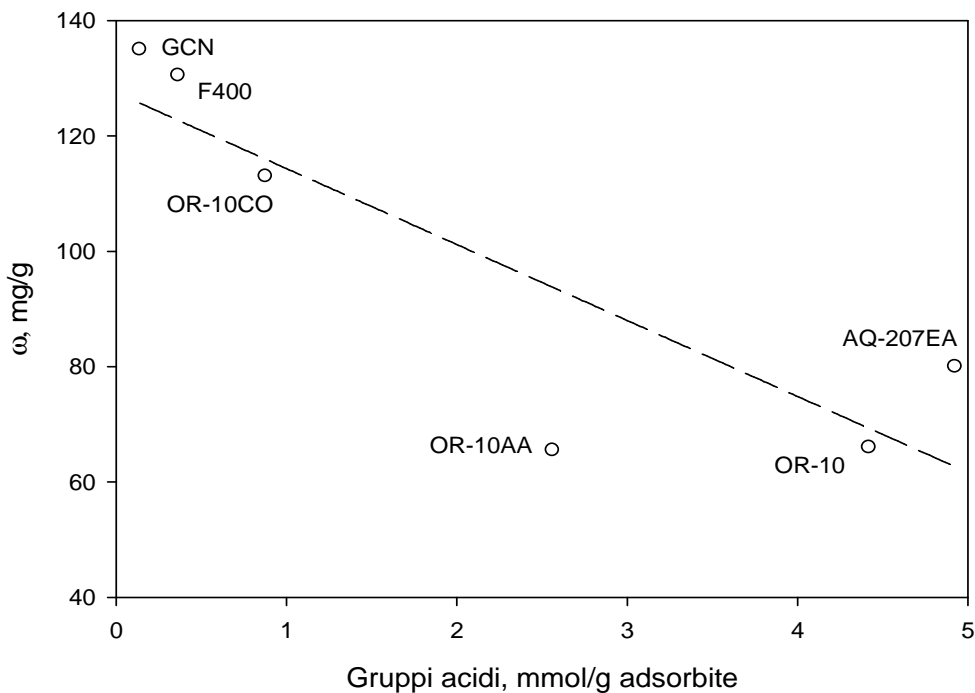


Figura VI.10 – Andamento della capacità di adsorbimento, calcolata in corrispondenza di un valore della concentrazione di equilibrio pari a 2000 $\mu\text{g/l}$, in funzione della quantità di gruppi acidi presenti sulla superficie dei carboni commerciali

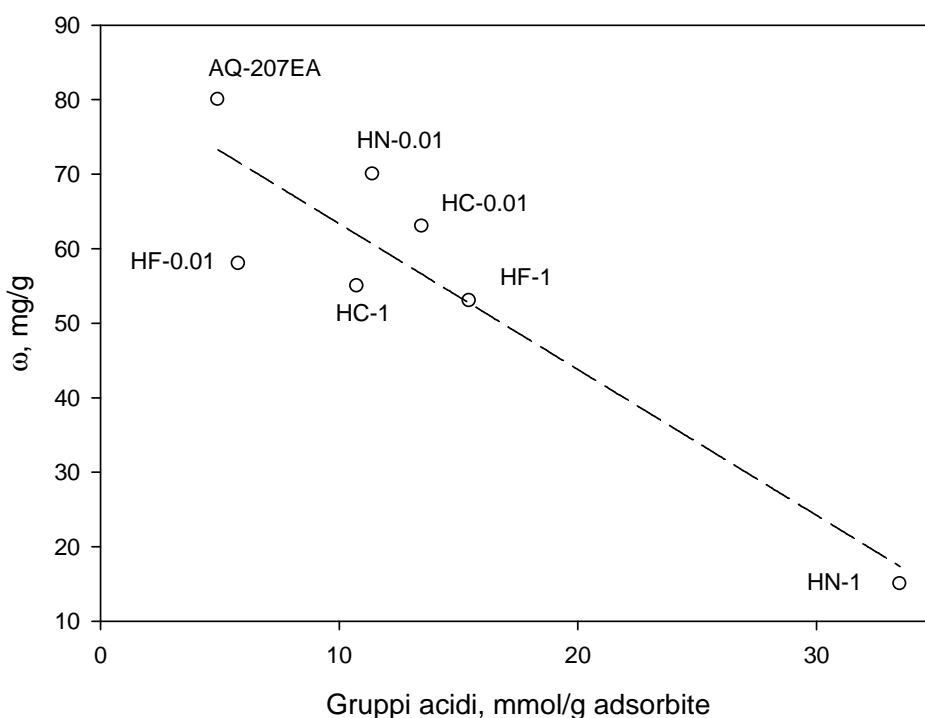


Figura VI.11 – Andamento della capacità di adsorbimento, calcolata in corrispondenza di un valore della concentrazione di equilibrio pari a $2000 \mu\text{g/l}$, in funzione della quantità di gruppi acidi presenti sulla superficie dei carboni trattati

Come è possibile osservare, al crescere della concentrazione di gruppi acidi la capacità di adsorbimento diminuisce. Ciò può essere correlato alla presenza di gruppi ossigenati dotati di una nuvola elettronica che mal si coniuga con il doppio legame presente nella molecola di tricloroetilene, a carattere nucleofilo. Per quanto concerne il carbone OR-10AA, dalla figura è possibile osservare che esso presenta un valore basso della capacità di adsorbimento pur non avendo una concentrazione elevata di gruppi acidi sulla sua superficie. Ciò può essere addebitato ad un valore modesto della sua superficie esterna specifica. Inoltre, i carboni trattati presentano valori della concentrazione di gruppi acidi più alti rispetto al carbone di origine.

In effetti, occorre osservare che per i carboni oggetto della sperimentazione, ad un elevato valore della superficie specifica fa riscontro sempre un valore basso della concentrazione dei gruppi funzionali acidi, per cui si può pensare ad un effetto sinergico di questi due parametri nei confronti della capacità di adsorbimento.

In figura VI.12-13 sono rappresentati gli andamenti della capacità di adsorbimento in rapporto alla somma delle concentrazioni dei gruppi funzionali a carattere basico presenti sulla superficie dei diversi carboni:

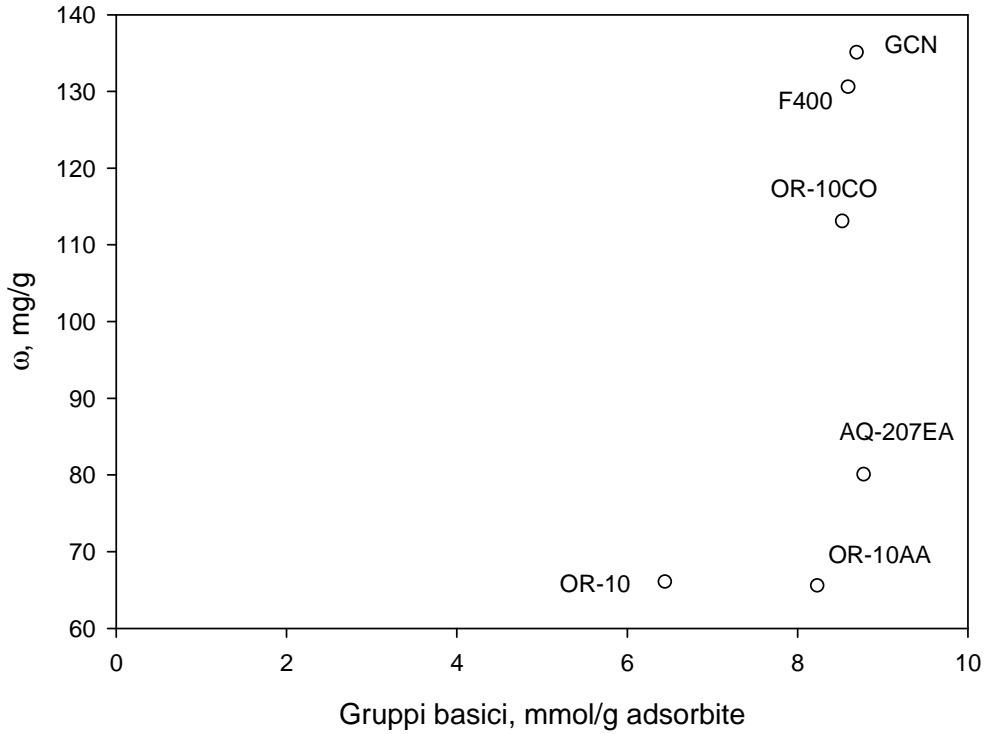


Figura VI.12 – Andamento della capacità di adsorbimento, calcolata in corrispondenza di un valore della concentrazione di equilibrio pari a $2000 \mu\text{g/l}$, in funzione della quantità di gruppi basici presenti sulla superficie dei carboni commerciali

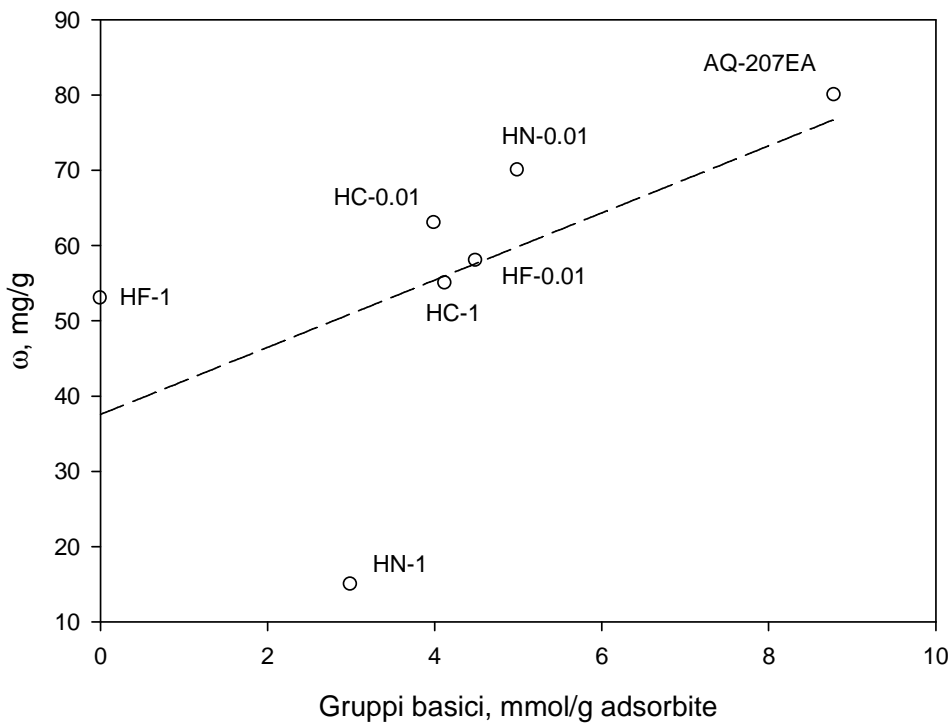


Figura VI.13 – Andamento della capacità di adsorbimento, calcolata in corrispondenza di un valore della concentrazione di equilibrio pari a $2000 \mu\text{g/l}$, in funzione della quantità di gruppi basici presenti sulla superficie dei carboni trattati

Dalle figure VI.12-13 è possibile osservare che i carboni commerciali presentano valori della concentrazione di gruppi basici molto simili tra loro, per cui questo parametro non risulta utile ai fini di un confronto tra le capacità di adsorbimento. Per i carboni trattati, invece, un aumento della concentrazione di gruppi basici ha sempre un effetto positivo sulla capacità di adsorbimento, fatta eccezione per il carbone HN-1 per il quale la drastica riduzione della superficie specifica è in grado di spiegare la gran parte della diminuzione di capacità adsorbente osservata. In particolare, i carboni HF-1, HC-0.01 ed HC-1 presentano valori della concentrazione di gruppi basici più bassi rispetto al carbone di origine e ciò può contribuire a spiegare l'andamento delle capacità di adsorbimento mostrate.

In figura VI.14-15 è diagrammato l'andamento della capacità di adsorbimento in funzione della percentuale ponderale di carbonio presente sulla superficie di ogni carbone.

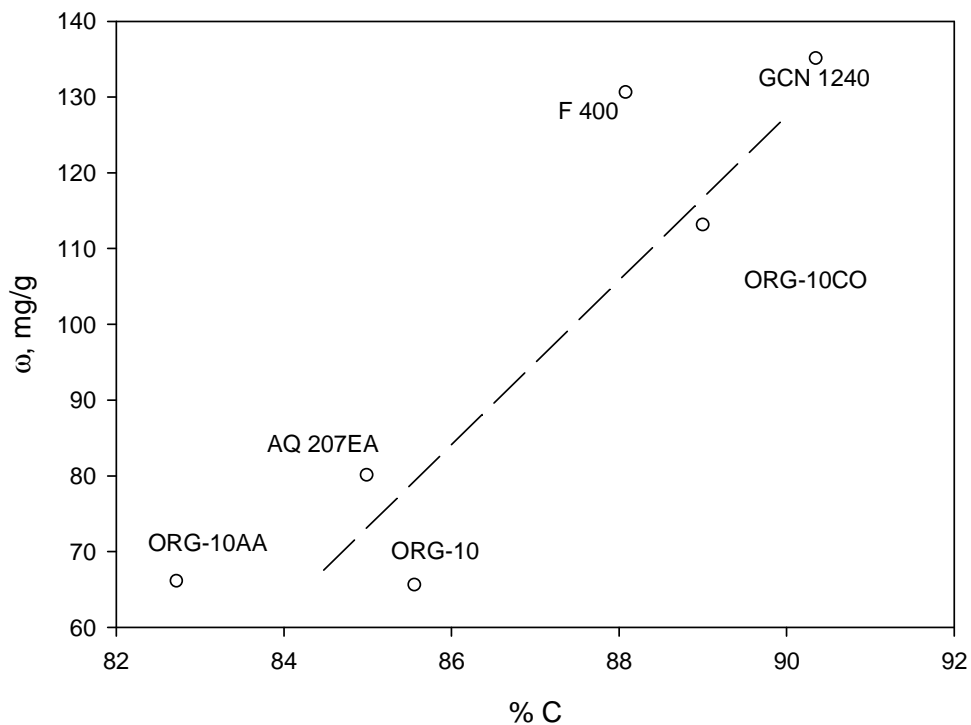


Figura VI.14 – Andamento della capacità di adsorbimento, calcolata in corrispondenza di un valore della concentrazione di equilibrio pari a 2000 µg/l, in funzione della percentuale in peso di carbonio presente in superficie dei carboni commerciali

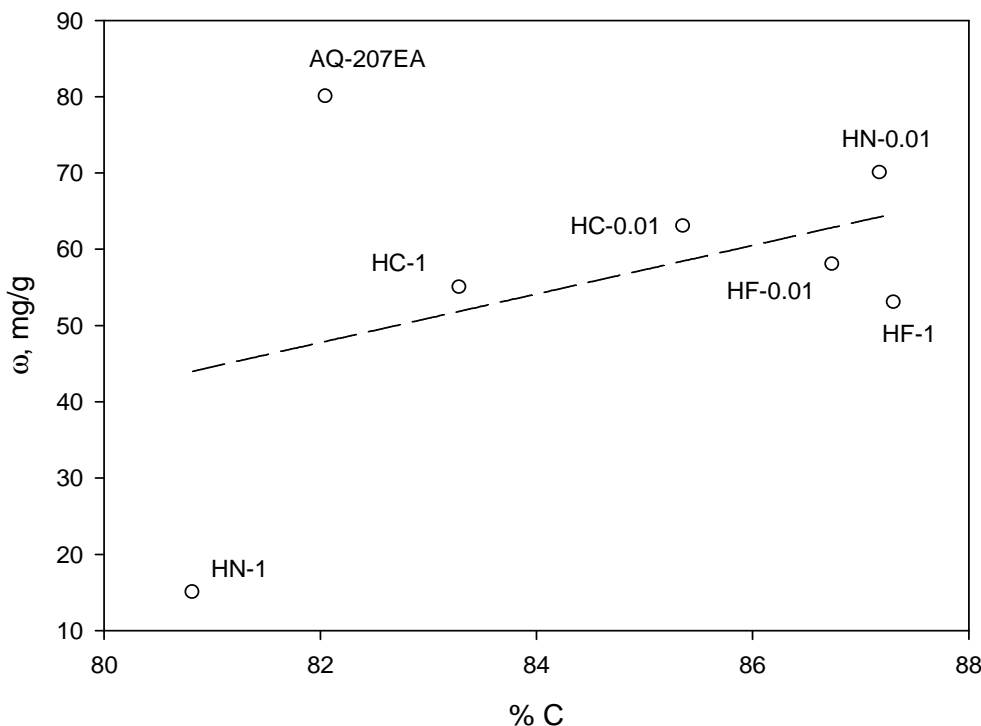


Figura VI.15 – Andamento della capacità di adsorbimento, calcolata in corrispondenza di un valore della concentrazione di equilibrio pari a $2000 \mu\text{g/l}$, in funzione della percentuale in peso di carbonio presente in superficie dei carboni trattati

Per i carboni commerciali è possibile osservare che ad un'alta percentuale di carbonio superficiale corrisponde un'elevata capacità di adsorbimento, in particolare se è presente contemporaneamente un'elevata superficie specifica (cfr. figure VI.8-9). Inoltre, la percentuale di carbonio superficiale va correlata alla concentrazione di gruppi funzionali acidi (con effetto negativo sulla capacità di adsorbimento) e a quella dei gruppi a carattere basico (viceversa, con effetto positivo) in cui una parte degli atomi di carbonio superficiali è coinvolta.

Per i carboni trattati, invece, lo scarso livello di correlazione desumibile dalla figura mette in luce che di per sé la capacità di adsorbimento non è relazionabile con la percentuale di carbonio superficiale, tranne in quei casi in cui ad una sua diminuzione si associa un contemporaneo aumento della concentrazione superficiale di altri elementi che tendano a far diminuire le capacità di adsorbimento stesse. Ciò accade in misura evidente per i carboni HF-1 e HC-1 i quali presentano una concentrazione superficiale rispettivamente di fluoro e cloro sensibilmente superiore rispetto a quella posseduta dal carbone di origine (cfr. tabella IV.11).

In conclusione, si può affermare che per tutti i carboni sin qui analizzati, sia quelli di tipo commerciale che quelli ottenuti tramite pre-trattamento acido, la capacità di adsorbimento di tricloroetilene può essere correlata principalmente all'estensione della superficie specifica, per effetto del meccanismo di azione ipotizzato per il fenomeno. Va altresì precisato che ulteriori

parametri che possano modificare l'estensione della superficie effettivamente utile all'adsorbimento facendola diminuire (per es. un'elevata concentrazione di gruppi funzionali acidi o un'elevata concentrazione di ioni impregnati) vanno tenuti in debito conto in quanto in grado di spiegare comportamenti altrimenti non prevedibili.

VI.1.2 - Adsorbimento di tetracloroetilene

In questo paragrafo viene effettuata un'analisi dei risultati ottenuti nel corso della sperimentazione per la valutazione delle isoterme di adsorbimento di tetracloroetilene.

In figura VI.16 si riporta il confronto tra le isoterme di adsorbimento di tetracloroetilene alle diverse temperature investigate, utilizzando il carbone attivo Aquacarb 207EA:

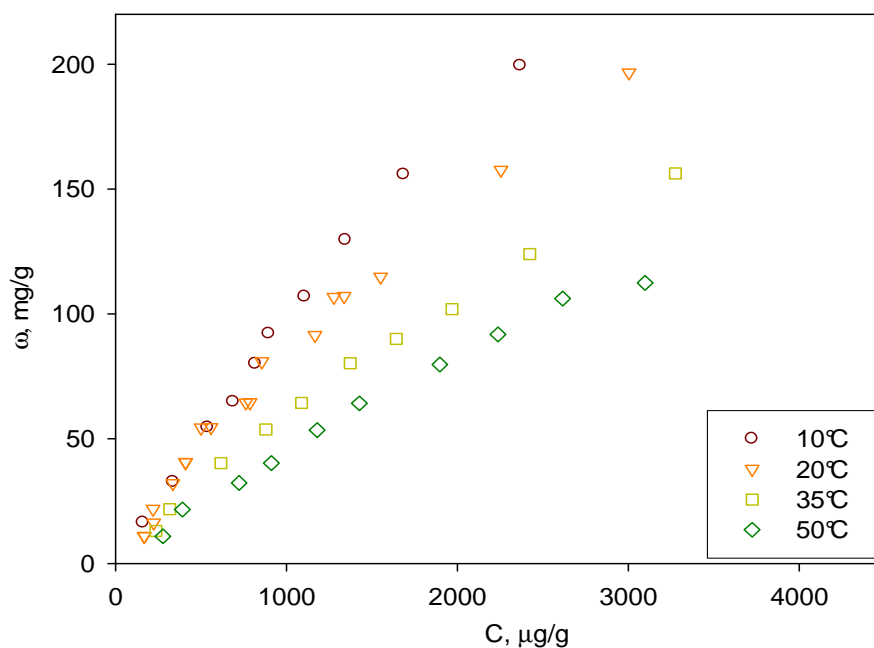


Figura VI.16: Confronto tra isoterme di adsorbimento di una soluzione di tetracloroetilene su carbone attivo Aquacarb 207EA in funzione della temperatura. pH=7

I valori della capacità di adsorbimento del carbone, in corrispondenza di un valore di concentrazione di equilibrio preso come riferimento e pari a 1000 $\mu\text{g/l}$, sono compresi tra 30÷90 mg/g. Anche per il tetracloroetilene un aumento della temperatura determina una diminuzione delle capacità di adsorbimento, secondo quanto prevedibile teoricamente.

In figura VI.17 è riportato un confronto tra le isoterme di adsorbimento di tetracloroetilene e tricloroetilene su carbone attivo Aquacarb 207EA alla temperatura di 20°C:

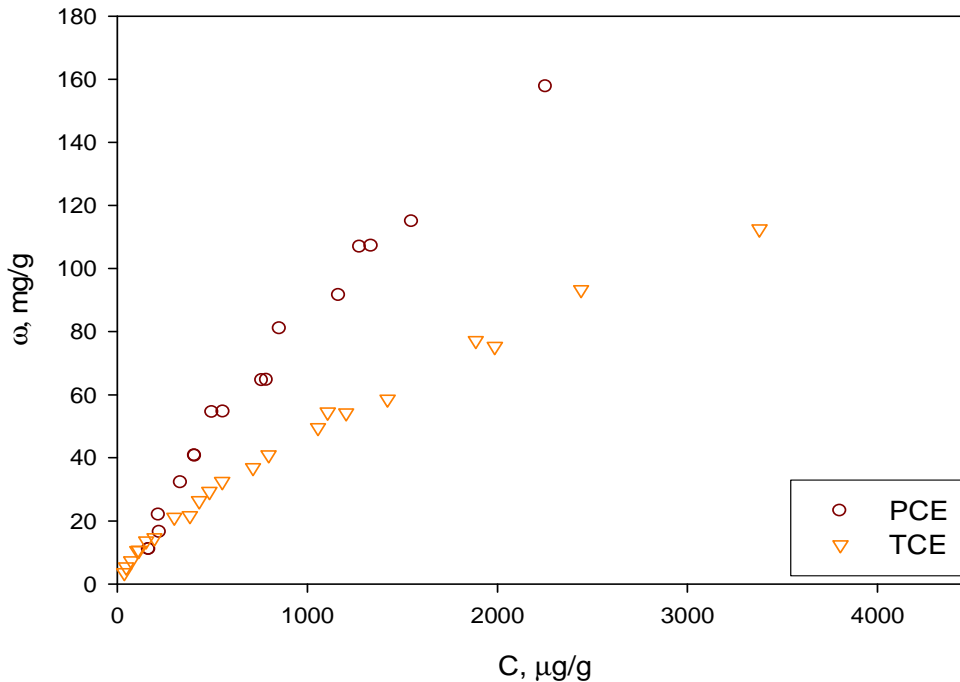


Figura VI.17 – Confronto tra le capacità di adsorbimento di tetracloroetilene e tricloroetilene su carbone attivo Aquacarb 207EA. $T=20^{\circ}\text{C}$

La figura mostra che, nel range di concentrazioni indagato, il carbone attivo Aquacarb 207EA mostra una capacità di adsorbimento di tetracloroetilene maggiore rispetto a quella di tricloroetilene.

VI.1.3 – Adsorbimento multicomponente

La procedura sperimentale utilizzata per la realizzazione delle isoterme di adsorbimento per le singole sostanze è stata impiegata anche nel caso multicomponente. In questo modo, è stata analizzata la capacità di adsorbimento del carbone Aquacarb 207EA nei confronti di tricloroetilene e tetracloroetilene quando essi sono presenti contemporaneamente in soluzione. A tal fine sono stati realizzati set di prove al variare delle concentrazioni iniziali dei due analiti in soluzione. Più precisamente le prove sono state condotte per tre diversi valori del rapporto tra le concentrazioni iniziali:

- $C_{\text{PCE}}^0 : C_{\text{TCE}}^0 = 2:1$
- $C_{\text{PCE}}^0 : C_{\text{TCE}}^0 = 1:1$
- $C_{\text{PCE}}^0 : C_{\text{TCE}}^0 = 1:2$

In tutte le prove la temperatura è stata fissata al valore di 20°C.

Nelle figura VI.18 seguente sono stati diagrammati gli andamenti delle capacità di adsorbimento di tricloroetilene in presenza di tetracloroetilene nei tre casi descritti, riportando anche l'isoterma relativa al caso monocomponente:

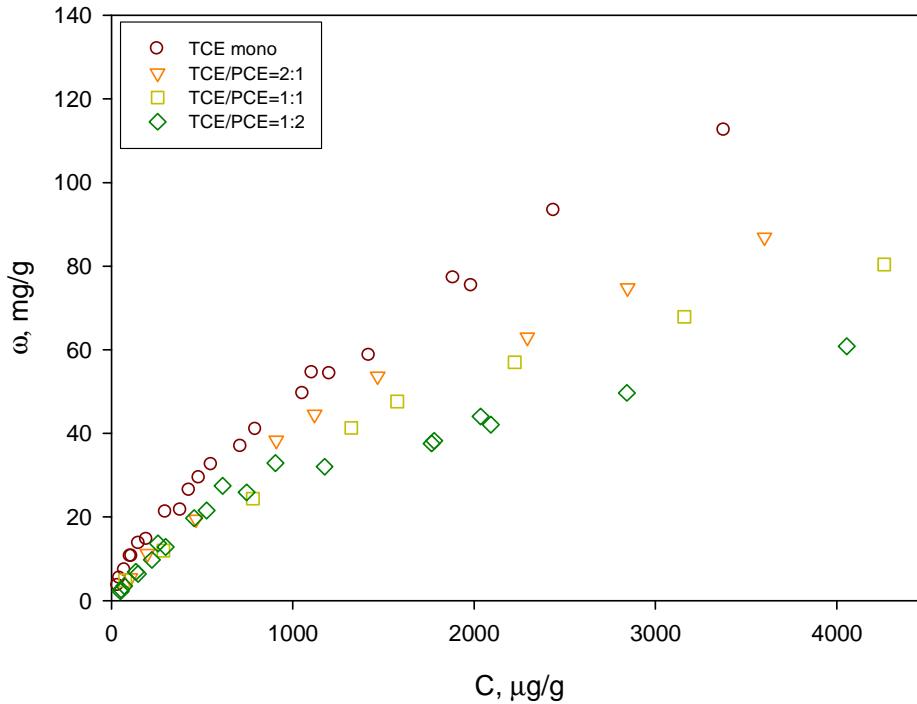


Figura VI.18 – Andamento della capacità di adsorbimento di tricloroetilene in presenza di tetracloroetilene e per diversi valori del rapporto tra le loro concentrazioni iniziali

Come è possibile osservare, all'aumentare della concentrazione iniziale di tetracloroetilene, la capacità di adsorbimento di tricloroetilene diminuisce per un effetto legato alla competizione nei confronti degli stessi siti attivi.

Analogamente, in figura VI.19 è riportato l'andamento della capacità di adsorbimento di tetracloroetilene per una differente presenza di tricloroetilene. Anche in questo caso è visibile un effetto legato alla competizione:

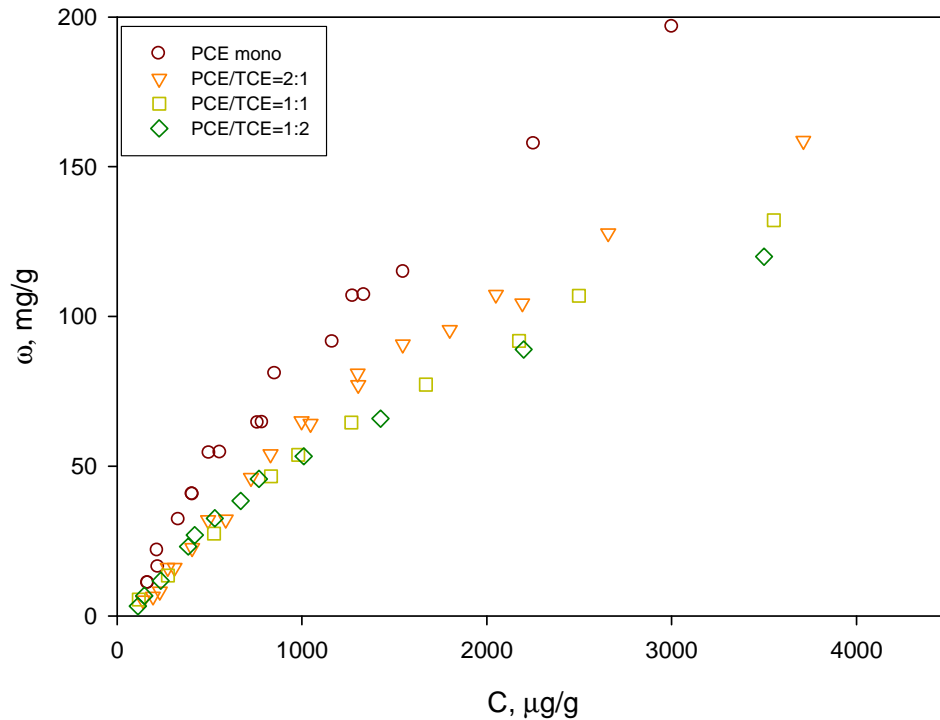


Figura VI.19 – Andamento della capacità di adsorbimento di tetracloroetilene in presenza di tricloroetilene e per diversi valori del rapporto tra le loro concentrazioni iniziali

Come è possibile osservare, al variare del rapporto tra le concentrazioni iniziali dei due composti le capacità di adsorbimento di entrambi variano. Per entrambi i composti, una maggiore concentrazione relativa all'altro composto si traduce in un aumento delle capacità di adsorbimento.

VI.2 – MECCANISMO DI ADSORBIMENTO DI COMPOSTI ORGANICI VOLATILI CLORURATI

L'analisi condotta per lo studio del fenomeno di adsorbimento di composti organici volatili dalle acque, con riferimento particolare a tricloroetilene e tetracloroetilene, ha permesso di ricavare utili indicazioni riguardo le dinamiche del fenomeno ed i meccanismi che presiedono al verificarsi dello stesso. I due composti sono presenti in acqua in forma indissociata; i valori di pH e salinità non hanno alcuna influenza sulle capacità di adsorbimento, il che lascia presumere che il meccanismo non sia di natura ionica e quindi non coinvolge cariche nette sulla superficie del carbone, ovvero siti attivi dotati di carica elettrica. Appare logico quindi ritenere che il fenomeno sia correlato ad un meccanismo di tipo fisico grazie ad interazioni soluto-sorbente del tipo London-

Van der Waals. Per la sua intrinseca natura, il doppio legame presente nelle molecole di tricloroetilene e tetracloroetilene possiede un carattere elettrofilo con spontanea tendenza a legarsi agli atomi di carbonio del layer grafittico superficiale del carbone mediante attrazioni tra dipoli momentanei. Per questo motivo, l'estensione di tale layer (ovvero della superficie esterna del carbone) rappresenta il principale parametro che determina l'entità della capacità di adsorbimento di un determinato carbone. Per lo stesso motivo, la percentuale di carbonio superficiale definisce la quota di tale layer effettivamente disponibile all'adsorbimento. Chiaramente, qualunque altro parametro che concorra a definire la quota di superficie esterna effettivamente disponibile risulta utile ai fini di una più accurata descrizione del fenomeno, riferendoci all'eventuale presenza di composti, ioni o particolari gruppi funzionali sulla superficie del carbone i quali possono determinare una diminuzione dei siti effettivamente disponibili all'adsorbimento.

Di contro, la sperimentazione condotta non ha consentito di verificare se il fenomeno di adsorbimento su solido si realizzi sempre in modalità monolayer o possa, per valori crescenti della concentrazione in soluzione, diventare un fenomeno multilayer. I range di concentrazioni indagati, per altro coincidenti con quelli di reale interesse applicativo, sono quelli relativi a "soluzioni diluite" e in queste condizioni l'adsorbimento avviene sicuramente in monolayer, come testimoniato dalla ottima aderenza dei dati sperimentali al modello di Langmuir. A questo proposito, si può osservare che l'intero set di dati sperimentali può essere adeguatamente descritto anche da modelli afferenti alla teoria di Polanyi, in ipotesi di multilayer. La maggiore incertezza nella definizione dei parametri conferma che, nelle condizioni sperimentali investigate, l'adsorbimento è monolayer e che tali modelli interpretano i punti sperimentali come una sorta di "zona di Henry" rispetto all'intero range di adsorbimento, nel quale è concreta l'eventualità di un meccanismo multilayer.

VI.3 – ANALISI MODELLISTICA DEI RISULTATI RELATIVI ALLO STUDIO TERMODINAMICO

In questo paragrafo viene fornita un'analisi dei risultati sperimentali mediante il confronto tra differenti modelli interpretativi del fenomeno di adsorbimento. La trattazione è stata separata ai casi di adsorbimento monocomponente e multicomponente.

VI.3.1 – Adsorbimento monocomponente

Le isoterme realizzate su carbone attivo Aquacarb 207EA al variare della temperatura, per i due inquinanti tricloroetilene e tetracloroetilene, sono state modellate utilizzando i modelli più comunemente utilizzati nel caso di adsorbimento di composti organici volatili dalle acque. In letteratura sono presenti numerosi studi e, in particolare per il tricloroetilene, molti di essi sono discordi circa la scelta del modello che meglio interpreta i risultati sperimentali.

Nelle tabelle VI.1-4 sono riportati i valori delle costanti di regressione dei modelli di Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich, Dubin-Radushevich (DR) e Dubin-Astakov (DA) (cfr Capitolo III) applicate alle isoterme di adsorbimento di tricloroetilene al variare della temperatura (10°, 20°, 35° e 50° C). Sono stati altresì riportati i valori degli errori standard, assoluti e percentuali, del parametro cui si riferiscono e i valori del Coefficiente di determinazione (R^2)

Langmuir	Value	Std error	Std error (%)	Freundlich	Value	Std error	Std error (%)
Wmax (mg/g)	229,2	9,142	3,98	K (mg/g)/(µg/l) ⁿ	1,105	0,138	12,5
ΔG (kJ/mol K)	-25,25	1,934	0,759	n	0,58	0,0155	2,677
K (l/mol)	46017,49	4127	8,22	R ²	0,9932		
R ²	0,9926						
DA	Value	Std error	Std error (%)	Lang-Freunlich	Value	Std error	Std error (%)
Wmax	51550	11130	21,59	Wmax (mg/g)	371,5	56,91	1,532
E (J/mol)	15450	1156	7,482	ΔG (kJ/mol K)	-17,57	1,553	8,843
n	2,49	0,268	1,078	n	0,769	0,0406	5,289
R ²	0,9978			K (l/mol)	1756,53	1159	66,06
				R ²	0,9975		
DR	Value	Std error	Std error (%)				
Wmax (mg/g)	84082	3264	3,88				
E (J/mol)	12900	11,4	0,863				
R ²	0,9974						

Tabella VI.1 – Valori dei parametri di regressione relativi a diversi modelli interpretativi per la isoterma di adsorbimento di tricloroetilene su carbone attivo Aquacarb 207EA. T=10°C

Langmuir	Value	Std error	Std error (%)	Freundlich	Value	Std error	Std error (%)
Wmax (mg/g)	238.7	13.32	5.579	K (mg/g)/(µg/l) ⁿ	0.436	0.0377	8.653
ΔG (kJ/mol K)	-25.39	0.214	0.841	n	0.68	0.0112	1.645
K (l/mol)	33787	2972	8.77	R ²	0.9964		
R ²	0.9928						
DA	Value	Std error	Std error (%)	Lang-Freunlich	Value	Std error	Std error (%)
Wmax	241776	149401	61.83	Wmax (mg/g)	596.2	194.7	32.65
E (J/mol)	9009	2193	24.32	ΔG (kJ/mol K)	-16.25	1.858	11.43
n	1.55	0.249	16.03	n	0.771	0.0351	4.558
R ²	0.9972			K (l/mol)	791.537	602.9	76.29
				R ²	0.9974		
DR	Value	Std error	Std error (%)				
Wmax (mg/g)	103004	4764.00	4.63				
E (J/mol)	12410	102.8	0.827				
R ²	0.9967						

Tabella VI.2 – Valori dei parametri di regressione relativi a diversi modelli interpretativi per la isoterma di adsorbimento di tricloroetilene su carbone attivo Aquacarb 207EA. T=20°C

Langmuir	Value	Std error	Std error (%)	Freundlich	Value	Std error	Std error (%)
Wmax (mg/g)	242,6	10,33	4,25	K (mg/g)/(µg/l) ⁿ	0,4137	0,07229	17,43
ΔG (kJ/mol K)	-25,69	0,185	0,721	n	0,6519	0,02087	3,2
K (l/mol)	22861,2	1657	7,24	R ²	0,9919		
R ²	0,9964						
DA	Value	Std error	Std error (%)	Lang-Freunlich	Value	Std error	Std error (%)
Wmax	54090	14640	27,07	Wmax (mg/g)	318,4	43,13	13,54
E (J/mol)	-15,2	1,412	9,289	ΔG (kJ/mol K)	-21,16	1,662	7,85
n	2,417	0,2983	12,31	n	0,874	0,0433	4,96
R ²	0,9976			K (l/mol)	3900	2533	64,94
				R ²	0,998		
DR	Value	Std error	Std error (%)				
Wmax (mg/g)	85094	4199	4,93				
E (J/mol)	12890	128,4	0,995				
R ²	0,9971						

Tabella VI.3 – Valori dei parametri di regressione relativi a diversi modelli interpretativi per la isoterma di adsorbimento di tricloroetilene su carbone attivo Aquacarb 207EA. T=35°C

Langmuir	Value	Std error	Std error (%)	Freundlich	Value	Std error	Std error (%)
Wmax (mg/g)	203,9	20,72	10,16	K (mg/g)/(µg/l) ⁿ	0,1288	0,01735	13,47
ΔG (kJ/mol K)	-26,09	0,392	1,503	n	0,755	0,01656	2,19
K (l/mol)	16648,84	2430	14,61	R ²	0,9977		
R ²	0,9951						
DA	Value	Std error	Std error (%)	Lang-Freunlich	Value	Std error	Std error (%)
Wmax	50160	91580	182,6	Wmax (mg/g)	963,1	1594	165,5
E (J/mol)	6438	4827	74,98	ΔG (kJ/mol K)	-15,21	6,664	43,81
n	1,277	0,4685	36,69	n	0,793	0,06884	8,679
R ²	0,9978			K (l/mol)	289,2	718	248,3
				R ²	0,9978		
DR	Value	Std error	Std error (%)				
Wmax (mg/g)	83500	6214	7,44				
E (J/mol)	-12,71	0,1629	1,282				
R ²	0,997						

Tabella VI.4– Valori dei parametri di regressione relativi a diversi modelli interpretativi per la isoterma di adsorbimento di tricloroetilene su carbone attivo Aquacarb 207EA. T=50°C

Analogamente, nelle tabelle VI.5-8 sono riportati i valori delle costanti di regressione relative agli stessi modelli applicate alle isoterme di adsorbimento di tetracloroetilene su carbone attivo Aquacarb 207EA al variare della temperatura (10°, 20°, 35° e 50° C). Anche in questo caso sono stati riportati i valori degli errori standard, assoluti e percentuali, del parametro cui si riferiscono e i valori del Coefficiente di determinazione (R²)

Langmuir	Value	Std error	Std error (%)	Freundlich	Value	Std error	Std error (%)
Wmax (mg/g)	913,9	121,9	13,33	K (mg/g)/(µg/l) ⁿ	0,2282	0,04414	19,34
ΔG (kJ/mol K)	-23,27	0,372	1,6	n	0,875	0,0264	3,019
K (l/mol)	19830	3140	15,83	R ²	0,9949		
R ²	0,9976						
DA	Value	Std error	Std error (%)	Lang-Freunlich	Value	Std error	Std error (%)
Wmax	143200	73700	51,48	Wmax (mg/g)	502,4	84,85	16,89
E (J/mol)	15480	1989	12,85	ΔG (kJ/mol K)	-29,38	2,333	7,941
n	2,947	0,5516	18,72	n	1,157	0,0652	5,641
R ²	0,9982			K (l/mol)	265900	263700	99,19
				R ²	0,9987		
DR	Value	Std error	Std error (%)				
Wmax (mg/g)	522800	44410	8,494				
E (J/mol)	108300	118,2	1,091				
R ²	0,9975						

Tabella VI.5– Valori dei parametri di regressione relativi a diversi modelli interpretativi per la isoterma di adsorbimento di tetracloroetilene su carbone attivo Aquacarb 207EA. T=10°C

Langmuir	Value	Std error	Std error (%)	Freundlich	Value	Std error	Std error (%)
Wmax (mg/g)	547.7	57.6	10.52	K (mg/g)/(µg/l) ⁿ	0.311	0.05411	17.73
ΔG (kJ/mol K)	-25.12	0.335	1.33	n	0.807	0.02344	2.904
K (l/mol)	30220	4164	13.78	R ²	0.9901		
R ²	0.9925						
DA	Value	Std error	Std error (%)	Lang-Freunlich	Value	Std error	Std error (%)
Wmax	146300	97700	66.8	Wmax (mg/g)	613.7	237	38.62
E (J/mol)	14790	2773	18.75	ΔG (kJ/mol K)	-23.98	3.473	14.48
n	2.54	0.5789	22.79	n	0.972	0.0819	8.425
R ²	0.9933			K (l/mol)	18970	27050	142.6
				R ²	0.9925		
DR	Value	Std error	Std error (%)				
Wmax (mg/g)	322600	28800	8.94				
E (J/mol)	11690	147.6	1.263				
R ²	0.9929						

Tabella VI.6– Valori dei parametri di regressione relativi a diversi modelli interpretativi per la isoterma di adsorbimento di tetracloroetilene su carbone attivo Aquacarb 207EA. T=20°C

Langmuir	Value	Std error	Std error (%)	Freundlich	Value	Std error	Std error (%)
Wmax (mg/g)	528,7	45,58	8,62	K (mg/g)/(µg/l) ⁿ	0,2002	0,02797	13,97
ΔG (kJ/mol K)	-25,47	0,2811	1,104	n	0,8238	0,01825	2,215
K (l/mol)	20980	2304	10,98	R ²	0,9976		
R ²	0,9983						
DA	Value	Std error	Std error (%)	Lang-Freunlich	Value	Std error	Std error (%)
Wmax	267100	199100	74,54	Wmax (mg/g)	718,3	312,7	43,54
E (J/mol)	12150	2815	23,17	ΔG (kJ/mol K)	-22,86	3,102	13,57
n	2,023	0,4111	20,33	n	0,943	0,0624	6,61
R ²	0,9987			K (l/mol)	7573	9179	121,2
				R ²	0,9985		
DR	Value	Std error	Std error (%)				
Wmax (mg/g)	278400	16070	5,77				
E (J/mol)	11990	99,19	0,827				
R ²	0,9987						

Tabella VI.7– Valori dei parametri di regressione relativi a diversi modelli interpretativi per la isoterma di adsorbimento di tetracloroetilene su carbone attivo Aquacarb 207EA. T=35°C

Langmuir				Freundlich			
	Value	Std error	Std error (%)		Value	Std error	Std error (%)
Wmax (mg/g)	418,1	66,66	15,94	K (mg/g)/(µg/l) ⁿ	0,1366	0,03764	27,56
ΔG (kJ/mol K)	-26,65	0,544	2,042	n	0,841	0,03592	4,27
K (l/mol)	20540	4167	20,28	R ²	0,9918		
R ²	0,9952						
DA				Lang-Freunlich			
	Value	Std error	Std error (%)		Value	Std error	Std error (%)
Wmax	58660	41360	70,51	Wmax (mg/g)	260,2	70,43	27,06
E (J/mol)	18360	3234	17,61	ΔG (kJ/mol K)	-33,04	4,713	14,26
n	3,148	0,92	29,22	n	1,152	0,1198	10,4
R ²	0,9955			K (l/mol)	222000	389900	175,6
				R ²	0,9961		
DR							
	Value	Std error	Std error (%)				
Wmax (mg/g)	232500	29450	12,67				
E (J/mol)	12450	223	1,791				
R ²	0,9945						

Tabella VI.8– Valori dei parametri di regressione relativi a diversi modelli interpretativi per la isoterma di adsorbimento di tetracloroetilene su carbone attivo Aquacarb 207EA. T=50°C

Come è possibile osservare, per entrambi i composti in esame, tutti i modelli presentano un elevato valore del coefficiente di determinazione ($R^2 > 0,99$) per cui questo parametro non può essere ritenuto utile per discriminare un modello dall'altro. I modelli afferenti al modello di Langmuir (Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich) prevedono un valore della capacità di adsorbimento massima di alcuni ordini di grandezza inferiore rispetto a i modelli derivati dalla teoria di Polanyi (DR e DA). Quest'ultimi ipotizzano un adsorbimento multistrato, infatti, il massimo valore del ricoprimento del carbone in ipotesi di monolayer è di gran lunga inferiore ai valori di ω_{max} predetti dai modelli DR e DA. Nelle nostre condizioni sperimentali, evidentemente di soluzioni fortemente diluite, i modelli di DR e DA, benché fittino bene i dati, presentano un'incertezza molto maggiore legata proprio al fatto che interpretano i punti sperimentali come una sorta di "zona di Henry" rispetto all'intero range di adsorbimento. Nell'ambito dei modelli della teoria di Langmuir, invece, i modelli di Langmuir e Freundlich sembrano caratterizzati da minor incertezza nella predizione dei parametri, il primo leggermente favorito sul secondo.

Nelle figure VI.20-21 sono riportati i confronti tra dati sperimentali e modello teorico (Langmuir, per l'effetto della temperatura rispettivamente per il tricloroetilene e d il tetracloroetilene:

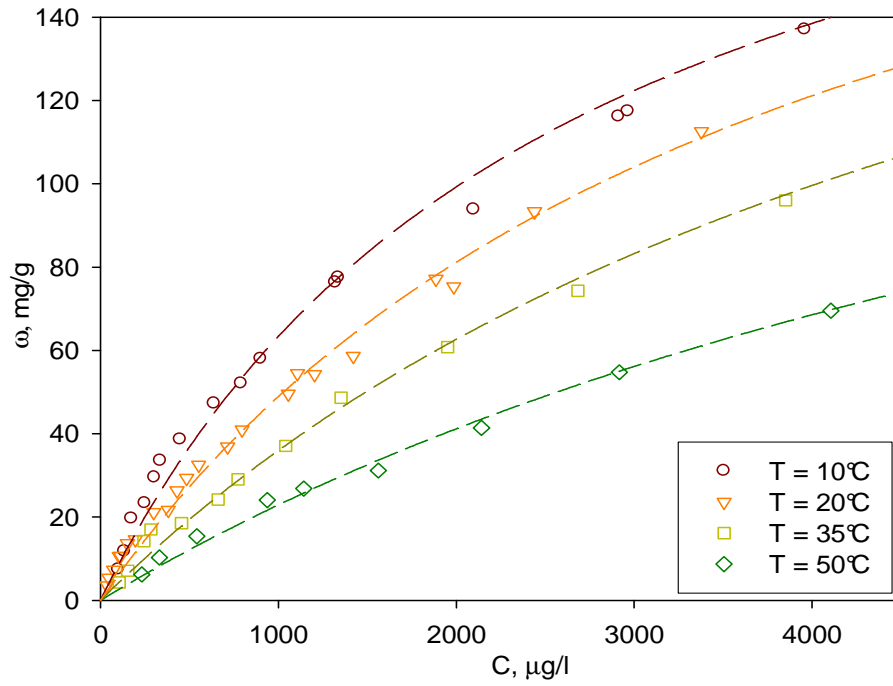


Figura VI.20 – Isotherme di adsorbimento di tricloroetilene al variare della temperatura. Confronto tra dati sperimentali (simboli cavi) e previsione modellistica (linee tratteggiate).

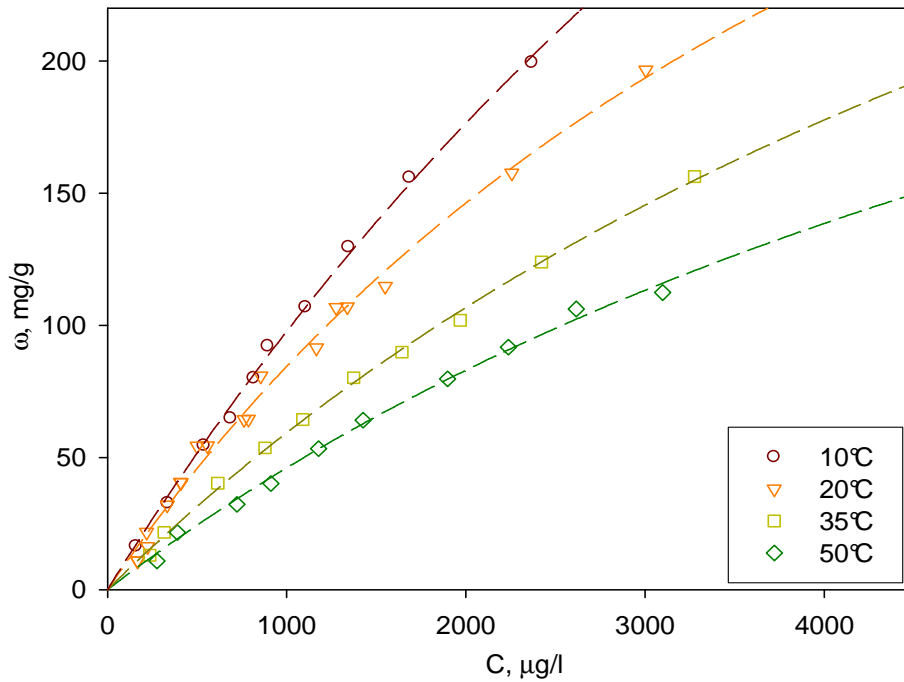


Figura VI.21 – Isotherme di adsorbimento di tetracloroetilene al variare della temperatura. Confronto tra dati sperimentali (simboli cavi) e previsione modellistica (linee tratteggiate).

Come è possibile osservare, in entrambi i casi il modello approssima molto bene i dati sperimentali.

Le analisi di regressione mediante il modello di Langmuir sono effettuate su tutte le temperature esprimendo la generica costante della pseudo-reazione di adsorbimento K come:

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right) \quad (\text{VI.1})$$

Inoltre, attraverso il modello di Van't Hoff, che lega la variazione della costante di reazione K alla variazione della temperatura, sono stati valutati anche i ΔH di adsorbimento per i due composti, ipotizzando variazioni trascurabili con la temperatura nel range considerato (10÷50°C).

Infatti, scrivendo la costante di reazione di adsorbimento come la (VI.1) e sostituendo al suo interno la nota relazione $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, passando ai logaritmi si ottiene:

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (\text{VI.2})$$

Ipotizzando la validità del modello di Langmuir, dalle tabelle VI.1-4 è possibile ricavare i valori di K per ogni valore di temperatura e riassunte in tabella VI.9 per il caso del tricloroetilene preso a titolo di esempio:

T	$\Delta G(\text{J/mol})$	K (l/mol)	lnK	1/T
283	-25250	46017.49	10.73678	0.003534
293	-25390	33787.05	10.42783	0.003413
308	-25690	22861.17	10.0372	0.003247
323	-26090	16648.84	9.720096	0.003096

Tabella VI.9 – Valori di alcuni parametri termodinamici per l'adsorbimento di tricloroetilene, ricavati dal modello di Langmuir

Utilizzando la (VI.2) per la regressione lineare delle coppie di dati (lnK;1/T) riportate in tabella VI.5, si ottiene un valore di $\Delta H = -4.61$ kcal/mol.

Analogamente per il tetracloroetilene si ottiene un valore molto simile, pari a -4.73 cal/mol. Entrambi i valori sono compatibili con le ipotesi di adsorbimento di tipo fisico (cfr § III.2)

VI.3.2 – Adsorbimento multicomponente

Anche per i dati sperimentali relativi alle isoterme di adsorbimento in sistema multicomponente sono state testate le capacità interpretative dei modelli più comunemente utilizzati per la descrizione di tali sistemi.

I modelli di Freundlich (eq. III.2) e, più frequentemente, quello di Langmuir-competitivo (eq. III.4), entrambi applicati ai sistemi multicomponenti, sono comunemente ritenuti tra i più adatti alla descrizione di sistemi tal fatti. In riferimento al set di dati sperimentali relativo al presente lavoro, essi si sono rivelati sostanzialmente inadeguati. In particolare, per il modello di Langmuir il valore del coefficiente di correlazione (R^2), determinato mediante regressione dei dati utilizzando l'eq. III.2 è risultato essere pari a 0,638, con una capacità descrittiva che viene ritenuta quindi insufficiente. Inoltre, il modello di Freundlich, nella sua formulazione, fa riferimento alla concentrazione di uno solo dei due analiti per cui non è in grado di offrire una diretta correlazione tra le due concentrazioni stesse.

La descrizione del set di dati è stata più efficacemente effettuata mediante il Modello IAST (Radke e Prausnitz, 1972, cfr § III.2.1), utilizzando alternativamente i modelli di Langmuir e Freundlich per il riferimento ai parametri nel caso monocomponente, insito nella formulazione di tale modello. Inoltre, il modello IAST consente una previsione dei dati sperimentali in sistema multicomponente, sulla base di omologhi dati relativi ai sistemi monocomponente e per ogni composto coinvolto nel fenomeno stesso. In questo modo, il confronto tra dati sperimentali e dati modellistici consente una valutazione sia delle capacità interpretative che delle capacità predittive del modello in esame.

Nelle figure VI.22-24 viene riportato un confronto tra i dati sperimentali e la previsione modellistica, per i tre diversi valori del rapporto tra le concentrazioni iniziali dei due composti in soluzione, nelle ipotesi di ritenere valido il modello di Langmuir per il caso monocomponente, facendo riferimento alle tabelle VI.2 e VI.6 per i valori dei parametri di tale modello:

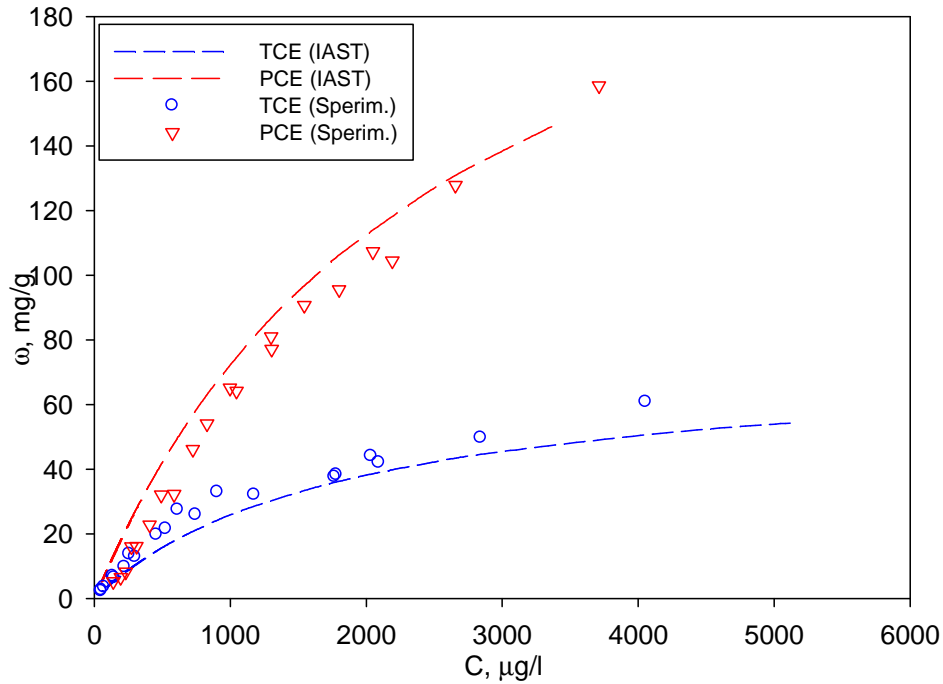


Figura VI.22 – Isotherme di adsorbimento di tricloroetilene e tetracloroetilene in sistemi multicomponente con $C^{\circ}_{PCE}/C^{\circ}_{TCE} = 2:1$. Confronto tra dati sperimentali (simboli cavi) e previsione modellistica IAST (linee tratteggiate). Ipotesi di validità del modello di Langmuir per il monocomponente

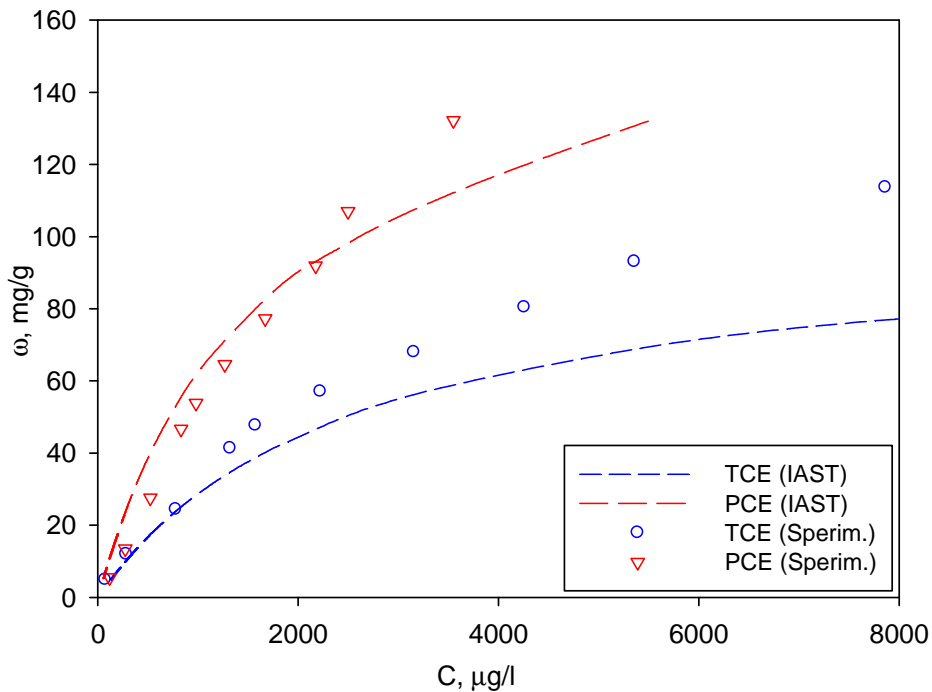


Figura VI.23 – Isotherme di adsorbimento di tricloroetilene e tetracloroetilene in sistemi multicomponente con $C^{\circ}_{PCE}/C^{\circ}_{TCE} = 1:1$. Confronto tra dati sperimentali (simboli cavi) e previsione modellistica IAST (linee tratteggiate). Ipotesi di validità del modello di Langmuir per il monocomponente

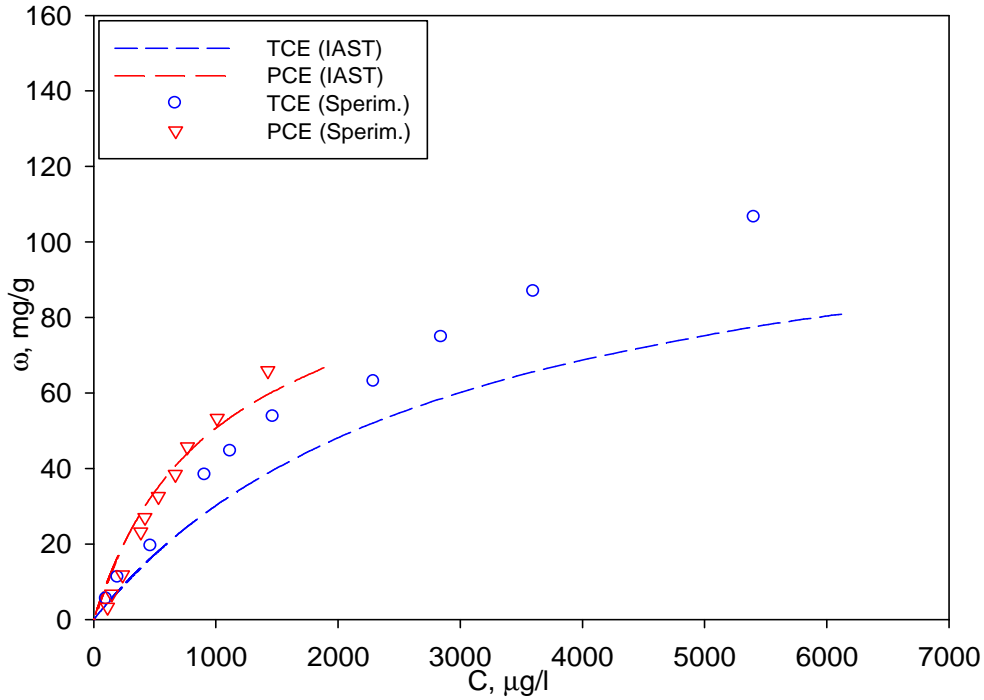


Figura VI.24 – Isotherme di adsorbimento di tricloroetilene e tetracloroetilene in sistemi multicomponente con $C^{\circ}_{PCE}/C^{\circ}_{TCE} = 1:2$. Confronto tra dati sperimentali (simboli cavi) e previsione modellistica IAST (linee tratteggiate). Ipotesi di validità del modello di Langmuir per il monocomponente

Nelle figure VI.25-27 viene riportato l'analogo confronto, per i tre diversi valori del rapporto tra le concentrazioni iniziali dei due composti in soluzione, nelle ipotesi di ritenere valido il modello di Freundlich per il caso monocomponente, facendo riferimento alle tabelle VI.2 e VI.6 per i valori dei parametri di tale modello:

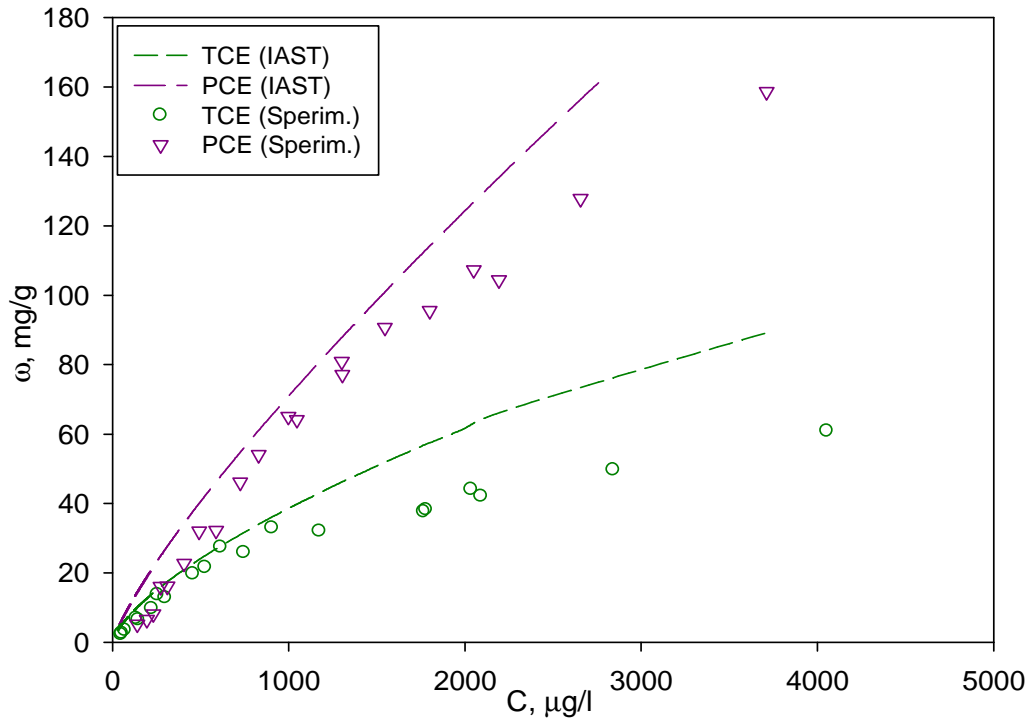


Figura VI.25 – Isotherme di adsorbimento di tricloroetilene e tetracloroetilene in sistemi multicomponente con $C^{\circ}_{PCE}/C^{\circ}_{TCE} = 2:1$. Confronto tra dati sperimentali (simboli cavi) e previsione modellistica IAST (linee tratteggiate). Ipotesi di validità del modello di Freundlich per il monocomponente

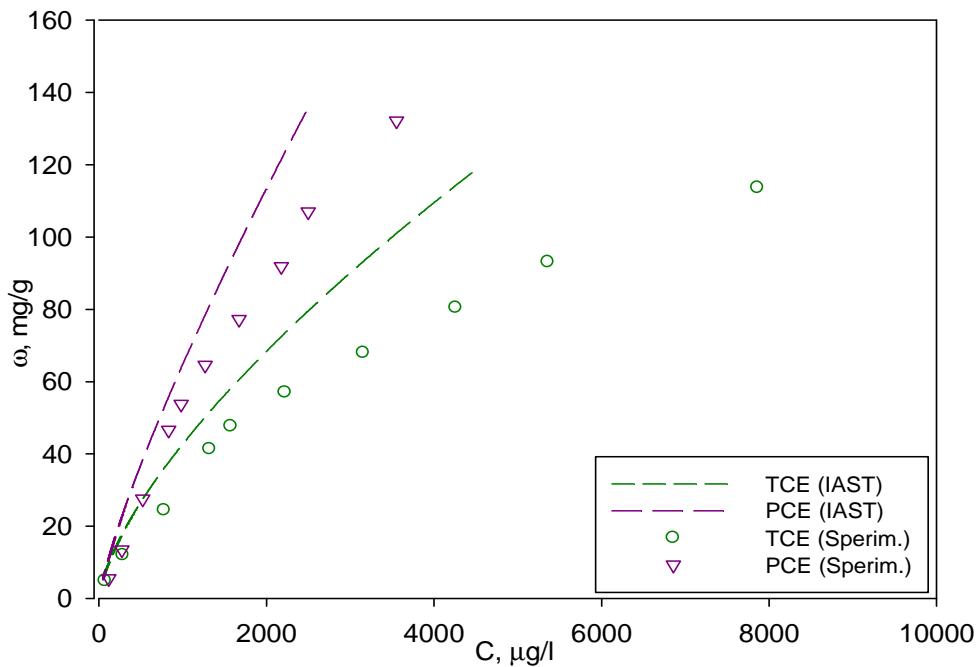


Figura VI.26 – Isotherme di adsorbimento di tricloroetilene e tetracloroetilene in sistemi multicomponente con $C^{\circ}_{PCE}/C^{\circ}_{TCE} = 1:1$. Confronto tra dati sperimentali (simboli cavi) e previsione modellistica IAST (linee tratteggiate). Ipotesi di validità del modello di Freundlich per il monocomponente

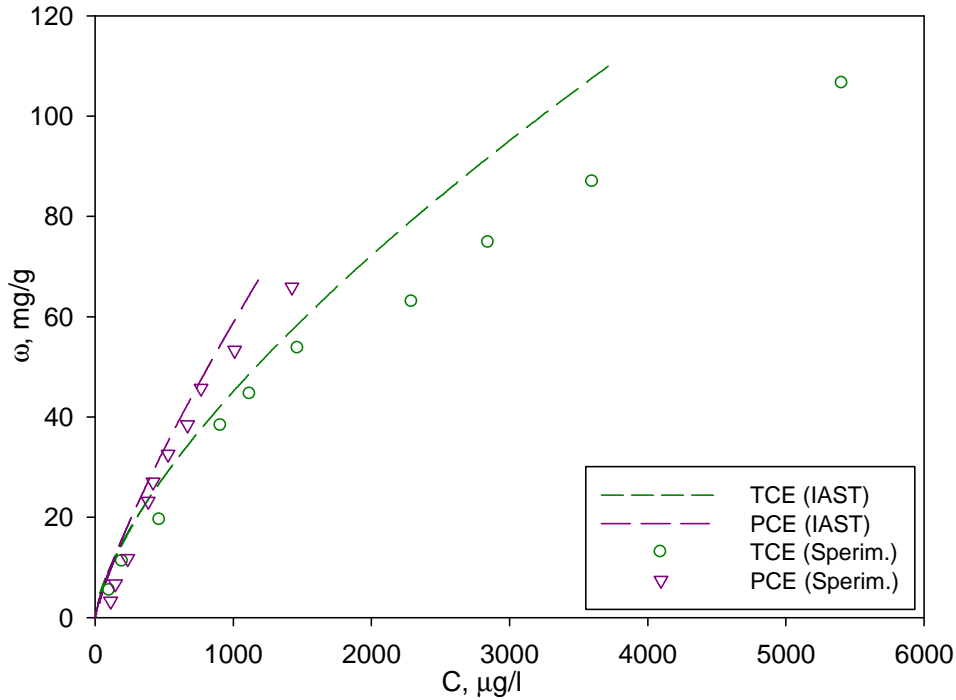


Figura VI.27 – Isotherme di adsorbimento di tricloroetilene e tetracloroetilene in sistemi multicomponente con $C^{\circ}_{PCE}/C^{\circ}_{TCE} = 1:1$. Confronto tra dati sperimentali (simboli cavi) e previsione modellistica IAST (linee tratteggiate). Ipotesi di validità del modello di Freundlich per il monocomponente

In entrambi i casi la previsione teorica approssima bene i dati sperimentali in un primo tratto delle isoterme per poi distanziarsi, in maniera più evidente in caso di utilizzo del modello di Freundlich.

VI.4 - ANALISI CINETICA IN COLONNA A LETTO FISSO

Analisi dei risultati sperimentali

In figura VI.28 sono riportate le curve di breakthrough per l'adsorbimento di tricloroetilene su carbone attivo Aquacarb 207EA al variare della portata di alimentazione e per valori costanti della massa (0.25 g) e della concentrazione di alimentazione della soluzione (3 mg/l):

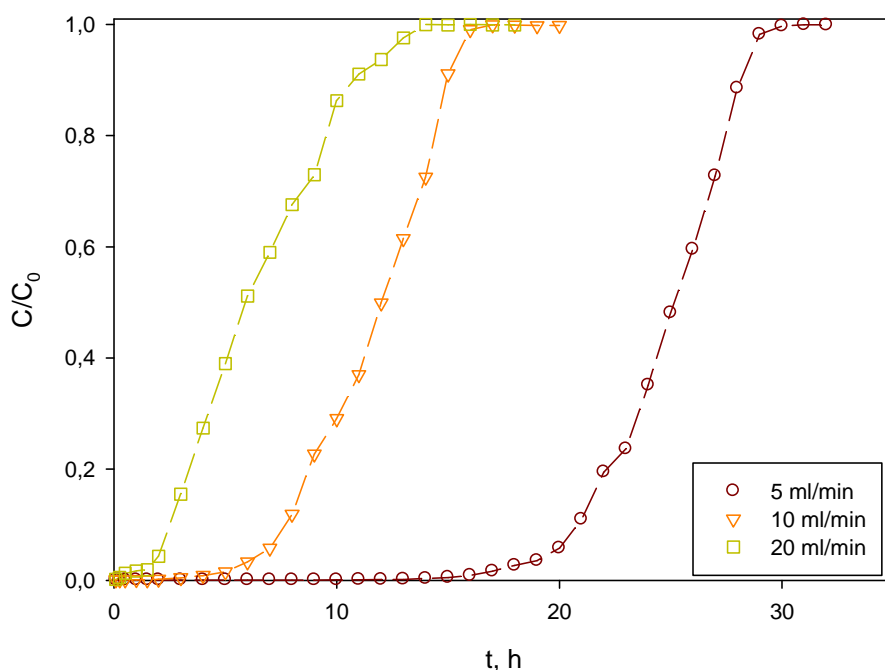


Figura VI.28 – Curve di “breakthrough” di adsorbimento di tricloroetilene su carbone attivo Aquacarb 207EA al variare della portata di alimentazione. $C_o = 3 \text{ mg/l}$; $m = 0,25 \text{ g}$

Le curve mostrano tutte il caratteristico andamento a sigmoide con raggiungimento di una condizione asintotica. I tempi di prova sono sempre superiore alle 12 ore e dipendono fortemente dalle condizioni operative.

Dalla figura si nota che, all’aumentare del valore della portata liquida di alimentazione, diminuisce il tempo di break point e, se pur in maniera lieve, aumenta la pendenza del tratto centrale della curva, segno di una saturazione più rapida. Ciò significa che, all’aumentare della portata, pur diminuendo i tempi di contatto soluto-sorbente, lo scambio di materia esterno diviene più rapido per effetto di una velocità maggiore.

In figura VI.29 sono riportate, invece, le curve di breakthrough per l’adsorbimento di tricloroetilene su carbone attivo Aquacarb 207EA al variare della concentrazione di alimentazione della soluzione e per valori costanti della massa (25 g) e della portata di alimentazione (10 ml/min):

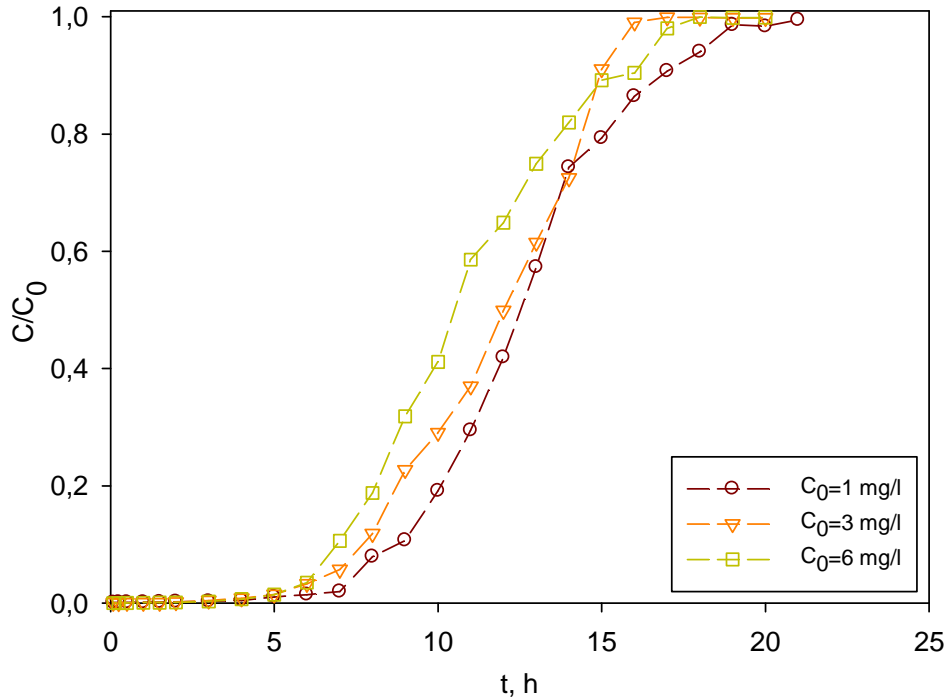


Figura VI.29 – Curve di “breakthrough” di adsorbimento di tricloroetilene su carbone attivo Aquacarb 207EA al variare della concentrazione della soluzione di alimentazione. $Q = 10 \text{ ml/min}$; $m = 0,25 \text{ g}$

In questo caso, è possibile osservare un aumento del tempo di breakpoint sebbene lieve, presumibilmente dovuto ad una più rapida saturazione del solido adsorbente, anche se all’aumentare della concentrazione la capacità di adsorbimento del carbone attivo aumenta progressivamente e quindi gli effetti sul tempo di brakpoint sono contenuti. I risultati sperimentali mostrano che, evidentemente, i due fenomeni tendono a compensarsi.

VI.5 – ANALISI MODELLISTICA DEI RISULTATI RELATIVI ALLO STUDIO IN COLONNA A LETTO FISSO

La descrizione della dinamica di una colonna a letto fisso di carbone, può essere effettuata con un modello di flusso a pistone a dispersione assiale del tipo descritto al paragrafo III.2.2. Le equazioni rappresentative di questo modello sono quelle descritte nello stesso paragrafo e sono, in forma adimensionale:

$$\frac{\partial \xi}{\partial \theta} = - \frac{\partial \xi}{\partial x} + \frac{1}{Pe \cdot n} \cdot \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} - \frac{L_{letto} \cdot \rho_b \cdot \omega_{max}^*}{u \cdot C_o \cdot \tau} \frac{\partial \varpi}{\partial \theta} \quad (III.28)$$

$$\rho_b \cdot \frac{\omega_{\max}^*}{\tau} \frac{\partial \varpi}{\partial \theta} = K_f \cdot a \cdot C_o \cdot (\xi - \xi^*) \quad (\text{III.33})$$

Entrambe le equazioni sono non lineari. In particolare l'equazione (III.28), differenziale, del secondo ordine, rappresenta l'equazione di trasporto di materia del tricloroetilene, mentre la (III.33), equazione differenziale ordinaria del primo ordine, descrive il bilancio di materia sul carbone attivo. L'analisi termodinamica ha consentito di stabilire che la capacità di adsorbimento può essere descritta abbastanza bene da un'isoterma di tipo Langmuir.

I parametri che figurano nelle equazioni del modello, principalmente il numero di Peclet (Pe) e il coefficiente di trasporto globale di materia (K_f) possono essere stimati mediante equazioni disponibili in letteratura e di cui si è riferito al paragrafo III.2.2. In particolare, per ogni livello di portata, una volta calcolato il numero di Reynolds e quello di Schmidt, è possibile calcolare il numero di Peclet dall'equazione:

$$\frac{1}{Pe} = \gamma_1 \frac{\varepsilon}{R e \cdot S_c} + \gamma_2 \quad (\text{III.30})$$

dove per γ_1 e γ_2 è stata impiegata la relazione di di Wakao e Funazaki (Perry, 2004). Per tutti i livelli di portata indagati, il valore di Pe ricavato è sempre ≈ 2 .

Il coefficiente di scambio di materia globale $K_f a$ include tutti i singoli meccanismi di trasporto fluido-particella e interparticellare e la cinetica di reazione superficiale per l'adsorbimento delle specie ioniche, può essere calcolato. Trascurando quest'ultimo termine, tipicamente significativo solo per particelle di diametro medio dell'ordine di centesimi di millimetro, il coefficiente di trasporto globale $K_f a$, può calcolato secondo la formula:

$$\frac{1}{K_f a} = \frac{1}{K_{est} \cdot a_{est}} + \frac{1}{K_{int} \cdot a_{int}}; \quad (\text{III.34})$$

Con riferimento all'adsorbimento di tricloroetilene nelle condizioni descritte per la sperimentazione realizzata nel presente lavoro, i valori dei parametri che figurano nell'eq. (III.34) sono risultati essere i seguenti (cfr § III.2.2):

- a_{est} (superficie specifica esterna (in m^2/m^3) della particella) = $4,0 \cdot 10^4 \text{ m}^2/\text{m}^3$
- a_{int} (superficie specifica interna del carbone attivo) = $4,05 \cdot 10^8 \text{ m}^2/\text{m}^3$
- K_{int} (coefficiente diffusivo intraparticellare) = $3,17 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$

Per quanto riguarda il coefficiente di trasporto di materia fluido-particella (K_{est}), il suo valore risulta essere funzione della portata di alimentazione del liquido in colonna, come riportato in tabella VI.10, nella quale sono indicati anche i valori di alcuni parametri fluidodinamici utilizzati nelle determinazioni dei parametri:

Parametro	Portata (ml/min)		
	5	10	20
Re	0.44	0.88	1.76
Sc	865	865	865
Sh	9,72	12,22	29,56
K_{est}	$6,75 \cdot 10^{-5}$	$8,48 \cdot 10^{-5}$	$1,07 \cdot 10^{-4}$
$K_{est} \cdot a$ (1/s)	2,70	3,39	4,26
K_{int}	$3,17 \cdot 10^{-7}$	$3,17 \cdot 10^{-7}$	$3,17 \cdot 10^{-7}$
$K_{int} \cdot a$ (1/s)	$1,51 \cdot 10^2$	$1,51 \cdot 10^2$	$1,51 \cdot 10^2$
$K_f \cdot a$	2,68	3,31	7,67

Tabella VI.10 – Parametri fluidodinamici per l'adsorbimento di tricloroetilene in colonna a letto fisso di carbone

I valori del numero di Sh possono essere descritti mediante l'approccio classico dell'analisi dimensionale; nella presente applicazione è stata utilizzata la relazione di Kataoka *et al.* (1972, riportata in Perry, 2004), già riportata in tabella III.5.

Come è possibile osservare, in tutte le condizioni sperimentali descritte dalla variazione della portata nel range considerato, il valore di $K_{est} \cdot a$ è risultato inferiore di due ordini di grandezza rispetto al valore di $K_{int} \cdot a$. Di conseguenza, la resistenza esterna al trasporto di materia fluido-particella, rappresentata dall'inverso del valore del prodotto $K_{est} \cdot a$, risulta largamente predominante rispetto al termine omologo relativo alla resistenza interna alle particelle di carbone. Per tale motivo, è lecito affermare che il fenomeno limitante dello scambio di materia risulti essere la diffusione nel film fluido che circonda la particella, ipotesi alla base del modello cinetico introdotto nel paragrafo III.2.2.

Applicazione del metodo delle differenze finite.

La soluzione del sistema rappresentato dall'eq. (III.28) e (III.33) può essere ottenuta mediante l'applicazione del metodo delle differenze finite. Tale metodo consiste in una discretizzazione delle

equazioni differenziali: le derivate puntuali della funzione incognita vengono sostituite dai corrispondenti rapporti incrementali, in maniera tale che le equazioni risolutive si traducano in equazioni algebriche le cui incognite rappresentano il valore della funzione nei punti che costituiscono le celle. Viene definita una griglia monodimensionale costituita da tutti i punti dell'asse x distanti tra loro una lunghezza Δx e che viene utilizzata come dominio della discretizzazione spaziale. Il numero di "celle" in cui risulta divisa la colonna viene indicato con N e risulta pari a $L/\Delta x$. Note le condizioni iniziali e al contorno, è possibile determinare i valori della concentrazione, C , e la capacità di adsorbimento, ω , in ogni punto della griglia per tempi che vanno da zero a infinito, procedendo per intervalli di tempo finiti.

Dunque, la discretizzazione delle equazioni (III.28) e (III.33) rispetto alla variabile spaziale è stata effettuata utilizzando derivate *backward* del primo ordine:

$$\frac{\partial \xi}{\partial x} = \frac{\xi_i - \xi_{i-1}}{\Delta x} + O(\Delta x) \quad (VI.3)$$

$$\frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} = \frac{\xi_{i+1} - 2 \cdot \xi_i + \xi_{i-1}}{\Delta x^2} + O(\Delta x) \quad (VI.4)$$

Prima di procedere con la discretizzazione delle equazioni, si sostituisce l'eq. (III.28) nell'eq. (III.33):

$$\frac{\partial \xi}{\partial \theta} = - \frac{\partial \xi}{\partial x} + \frac{1}{Pe \cdot n} \cdot \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} - \frac{L_{\text{letto}} \cdot K_f \cdot a}{u \cdot \tau} (\xi - \xi^*) \quad (VI.5)$$

Per semplicità espositiva, vengono introdotte le seguenti costanti:

$$A = 1 \quad (VI.6)$$

$$B = \frac{1}{n \cdot Pe} \quad (VI.7)$$

$$C = \frac{K_f \cdot a \cdot C_o \cdot \tau}{\rho_b \cdot w^*} \quad (VI.8)$$

$$D = \frac{\rho_b \cdot w^*}{\varepsilon \cdot C_o} \quad (VI.9)$$

Sostituendo le (VI.6-9) nell'equazione (VI.5) si ha:

$$\frac{\partial \xi}{\partial \theta} = -A \cdot \frac{\partial \xi}{\partial x} + B \cdot \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} - D \cdot C \cdot (\xi - \xi^*) \quad (\text{VI.10})$$

Discretizzando la (VI.10) si ha:

$$\frac{\partial \xi_i}{\partial \theta} = -A \cdot \left[\frac{\xi_i - \xi_{i-1}}{\Delta x} \right] + B \cdot \left[\frac{\xi_{i+1} - 2 \cdot \xi_i + \xi_{i-1}}{\Delta x^2} \right] - D \cdot C \cdot (\xi_i - \xi_i^*) \quad (\text{VI.11})$$

Raggruppando i termini simili si ottiene:

$$\frac{\partial \xi_i}{\partial \theta} = - \left[\frac{A}{\Delta x} + \frac{2 \cdot B}{\Delta x^2} + D \cdot C \right] \cdot \xi_i + \left[\frac{A}{\Delta x} + \frac{B}{\Delta x^2} \right] \cdot \xi_{i-1} + \left[\frac{B}{\Delta x^2} \right] \cdot \xi_{i+1} + D \cdot C \cdot \xi_i^* \quad (\text{VI.12})$$

Per l'equazione relativa allo scambio di materia non è necessaria alcuna discretizzazione visto che non compare nessuna derivata temporale, l'equazione (III.33) riscritta diventa:

$$\frac{\partial \varpi}{\partial \theta} = \frac{K_f \cdot a \cdot C_o \cdot \tau}{\rho_b \cdot \omega_{\max}^*} \cdot (\xi - \xi^*) \quad (\text{VI.13})$$

sostituendo l'equazione (VI.8) si ottiene:

$$\frac{\partial \varpi_i}{\partial \theta} = C \cdot (\xi_i - \xi_i^*) \quad (\text{VI.14})$$

Per cui, attraverso le varie semplificazioni il modello matematico risulta essere:

$$\begin{cases} \frac{\partial \xi_i}{\partial \theta} = - \left[\frac{A}{\Delta x} + \frac{2 \cdot B}{\Delta x^2} + D \cdot C \right] \cdot \xi_i + \left[\frac{A}{\Delta x} + \frac{B}{\Delta x^2} \right] \cdot \xi_{i-1} + \left[\frac{B}{\Delta x^2} \right] \cdot \xi_{i+1} + D \cdot C \cdot \xi_i^* \\ \frac{\partial \varpi_i}{\partial \theta} = C \cdot (\xi_i - \xi_i^*) \end{cases} \quad (VI.15)$$

Nel presente lavoro il modello cinetico di adsorbimento rappresentato dal sistema di equazioni (VI.15) è stato integrato adoperando il software Matlab. Ulteriori dettagli sono riportati in appendice.

Applicazione del modello

Per ottenere una verifica della effettiva funzionalità del modello appena descritto, si è provveduto a modellare le curve di *breakthrough* per l'adsorbimento di tricloroetilene su carbone attivo granulare nelle condizioni corrispondenti a quelle impiegate per le prove sperimentali. Successivamente, i risultati della predizione modellistica sono stati confrontati con i dati sperimentali relativi all'effetto di portata e concentrazione, come riportato di seguito (figure VI.29-33).

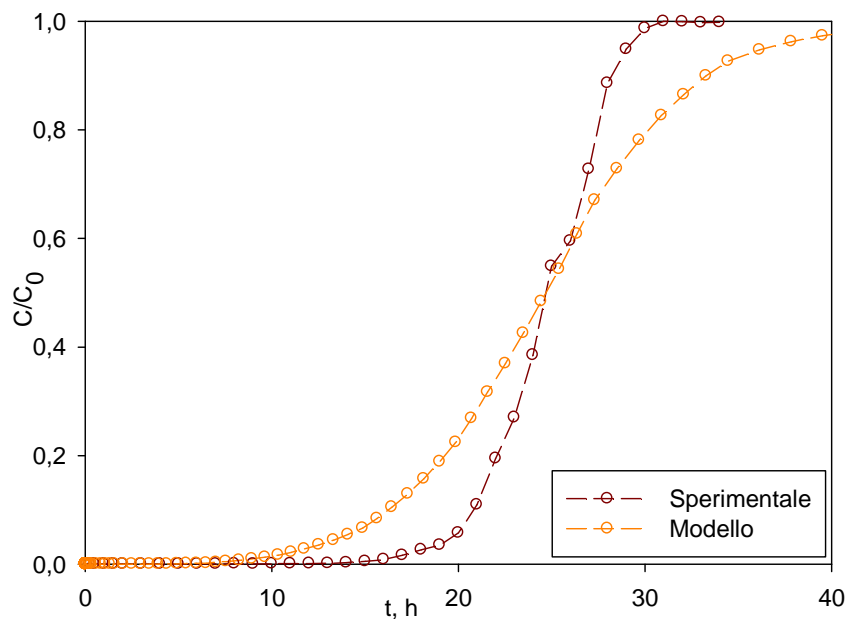


Figura VI.29 - Curva di breakthrough di tricloroetilene su carbone attivo granulare Aquacarb 207EA. Confronto tra i dati sperimentali e previsione modellistica;
 $Q = 5 \text{ ml/min}$; $C^{\circ} = 3 \text{ mg/l}$; $m = 0.25 \text{ g}$

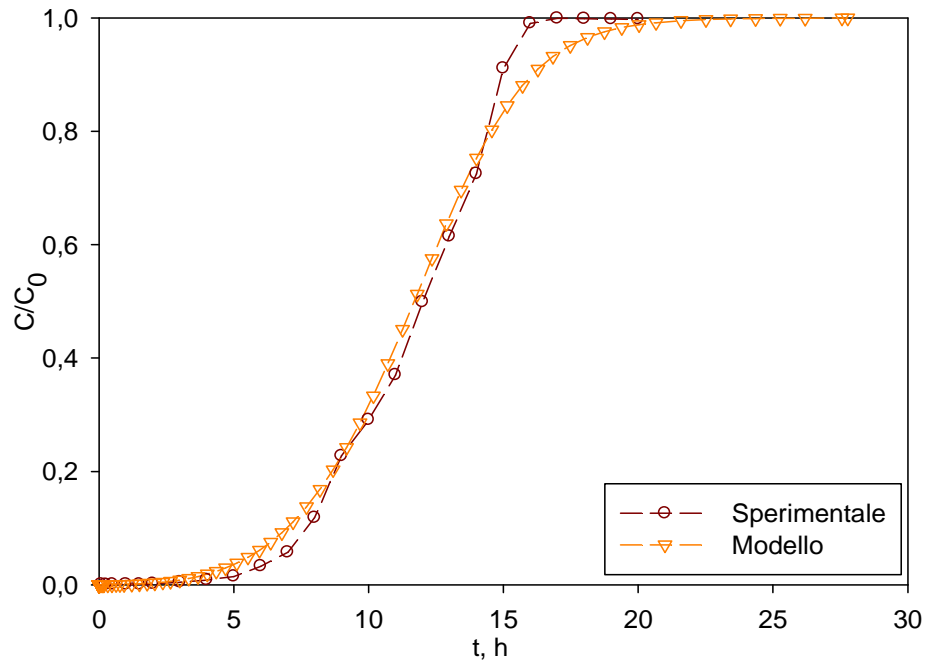


Figura VI.30 - Curva di breakthrough di tricloroetilene su carbone attivo granulare Aquacarb 207EA. Confronto tra i dati sperimentali e previsione modellistica;
 $Q = 10 \text{ ml/min}$; $C^{\circ} = 3 \text{ mg/l}$; $m = 0.25 \text{ g}$

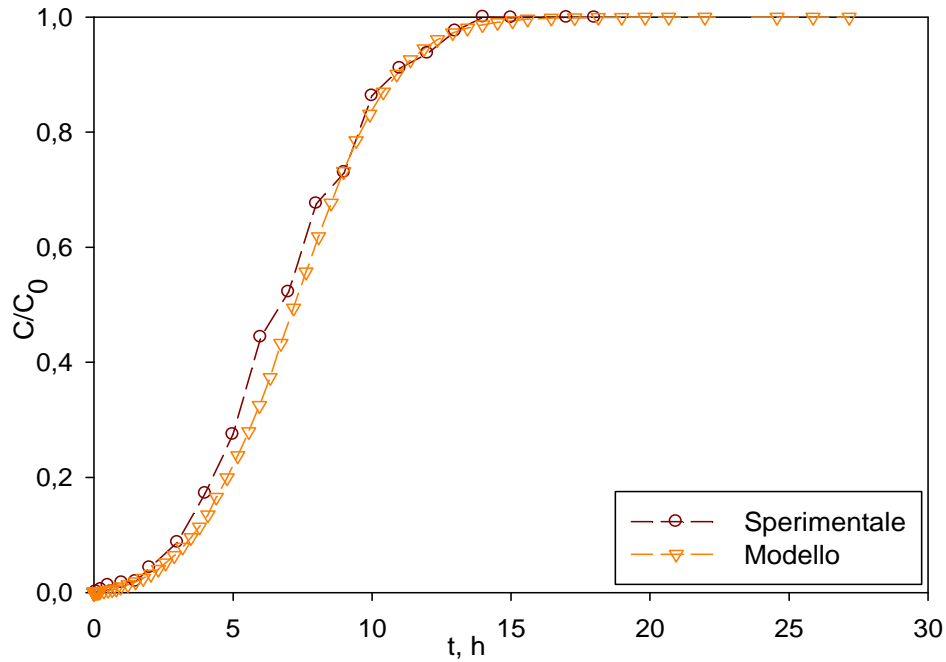


Figura VI.31 - Curva di breakthrough di tricloroetilene su carbone attivo granulare Aquacarb 207EA. Confronto tra i dati sperimentali e previsione modellistica;
 $Q = 20 \text{ ml/min}$; $C^{\circ} = 3 \text{ mg/l}$; $m = 0.25 \text{ g}$

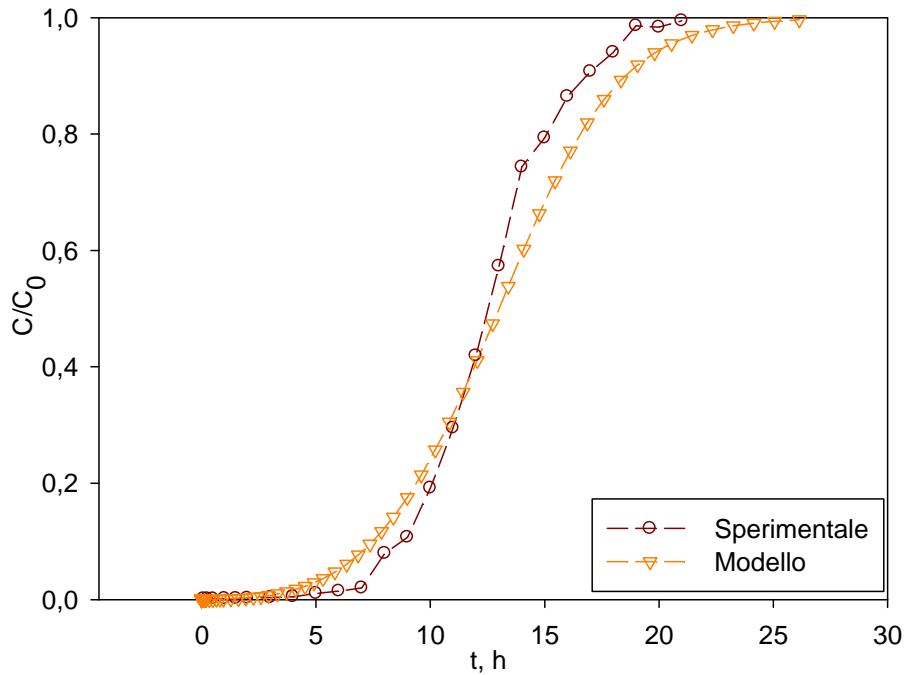


Figura VI.32 - Curva di breakthrough di tricloroetilene su carbone attivo granulare Aquacarb 207EA. Confronto tra i dati sperimentali e previsione modellistica;
 $Q = 10 \text{ ml/min}$; $C^{\circ} = 1 \text{ mg/l}$; $m = 0.25 \text{ g}$

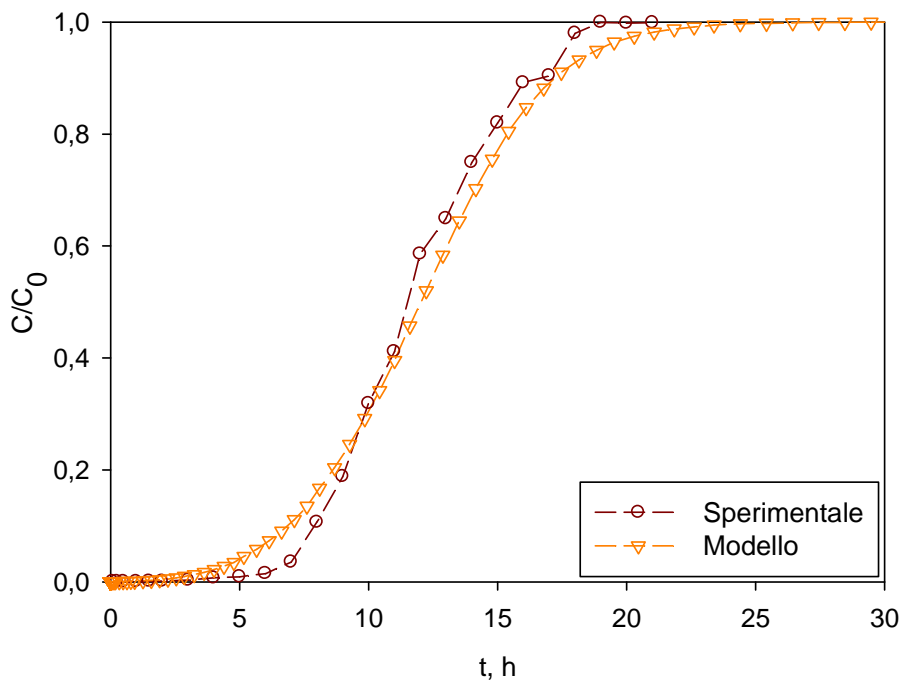


Figura VI.33 - Curva di breakthrough di tricloroetilene su carbone attivo granulare Aquacarb 207EA. Confronto tra i dati sperimentali e previsione modellistica;
 $Q = 10 \text{ ml/min}$; $C^{\circ} = 6 \text{ mg/l}$; $m = 0.25 \text{ g}$

Come è possibile osservare, in tutti i casi il modello approssima abbastanza bene i dati sperimentali, sia per quel che riguarda i tempi di breakpoint, sia per quel che riguarda la pendenza

del tratto di curva crescente ed il tempo necessario alla saturazione. Ciò a conferma della bontà delle valutazioni riguardo i coefficienti di scambio di materia ed in particolare riguardo l'ipotesi di fenomeno controllato dalla resistenza esterna (fluido-particella) al trasporto di inquinante dalla corrente liquida al solido adsorbente. Vale la pena osservare che nel caso in cui la portata si riduce a 5 ml/min (figura VI.29) la capacità descrittiva del modello appare essere molto meno buona rispetto agli altri casi analizzati. Ciò sembra poter essere correlato all'entità del numero di Reynolds (cfr tabella VI.6) che, nel caso di portata pari a 5 ml/min e considerate le specifiche utilizzate nel corso della sperimentazione, assume valori notevolmente inferiori ad 1, valore critico di soglia (Bear, 1972), al di sotto del quale evidentemente accadono fenomeni che il modello non è in grado di prevedere (ad esempio un'influenza non trascurabile della diffusione radiale, trascurata nel modello utilizzato).

CONCLUSIONI

Il lavoro svolto è stato focalizzato su uno studio sperimentale dei fenomeni di adsorbimento da soluzioni acquose di microinquinanti organici appartenenti al gruppo degli alifatici clorurati, con particolare riferimento al tricloroetilene e al tetracloroetilene. L'indagine è stata realizzata utilizzando sia carboni attivi commerciali che carboni attivi ottenuti da trattamenti chimici superficiali mediante acidi inorganici, e ciò al fine di estendere il campione di analisi in modo da poter coprire un range sufficientemente ampio di parametri significativi.

L'attività sperimentale ha compreso sia uno studio di carattere termodinamico, nell'ambito del quale sono stati analizzati sia i sistemi monocomponente che quelli multicomponente, sia uno studio di carattere cinetico, con prove in continuo in colonna a letto fisso.

I risultati sperimentali hanno mostrato che i carboni attivi hanno una buona capacità di adsorbimento nei confronti dei composti in esame, a 20°C dell'ordine di 50 e 70 mg/g circa rispettivamente per tricloroetilene e tetracloroetilene e in corrispondenza di una concentrazione in soluzione pari a 1 mg/l. L'attività sperimentale ha evidenziato che la capacità di adsorbimento è variabile in base ai principali parametri della soluzione e in base alle caratteristiche fisiche e chimiche dei solidi adsorbenti. In particolare, la capacità di adsorbimento risulta crescente al crescere della concentrazione di equilibrio in soluzione e al diminuire della temperatura, mentre è praticamente indipendente dai valori di pH e salinità. L'analisi delle prestazioni di 12 diversi carboni attivi ha messo in luce lo stretto legame con i valori di superficie specifica e percentuale di carbonio superficiale, mentre la presenza di gruppi funzionali a carattere acido o elementi legati alla superficie del carbone rappresenta un fattore limitante tale capacità.

L'analisi dei risultati ottenuti ha consentito di avanzare un'ipotesi sui meccanismi di azione del fenomeno di adsorbimento dei composti in esame. Tale fenomeno può essere correlato, infatti, ad un meccanismo di tipo fisico grazie ad interazioni soluto-sorbente del tipo London-Van der Waals. Si può ipotizzare, infatti, che il doppio legame presente nella molecola di tricloroetilene possa legarsi agli atomi di carbonio del layer grafite superficiale del carbone mediante attrazioni tra dipoli momentanei. Per questo motivo, l'estensione di tale layer (ovvero della superficie esterna del carbone) rappresenta il principale parametro che determina l'entità della capacità di

adsorbimento di un determinato carbone. Chiaramente, qualunque altro parametro che concorra a definire la quota di superficie esterna effettivamente disponibile all'adsorbimento risulta utile ai fini di una più accurata descrizione del fenomeno. A questo proposito, infatti, è possibile notare che l'eventuale presenza di composti, ioni o particolari gruppi funzionali sulla superficie del carbone, possono determinare una diminuzione dei siti effettivamente disponibili all'adsorbimento.

I dati sperimentali sono stati modellati utilizzando i modelli più comunemente utilizzati nel caso di adsorbimento di composti organici volatili dalle acque, tra cui i modelli di Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich, Dubin-Radushevich (DR) e Dubin-Astakov (DA). Tutti i modelli hanno mostrato un valore del coefficiente di correlazione (R^2) > 0,99 per cui questo parametro non può essere ritenuto utile per discriminare un modello dall'altro. I modelli afferenti al modello di Langmuir (Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich) prevedono un valore della capacità di adsorbimento massima di alcuni ordini di grandezza inferiore rispetto a i modelli derivati dalla teoria di Polanyi (DR e DA). Quest'ultimi ipotizzano un adsorbimento multistrato, infatti, il massimo valore del ricoprimento del carbone in ipotesi di monolayer è di gran lunga inferiore ai valori di ω_{\max} predetti dai modelli DR e DA. Nelle nostre condizioni sperimentali, evidentemente di soluzioni fortemente diluite, i modelli di DR e DA, benché fittino bene i dati, presentano un'incertezza molto maggiore legata proprio al fatto che interpretano i punti sperimentali come una sorta di "zona di Henry" rispetto all'intero range di adsorbimento. Nell'ambito dei modelli della teoria di Langmuir, invece, i modelli di Langmuir e Freundlich sembrano caratterizzati da minor incertezza nella predizione dei parametri, il primo leggermente favorito sul secondo.

Lo studio delle capacità di adsorbimento dei carboni attivi nei confronti dei composti in esame è stato esteso anche ai sistemi multicomponenti, focalizzando l'attenzione sulla dipendenza dal valore del rapporto tra le concentrazioni iniziali dei due analiti. I risultati hanno mostrato l'esistenza di un meccanismo di competizione nell'adsorbimento dei due composti, direttamente proporzionale alla concentrazione del elemento competitivo. Anche per i dati sperimentali relativi alle isoterme di adsorbimento in sistema multicomponente sono state testate le capacità interpretative dei modelli più comunemente utilizzati per la descrizione di tali sistemi. I modelli di Freundlich e di Langmuir-competitivo, comunemente ritenuti tra i più adatti alla descrizione di sistemi tal fatti, si sono rivelati sostanzialmente inadeguati; i valori dei coefficienti di correlazione (R^2), determinati mediante regressione dei dati sono risultati essere rispettivamente pari a 0, 638 e 0,708, con una capacità descrittiva ritenuta quindi insufficiente.

La descrizione del set di dati è stata più efficacemente effettuata mediante il Modello IAST (Radke e Prausnitz, 1972), utilizzando alternativamente i modelli di Langmuir e Freundlich per il riferimento ai parametri nel caso monocomponente, insito nella formulazione di tale modello. In

entrambi i casi la previsione teorica del modello è in ottimo accordo con i dati sperimentali in particolare per valori bassi della concentrazione ($<1000 \mu\text{g/l}$). Inoltre, tale modello IAST, essendo basato su considerazioni di carattere teorico, consente una previsione dei dati sperimentali in sistema multicomponente, sulla base di omologhi dati relativi ai sistemi monocomponente e per ogni composto coinvolto nel fenomeno stesso.

Lo studio cinetico in colonna a letto fisso ha consentito di caratterizzare anche la fluidodinamica del fenomeno e la dipendenza dello stesso dai principali parametri, quali portata e velocità del liquido. Un modello cinetico in ipotesi di flusso a pistone con dispersione assiale è stato alla descrizione delle prove sperimentali realizzate nel corso del presente lavoro. I parametri che figurano nelle equazioni del modello, principalmente il numero di Peclet (Pe) e il coefficiente di trasporto globale di materia (K_f) sono stati stimati sulla base di relazioni adimensionali disponibili in letteratura. Secondo tali indicazioni, in tutte le condizioni sperimentali descritte dalla variazione della portata nel range considerato, la resistenza esterna al trasporto di materia fluido-particella risulta largamente predominante rispetto al termine omologo relativo alla resistenza interna alle particelle di carbone. Il confronto tra dati sperimentali e modello, applicato con ricorso al metodo delle differenze finite, ha mostrato un buon accordo confermando che il meccanismo predominante per la descrizione dell'adsorbimento è lo scambio di materia fluido-particella.

Da un punto di vista applicativo, i dati e le previsioni modellistiche mostrano che il processo di adsorbimento è una valida alternativa per il trattamento di reflui contenenti microinquinanti organici clorurati sia in sistemi monocomponente che multicomponente.

APPENDICE

In questa sezione viene discusso in maniera più dettagliata il modello cinetico adoperato nel presente lavoro per descrivere il fenomeno di adsorbimento in colonna a letto fisso.

Il modello matematico presentato nella forma discretizzata è:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \xi_i}{\partial \theta} = - \left[\frac{A}{\Delta x} + \frac{2 \cdot B}{\Delta x^2} + D \cdot C \right] \cdot \xi_i + \left[\frac{A}{\Delta x} + \frac{B}{\Delta x^2} \right] \cdot \xi_{i-1} + \left[\frac{B}{\Delta x^2} \right] \cdot \xi_{i+1} + D \cdot C \cdot \xi_i^* \quad (a) \\ \frac{\partial \varpi_i}{\partial \theta} = C \cdot (\xi_i - \xi_i^*) \quad (b) \end{array} \right.$$

La risoluzione di un sistema di equazioni di questo tipo in Matlab prevede l'introduzione di una funzione incognita $F(i)$ che corrisponde alla variazione temporale delle grandezze incognite ξ_i e ϖ_i e rispettivamente assume l'espressione (a) o (b).

In particolare, per rendere la $F(i)$ una funzione in una sola incognita y è stato assunto che:

$$\begin{array}{llll} \text{per} & i = 1: N & y = \xi & F(i) = \left. \frac{\partial \xi}{\partial \theta} \right|_i \\ \text{per} & i = N+1: 2N & y = \varpi & F(i) = \left. \frac{\partial \varpi}{\partial \theta} \right|_i \end{array}$$

dove N è il numero di celle in cui è stato suddiviso il dominio spaziale.

In particolare la funzione $F(i)$ in corrispondenza di $i = 1$ e $i = N$ assume un'espressione differente in quanto tiene conto delle condizioni al contorno relative proprio all'incognita ξ_i .

Per questo motivo si riporta l'adimensionalizzazione delle condizioni iniziali e al contorno, indispensabili per la risoluzione del modello matematico:

L'adimensionalizzazione delle seguenti *condizioni iniziali*

$$t = 0 \qquad \omega = \omega' \qquad C = C'_o$$

è rappresentata da:

$$\theta = 0 \qquad \bar{\omega}_i = \frac{\omega'}{\omega_{\max}^*} \qquad \xi_i = \frac{C'_o}{C_o} \qquad (A.1)$$

Le condizioni iniziali vengono poi introdotte in Matlab mediante due cicli for, uno per la concentrazione, l'altro per la capacità di adsorbimento:

for i = 1 : N

$$y0(i) = \frac{C'_o}{C_o};$$

end;

for i = N+1 : 2N

$$y0(i) = \frac{\omega'}{\omega_{\max}^*};$$

end;

e visto che nel corso delle prove sperimentali viene utilizzato del carbone puro e prima di inviare la soluzione acquosa di cadmio in colonna non vi è alcuna traccia del metallo i due cicli degenerano in un unico ciclo:

for i = 1 : 2N

$$y0(i) = 0.0;$$

end.

Per quanto riguarda le condizioni al contorno di seguito riproposte

$$x = 0 \qquad u \cdot C_o = u \cdot C - \varepsilon \cdot D_{ax} \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \qquad \text{Definizione del flusso di materia nella colonna}$$

$$x = L \qquad \frac{\partial C}{\partial x} = 0 \qquad \text{Condizione di flusso perfettamente sviluppato}$$

Per $x = 0$ si ha:

$$u \cdot C_o = u \cdot C_o \cdot \bar{\xi} - \frac{\varepsilon \cdot D_{ax} \cdot C_o}{L_{letto}} \cdot \frac{\xi_1 - \xi_0}{\Delta x}$$

dove la concentrazione adimensionale $\bar{\xi}$, per $x = 0$, ovvero in ingresso alla colonna, è valutata come media tra la concentrazione in corrispondenza della cella 1 e quella in corrispondenza di una cella fittizia:

$$\bar{\xi} = \frac{\xi_1 + \xi_0}{2};$$

dunque sostituendo:

$$\bar{x} = 0 \quad u \cdot C_o = u \cdot C_o \cdot \bar{\xi} - \frac{\varepsilon \cdot D_{ax} \cdot C_o}{L_{letto}} \cdot \frac{\xi_1 - \xi_0}{\Delta x} \quad (A.2)$$

In realtà in corrispondenza di $x = 0$ è stato assunto per semplicità:

$$C = C_o \longrightarrow \xi_0 = 1$$

Per $x = L$ si ha invece:

$$\bar{x} = 1 \quad \frac{C_o}{L_{letto}} \cdot \frac{\xi_{N+1} - \xi_N}{\Delta x} = 0 \quad (A.3)$$

ovvero:

$$\xi_{N+1} = \xi_N$$

Prima di ricavare le diverse espressioni che la funzione $F(i)$ sono necessarie alcune considerazioni sul parametro ξ_i^* . Come già detto, ξ_i^* corrisponde alla concentrazione, adimensionalizzata, di inquinante C sul solido che fa equilibrio alla concentrazione dello stesso in fase liquida; l'espressione di tale parametro viene ricavata dall'equazione che descrive la capacità di adsorbimento dell'inquinante su carbone che, nelle ipotesi di validità del modello di Langmuir può essere scritta in questo modo:

$$\omega = \omega'_{\max} \left[\frac{K'_c [C]}{1 + K'_c [C]} \right]$$

in cui $[C] = C_0 \cdot \xi_i^*$.

Tale equazione, adimensionalizzata diventa:

$$\omega'_{\max} \cdot \bar{\omega}_i = \omega'_{\max} \left[\frac{K'_c \cdot C_0 \cdot \xi_i^*}{1 + K'_c \cdot C_0 \cdot \xi_i^*} \right] \quad (A.4)$$

La concentrazione sul solido ξ_i^* risulta dunque:

$$\xi_i^* = \frac{\bar{\omega}_i}{K'_c \cdot C_0 \cdot \left(\frac{\omega'_{\max}}{\omega'_{\max}} - \bar{\omega}_i \right)} \quad (A.5)$$

A questo punto, note le condizioni iniziali e l'espressione della concentrazione adimensionale sul solido, ξ_i^* , si possono ricavare le diverse espressioni per la funzione incognita $F(i)$:

$$F(i) = - \left[\frac{A}{\Delta x} + \frac{2 \cdot B}{\Delta x^2} + D \cdot C \right] \cdot \xi_i + \left[\frac{A}{\Delta x} + \frac{B}{\Delta x^2} \right] \cdot \xi_0 +$$

$$i = 1 \quad + \left[\frac{B}{\Delta x^2} \right] \cdot \xi_{i+1} + D \cdot C \cdot \frac{\bar{\omega}_i}{K'_c \cdot C_0 \cdot \left(\frac{\omega'_{\max}}{\omega'_{\max}} - \bar{\omega}_i \right)} \quad (A.6)$$

$$F(i) = - \left[\frac{A}{\Delta x} + \frac{2 \cdot B}{\Delta x^2} + D \cdot C \right] \cdot \xi_i + \left[\frac{A}{\Delta x} + \frac{B}{\Delta x^2} \right] \cdot \xi_{i-1} +$$

$$I = 2: N-1 \quad + \left[\frac{B}{\Delta x^2} \right] \cdot \xi_{i+1} + D \cdot C \cdot \frac{\bar{\omega}_i}{K'_c \cdot C_0 \cdot \left(\frac{\omega'_{\max}}{\omega'_{\max}} - \bar{\omega}_i \right)} \quad (A.7)$$

$$\begin{aligned}
 F(i) = & - \left[\frac{A}{\Delta x} + \frac{2 \cdot B}{\Delta x^2} + D \cdot C \right] \cdot \xi_i + \left[\frac{A}{\Delta x} + \frac{B}{\Delta x^2} \right] \cdot \xi_{i-1} + \\
 i = N & + \left[\frac{B}{\Delta x^2} \right] \cdot \xi_{i+1} + D \cdot C \cdot \frac{\bar{\omega}_i}{K'_C \cdot C_0 \cdot \left(\frac{\omega'_{\max}}{\omega^*_{\max}} - \bar{\omega}_i \right)} \quad (A.8)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 i = N+1:2N & \quad F(i) = C \cdot \left(\xi_i - \frac{\bar{\omega}_i}{K'_C \cdot C_0 \cdot \left(\frac{\omega'_{\max}}{\omega^*_{\max}} - \bar{\omega}_i \right)} \right) \quad (A.9)
 \end{aligned}$$

Per completezza si riporta il programma utilizzato in Matlab per la risoluzione del modello matematico e l'm-file corrispondente:

Programma:

Definizione di tutte le variabili che compaiono nelle equazioni differenziali:

```
>>global A B C D mcarb Vcol dbulk y0 tau Da ka kH kC Hinf wstar u n L wmax Cinf dp
Dass Pe eps N dz;
```

Dati in ingresso:

```
>> mcarb = .....;          "gr"
>> Vcol = .....;          "m3"
>> wmax = .....;          "molCd/gcarb"
>> kH = .....;            "m3/molH"
>> kC = .....;            "m3/molC"
>> ka = .....;            "1/s"
>> Hinf = ..... ;        "molH/m3"
>> Cinf = .....;         "molC/m3"
>> u = .....;             "m/s"
```

```
>> dp = .....;           “m”
>> L = .....;           “m”
>> Dass = .....;       “m2/s”
>>eps = .....;
>>Pe = .....;
>>n = L/dp.....;
>> wstar = wmax*((kC*Cinf)/(1+kC*Cinf));
```

Definizione del numero di celle e dell'ampiezza di una singola cella:

```
N = 50;
dz = 1/N;
```

Definizione dell'istante iniziale e finale:

```
>> ti = 0.0;
>> tf = 3000;
```

Ciclo for per la definizione delle condizioni iniziali (t = 0):

```
>> for i =1:2*N
>>   y0(i)=0.0;
>> end;
```

Chiamata della routine di integrazione:

```
>> OPTIONS=odeset('reltol', 1e-4, 'abstol',1e-6,'outputFcn', 'odeplot','outputsel',[N])
>> [t,y] = ode15s ( 'Adsorbimento di tce',[ti tf],y0,OPTIONS)
```

‘Adsorbimento di tce’ è il nome con cui è stato salvato l’ m-file che definisce i secondi membri dell'equazione differenziale

```
>> pause
>> title( 'Curve di breakthrough' )
>> xlabel ( 't [s]' )
>> ylabel ( 'C/C0' )
```

Si diagramma l'andamento della concentrazione adimensionale in corrispondenza dell'ultima cella N:

```
>> plot(t,y(:,N))
```

m-file: "Adsorbimento di tce":

Definizione della funzione incognita F(i):

```
>> function F = Adsorbimento di tce (t,y)
```

Definizione dei parametri che compaiono nel modello matematico:

```
>> global A B C D mcarb Vcol dbulk y0 tau Da ka kH kC Hinf Cinf L wstar wmax u n dp Pe
Dass eps N dz;
>> tau = L*eps/u;
>> dbulk = mcarb/Vcol;
>> A = 1;
>> B = 1/n/Pe;
>> C = ka*Cinf*tau/dbulk/wstar;
>> D = dbulk*wstar/eps/Cinf;
```

Condizione al contorno (x = 0):

```
>> y0 = 1;
```

Funzione incognita in corrispondenza della cella 1:

```
>>F(1)      =-(A/dz+2*B/dz^2+D*C)*y(1)+(A/dz+B/dz^2)*y0+(B/dz^2)*y(2)+      +
+D*C*wstar*y(1+N)/(kC*Cinf*(wmax-wstar*y(1+N))));
```

Funzione incognita in corrispondenza delle celle comprese tra 2 e N-1:

```
>> for i = 2:N-1
    >> F(i) =-(A/dz+2*B/dz^2+D*C)*y(i)+(A/dz+B/dz^2)*y(i-1)+(B/dz^2)*y(i+1) + ----
--- D*C*(wstar*y(i+N)/(kC*Cinf*(wmax-wstar*y(i+N))));
>> end;
```


Funzione incognita in corrispondenza della cella N:

```
>> F(N) = - (A/dz+B/dz^2+D*C)*y(N) + (A/dz+B/dz^2)*y(N-1) +-----+
D*C*(wstar*y(2*N)/(kC*Cinf*(wmax-wstar*y(2*N))));
```

Funzione incognita in corrispondenza della cella N:

```
>>for i = N+1:2*N
    >>F(i) = C*(y(i-N)-(wstar*y(i)/(kC*Cinf*(wmax-wstar*y(i))));
>> end;
```

La funzione F deve essere espressa come vettore colonna:

```
>> F = F';
```

Bibliografia

- 1- Adachi A., Ikeda C., Takagi S., Fukao N., Yoshie E., Okano T., - *Efficiency of rice bran for removal of organochlorine compounds and benzene from industrial wastewater* – J. Agric. Food Chem. 49, 1309-1314, 2001
- 2- Adamson A.W., *Physical Chemistry of Surfaces*, Wiley, New York, 1990
- 3- Afkhami A., Madrakian T., Karimi Z., Amini A. – *Effect of treatment of carbon cloth with sodium hydroxide solution on its adsorption capacity for the adsorption of some cations* – Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 304, 36-40, 2007a
- 4- Afkhami A., Madrakian T., Karimi Z. – *The effect of acid treatment of carbon cloth on the adsorption of nitrite and nitrate ions* – Journal of Hazardous Materials 144, 427-431, 2007b
- 5- Agency for Toxic Substances and Disease Registry. *Toxicological profile for 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin*. Atlanta: US Department of Health and Human Services, Public Health Service, 1989
- 6- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR),. *Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)*. U.S. Department of Health & Human Services. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1995
- 7- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). *Toxicological Profile for Benzene* (Draft). U.S. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA. 1997a
- 8- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR),. *Toxicological Profile for Polychlorinated biphenyls (PCB)*. U.S. Department of Health & Human Services. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1997b
- 9- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). *Toxicological Profile for Trichloroethylene (TCE)*. U.S. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA. 1997c
- 10- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). *Toxicological Profile for Tetrachloroethylene (PCE)*. U.S. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA. 1997d
- 11- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) – *ToxProfiles* – 2004 - <http://www.atsdr.cdc.gov/>
- 12- Agenzia Nazionale per la Protezione dell'Ambiente (ANPA) – *Selezione delle sostanze prioritarie per i corpi idrici* – (versione on-line dal sito <http://www.sinanet.anpa.it>), 2001
- 13- Agenzia Regionale per l'Ambiente (ARTA) - *Rapporto sullo stato dell'ambiente 2000 Volume I*, 2001
- 14- Aglietto I., Di Molfetta A., Sethi R. -*Barriere reattive permeabili. Scheda Tecnica.*- Siti Contaminati, 1 Gennaio-Febbraio, Ranieri Editore. 2001
- 15- Akolekar D.B., Bhargava S.K. – *Influence of thermal, Hydrothermal, and Acid-Base treatments on Structural Stability and Surface properties of Macro-, Meso-, and Microporous Carbons* – Journal of Colloid and Interface Science 216, 309-319, 1999
- 16- Ambiente Italia - *Rapporto di analisi ambientale iniziale di distretto. Progetto SENOMI*. Settembre 2005 - Milano Metropoli
- 17- American Water Works Association (AWWA) -*Standard for granular activated carbon: standard no. B604-74 (first edition)*. J. Am. Wat. Wks Ass., vol. 66, pp. 672-681, 1974
- 18- American Water Works Association – *Standard Methods for the examination of water and wastewater*, 20th edition 1998
- 19- American Water Works Association – *Water quality and treatment* – Mc Graw Hill 1999

- 20- An Y.J. and Carraway E.R. – *PAH degradation by UV/H₂O₂ in perfluorated surfactant solutions* – Water Research 36, 309-314, 2002
- 21- Ania C.O., Parra J.B., Pis J.J. – *Influence of oxygen-containing functional groups on active carbon adsorption of selected organic compounds* – Fuel Processing Technology 79 (2002), 265-271
- 22- ASSn6 Friuli Occidentale – *Acque di falda, indagine sulla situazione del pordenonese* – Booksei 1999
- 23- Azienda Regionale Protezione Ambientale Campania (ARPAC) - *Rete di monitoraggio qualità acque sotterranee – II campagna Napoli Nord e Est- 2005*
- 24- Azienda Regionale Protezione Ambientale Friuli Venezia Giulia (ARPA FVG)– *Rapporto sullo stato dell'ambiente- Aggiornamento 2005- - a cura di G. Meschini (www.arpa.fvg.it)*
- 25- Balsotti R., Canavese P.- *Comune di Asti. Rete di monitoraggio Comunale delle Acque sotterranee finalizzata alla caratterizzazione della contaminazione da solventi clorurati nell'area vasta relativa al sito contaminato IAO-ARVIN – ARPA Piemonte 2004*
- 26- Banat F.A. and Simandl J. – *Removal of benzene traces from contaminated water by vacuum membrane distillation* – Chem. Eng. Science 51 (8), 1257-1265, 1996
- 27- Bandosz T.J., Jagiello J., Schwartz J.A.; *A Comparison of methods to asses surface acidic groups on activated carbon-* Analytical Chemistry, (1992), 64, 891-895
- 28- Bansode R.R., Losso J.N., Marshall W.E., Rao R.M., Portier R.J., - *Adsorption of volatile organic compounds by pecan shell- and almond shell-based granular activated carbons – Bioresource Technology 90, 175-184, 2003*
- 29- Bear J. – *Dynamics of fluids in porous media* – Dover Publications , New York 1972
- 30- Bembnowska A., Pelech R., Milchert E. – *Adsorption from aqueous solutions of chlorinated organic compounds onto activated carbon* – Journal of Colloid and Interface science 265, 276-282, 2003
- 31- Benjamin M.M. – *Water chemistry* – Mc Graw Hill, New York 2002
- 32- Benker E., Davis G.B., Barry D.A. – *Estimating the retardation coefficient of trichloroethene for a sand aquifer low in sediment organic carbon – a comparisons of methods* – Journal of Contaminant Hydrology 30, 157-178, 1998
- 33- Boehm H.P., - *Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment* - Carbon, (2002),40, 145-149
- 34- Bianchi F.,Comba P.- *Indagini Epidemiologiche nei siti inquinati: base scientifiche, procedure metodologiche e gestionali, prospettive di equità. Rapporto ISTISAN 06/19 - Istituto Superiore di Sanità (ISS) 2006*
- 35- Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. – *Adsorption of gases in multimolecular layers* – Journal of American Chemical Society 60, 309, 1940
- 36- Brennan J.K., Bandosz T.J., Kendall T.T., Gubbins K.F. – *Water in porous carbons: review – Colloids and Surfaces A: physicochemical and engineering aspects 187, 539-568, 2001*
- 37- Cañizares P., Carmona M., Baraza O., Delgado A., Rodrigo M.A. – *Adsorption equilibrium of phenol onto chemically modified activated carbon F400* – Journal of Hazardous Materials, Vol. 131, 1-3 (2006), 243-248
- 38- Chang C.F., Chang C.Y., Chen K.H., Tsai W.T., Shie J.L., Chen Y.H. – *Adsorption of naphthalene on zeolite from aqueous solution* – Journal of Colloid and Interface Science 277 (1), 29-34, 2004
- 39- Chen G., Hoag G.E., Chedda P., Nadim F., Woody B.A., Dobbs G.M. - *The mechanism and applicability of in situ oxidation of trichloroethylene with Fenton's reagent* - Journal of Hazardous Materials B87, 171-186, 2001
- 40- Chen W., Parette R., Zou J., Cannon F.S., Dempsey B.A. – *Arsenic removal by iron-modified activated carbon* – Water Research 41, 1851-1858, 2007
- 41- Chiang Y.C., Chiang P.C., Huang C.P. – *Effects of pore structure and temperature on VOC adsorption on activated carbon* – Carbon 39, 523-534, 2001

- 42- Chiang HL, Chiang PC, Huang CP,. *The adsorption of benzene and methylethylketone onto activated carbon: thermodynamic aspects*. Chemosphere. ;46(1):143-52. 2002
- 43- Chiou C.T., Peters L.J., Freed V.H. – *A physical concept of soil-water equilibria for non-ionic organic compounds* – Science 206, 831-832, 1979
- 44- Couffin N., Cabassud C., Lahoussine-Turcaud V. – *A new process to remove halogenated VOCs for drinking water production: vacuum membrane distillation* – Desalination 117, 233-245, 1998
- 45- Coughlin R., Ezra F.S. – *Role of surface acidity in the adsorption of organic pollutant* – Environmental Science Technologies 2, 291-297, 1968
- 46- Crittenden J.C., Luft P., Hand D.W., Oravitz J., Loper S.W., Arl M. – *Prediction of multicomponent adsorption equilibria using ideal adsorbed solution theory*– Environment Science and technology 19 (11), 1037-1043, 1985
- 47- Dabrowski A. – *Adsorption, from theory to practice* - Advances in Colloid and Interface Science 93 (2001).135_224
- 48- Daifullah A.H., Mohamed M.M. – *Degradation of benzene, toluene, ethylbenzene and p-xylene (BTEX) in aqueous solutions using UV/H₂O₂ system* – Journ. Of Chem. Technol. And Biotechnol. 79, 468-474, 2004
- 49- De Silva F. – *Activated Carbon Filtration* – Water Quality Products Magazine, Jan. 2000
- 50- Doherty M.E. – *A history of the production and use of carbon tetrachloride, tetrachloroethylene, trichloroethylene and 1,1,1-trichloroethane in the United states: Part 1 – Historical background; Carbon tetrachloride and tetrachloroethylene* – Journal of Environmental Forensics 1, 69-81, 2000 (a)
- 51- Doherty M.E. – *A history of the production and use of carbon tetrachloride, tetrachloroethylene, trichloroethylene and 1,1,1-trichloroethane in the United states: Part 2 – trichloroethylene and 1,1,1-trichloroethane* – Journal of Environmental Forensics 1, 83-93, 2000 (b)
- 52- Dubinin, M.M. and Astakhov, Y.A. – *Description of adsorption equilibria of vapors on zeolites over a wide range of temperature and pressure* - Adv. Chem. Ser., 102, pp. 69-85, 1971.
- 53- Ebie K., Li F., Azuma Y., Yuasa A., Hagishita T. – *Pore distribution effect of activated carbon in adsorbing organic micropollutants from natural water* - Water Research 35 (1), 167-179, 2001
- 54- ECB (European Chemicals Bureau)– IUCLID Dataset Trichloroethylene –, European Commission 2000. (a)
- 55- ECB (European Chemicals Bureau),– IUCLID Dataset Tetrachloroethylene – European Commission 2000. (b)
- 56- Ecology Fact Sheet – *Treatment specific guidance – Carbon Adsorption* – 96,415, 2002
- 57- ECSA (European Chlorinated Solvent Association) - (<http://www.eurochlor.org>) - 2007
- 58- EPA (U.S. Environmental Protection Agency) - *Health Assessment Document for Trichloroethylene*. EPA/600/8-82/006F, 1985
- 59- EPA (U.S. Environmental Protection Agency). *Updated Health Assessment Document for Tetrachloroethylene*. EPA/600/8-82/005B. 1988
- 60- EPA (U.S. Environmental Protection Agency) – *TCE removal from contaminated soil and groundwater*. EPA/540/S-92/002, 1992
- 61- EPA (U.S. Environmental Protection Agency) - *Pesticide Registration Progress Report* EPA 738-R-93-001, 1993a
- 62- EPA (U.S. Environmental Protection Agency) - *Provisional Guidance for Quantitative Risk Assessment of Polycyclic Hydrocarbons*. EPA/600/R-93/089, 1993b.
- 63- EPA (U.S. Environmental Protection Agency) – *Permeable Reactive Barrier Technologies for Contaminant Remediation* - EPA/600/R-98/125, 1998
- 64- EPA (U.S. Environmental Protection Agency) - *Granular activated carbon adsorption and regeneration* – EPA 832-F-00-017, 2000

- 65- EPA (U.S. Environmental Protection Agency) - Sources, emission and exposure for trichloroethylene (tce) and related chemicals - EPA/600/R-00/099, 2001
- 66- EPA 635/R-02/001F – *Toxicological review of benzene* – (2002)
- 67- The European IPPC Bureau - *Integrated Pollution Prevention and Control Reference Document on Best Available Techniques in Common Waste Water and Waste Gas Treatment / Management Systems in the Chemical Sector* - 2003 – on-line version at <http://eippcb.jrc.es/>
- 68- Erickson M.D. - *Analytical Chemistry of PCBs* - Ann Arbor Science, 1986.
- 69- Farina M., Fiori A., La vecchia B., Simoni M. – *Acque sotterranee: piano strategico strutturale comunale per Bologna* – Comune di Bologna 1999
- 70- Farrell J., Hauck B., Jones M. - *Thermodynamic investigation of trichloroethylene adsorption in water-saturated microporous adsorbents* - Environmental Toxicology and Chemistry Vol. 18 Issue: 8 Pages: 1637-1642 (1999)
- 71- French J.E. and Saulnier M.. *Benzene leukemogenesis: an environmental carcinogen induced tissue-* J. Toxicol Environ Health 61(5-6): 377-9. (2000)
- 72- Furuya E.G., Chang H.T., Miura Y., Noll K. E., - *A fundamental analysis of the isotherm for the adsorption of phenolic compounds on activated carbon* – Separation and Purification technology 11, 69-78, 1997
- 73- Guieyese B., Viklund G., Toes A.C., Mattiasson B. – *Combined UV-biological degradation of PAH's* – Chemosphere 55, 1493-1499, 2004
- 74- Halogenated Solvents Industry Alliance, Inc. (HSIA) – *Trichloroethylene white paper* – on-line version, www.hsia.org/white_papers/paper.html, 2001a
- 75- Halogenated Solvents Industry Alliance, Inc. (HSIA) – *Tetrachloroethylene white paper* – on-line version, www.hsia.org/white_papers/paper.html, 2001b
- 76- Han D.H., Cha S.Y., Yang H.Y. – *Improvement of oxidative decomposition of aqueous phenol by microwave irradiation in UV/H₂O₂ process and kinetic study* – Water Research 38, 2782-2790, 2004
- 77- Hashimoto. I., Iwasaki K., Nakasugi N., Yagi O. – *Degradation of trichloroethylene and related compounds by Mycobacterium spp. Isolated from soil* – Clean products and process 2, 167-173, 2000
- 78- Health Canada - *Guidelines for Canadian Drinking Water Quality: Supporting Documentation — Trichloroethylene*. Water Quality and Health Bureau, Healthy Environments and Consumer Safety Branch, Health Canada, Ottawa, Ontario. 2005
- 79- Hindarso H., Ismadji S., Wicaksana F., Indraswati N., - *Adsorption of benzene and toluene from aqueous solution onto granular activated carbon* – J. Chem. Eng. Data 46, 788-791, 2001
- 80- Hirvonen A., Tuhkanen T., Kalliokoski P. – *Treatment of TCE- and PCE- contaminated groundwater using UV/H₂O₂ and O₃/H₂O₂ oxidation process* – Water Science Technology 33 (6), 67-73, 1996
- 81- Huang C.K., Hoag G.E., Chedda P., Woody B.A., Dobbs G.M. - *Chemical oxidation of trichloroethylene with potassium permanganate in a porous medium* – Advances in Environmental Research 7, 217-229, 2001
- 82- Huston P.L., Pignatello J.J. – *Degradation of selected pesticide active ingredients and commercial formulations in water by the photo-assisted fenton reaction* – Water Research 33 (5), 1238-1246, 1999
- 83- International Agency for Research Cancer (IARC) – *Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans Vol. 1-88* – 2004
- 84- International Agency for Research Cancer (IARC). *Polychlorinated Biphenyls and Polybrominated.*, Vol. 18, pp. 43-103, 1977;
- 85- International Agency for Research on Cancer - *Polychlorinated dibenzo-para-dioxins and polychlorinated dibenzofurans*. Lyon, , (IARC Monograph on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Vol. 69). 1997

- 86- International Agency for Research on Cancer (IARC), *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans. Supplement No. 7. Overall Evaluations of Carcinogenicity: An Updating of IARC Monographs Volumes 1 to 42.* – 1987
- 87- Interstate Technology and Regulatory Cooperation Work Group (ITRC) - *Dense Non-Aqueous Phase Liquids (DNAPLs): review of emerging characterization and remediation technologies* – 2000, www.itrcweb.com
- 88- Jaggi M. - Laboratorio Cantonale. Marzo 2003 – Versione on-line (<http://www.ti.ch/dss/dsp/LabC/temi/labcant-opuscolo/pdf/Pubblicazione%20LC.pdf>)
- 89- Jonker M.T. and Koelemans A.A. – *Sorption of polycyclic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls to soot and soot-like materials in the aqueous environment: mechanistic considerations* - Environ. Sci. Technol. 36, 3725-3734, 2002
- 90- Karanfil T, Dastgheib S., - *Trichloroethylene Adsorption by Fibrous and Granular Activated Carbons: Aqueous Phase, Gas phase, and Water Vapor Adsorption Studies* - Environ. Sci. Technol. 38, 5834-5841, 2004
- 91- Karickhoff S.W., Brown D.S., Scott T.A - *Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments* - Water Research 13, 241-248, 1979
- 92- Karickhoff, S. W.. - *Semi-empirical Estimation of Sorption of Hydrophobic Pollutants on Natural Sediments and Soils,*” *Chemosphere*- Vol 10, pp 833-846, 1981
- 93- Kasaoka S., Sakata Y, Tanaka E., Naitoh R – *Design of molecular-sieve carbon. Studies on the adsorption of various dyes in the liquid phase* – Int. Chem. Ing. 29 (4), 734-42, 1989
- 94- Kastanek F., Kastanek F. – *Combined decontamination processes for wastes containing PCBs* – Journ. Of Hazard. Mater. B 117, 185-205, 2005
- 95- Keane M.A., Pina G., Tavoularis G. – *The catalytic hydrodechlorination of mono-, di- and trichlorobenzene over supported nickel* – Appl. Catalysis B Environ. 48, 275-286, 2004
- 96- Kilduff J.E., Karanfil T., - *Trichloroethylene adsorption by activated carbon preloaded with humic substances: effects of solution chemistry* – Water Research 36, 1685-1698, 2002
- 97- Kilduff J.E., Karanfil T., Weber W.J., - *Competitive Effects of Nondisplaceable Organic Compounds on Trichloroethylene Uptake by Activated Carbon. I. Thermodynamic Predictions and Model Sensitivity Analyses* - Journal of colloid and interface science 205, 271–279 (1998)
- 98- Kim H.K., Masaki H., Matsumura T., Kamei T., Magara Y., - *Removal efficiency and homologue patterns of dioxins in drinking water treatment* – Water Research 36 (19), 4861-4869, 2002
- 99- Kinoshita K. – *Carbon: electrochemical and physicochemical properties* – John Wiley & Sons New York 1988
- 100- Kumar K.V., Subanandam K., Ramamurthi V., Sivanesan S. - *Solid Liquid Adsorption for Wastewater Treatment: Principle Design and Operation* – Eco Service International 2004 (on-line version: <http://www.eco-web.com/editorial/040201.html>)
- 101- Langmuir I.: *J.Am.Chem. Soc.* 40, 1461, 1918
- 102- Lee M.L., Novotny M.V., Bartle K.D. – *Analytical chemistry of polycyclic aromatic compounds* – 1981, Academic press
- 103- Lega Ambiente – *Dossier pesticidi 2005* - Progetto del Movimento Difesa del Cittadino Cofinanziato dal Ministero delle Attività Produttive, 2005
- 104- Li L., Quinlivan P., Knappe D.R. - *Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution* – Carbon 40, 2085-2100, 2002
- 105- Li L., Quinlivan P., Knappe D.R. - *Predicting Adsorption Isotherms for Aqueous Organic Micropollutants from Activated Carbon and Pollutant Properties* - Environ. Sci. Technol. 39, 3393-3400, 2005
- 106- Li J., Werth C. J. - *Modeling sorption isotherms of volatile organic chemical mixtures in model and natural solids* - Environmental Toxicology and Chemistry: Vol. 21, No. 7, pp. 1377–1383. (2002)

- 107- Lillo-Rodenas M.A., Lozano-Castellò D., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A. – *Preparation of activated carbons from Spanish anthracite. II. Activation by NaOH* - Carbon 39, 751-759, 2001
- 108- Liu S.X., Chen X., Chen X.Y., Liu Z.F., Wang H.L. – *Activated carbon with excellent chromium(VI) adsorption performance prepared by acid-base surface modification* – Journal of Hazardous Materials 141, 315-319, 2007
- 109- Luo Y., Gao Q., Yang X. - *Dynamic modelling of chemical fate and transport in multimedia environments at watershed scale—II: Trichloroethylene test case* – Journal of Environmental Management 83, 56-65, 2007
- 110- Majumder P.S., Gupta S.K. – *Hybrid reactor for priority pollutant nitrobenzene removal* – Water research 37, 4331-4336, 2003
- 111- Matzing H., Baumann W., Becker B., Jay K., Paur H.R., Seifert H. – *Adsorption of PCDD/F on MWI fly ash* – Chemosphere 42 (5-7), 803-809, 2001
- 112- McGuire M.J., Suffet I.H. – *Treatment of water by granular activated carbon* – American Chemical Society 1983
- 113- Miller J.S. and Olejnik D. – *Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbon in water* – Wat.Res. 35-1, 233243 2001
- 114- Moreno-Castilla C., Carrasco-Marin F., Maldonado-Hodar F.J., Rivera-Utrilla J. – *Effects of non-oxidant and oxidant acid treatments on the surface properties of an activated carbon with very low ash content* – Carbon 36, Num. 1-2, 145-151, 1997
- 115- Moreno-Castilla C. and Rivera-Utrilla J. – *Carbon materials as adsorbents for the removal of pollutants from the aqueous phase* – MRS Bulletin November 2001 (www.mrs.org)
- 116- Moreno-Castilla C. – *Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials* – Carbon 42, 83-94, 2004
- 117- Myers A.L.; Prausnitz J.M. – *Thermodynamics of mixed-gas adsorption* – AIChE Journal 11 (1), 121-127, 1965
- 118- Nadeem M., Mahmood A., Shahid S.A., Shah S.S., Khalid A.M., McKay G. – *Sorption of lead from aqueous solution by chemically modified carbon adsorbents* – Journal of Hazardous Materials, B138, 2006, 604-613
- 119- National Institute for Occupational and Health (NIOSH). *Criteria for a Recommended Standard. Occupational Exposure to Polychlorinated Biphenyls (PCB's)*. 77-225, 1977;
- 120- National Library of Medicine – *Hazardous Substances Database*.– 2000 <http://toxnet.nlm.gov>
- 121- Nespoli M.– *Riquilificazione ambientale ed urbanistica dell'area nord milanese* – Engineering Geology 2004
- 122- Nevskaja D.M., Santianes A., Muñoz V., Guerrero-Ruiz A. – *Interaction of aqueous solutions of phenol with commercial activated carbon: an adsorption and kinetic study* – Carbon 37 (1999), 1065-1074
- 123- NIOSH – *Register of toxic effects of chemicals substances – Benzene* - 2003
- 124- Noh J.S. e Schwarz J.A., - *Effect of HNO₃ treatment on the surface acidity of activated carbon* - Carbon 28, (1990), 675-682
- 125- OHSU (Oregon Health & Science University)- *Trichloroethylene (TCE) from the ground up: Contaminated sites, health effects, and remediation strategies*, 2004 - <http://www.ohsu.edu/croet/>
- 126- Okoniewska E., Lach J., Kacprzak M., Neczaj E. – *The removal of manganese, iron and ammonium nitrogen on impregnated activated carbon* – Desalination 206, 251-258, 2007
- 127- Paune F., Caixach J., Espadaler I., Om J., Rivera J. – *Assessment on the removal of organic chemicals from raw and drinking water at a Llobregat river water works plant using GAC* – Wat. Res. 32 (11), 33131-3324, 1998
- 128- Pavan I., Baroffio C., Passini V., Bilei T., Pira E., Minoia C. – *Policlorobifenili: valori di riferimento* – G Ital Med Lav Erg 25 (1), 61-67, 2003

- 129- Pelech R., Bemnowska A., Milchert E. - *Adsorption of hydrocarbon chloro-derivatives onto DTO commercial carbon from multi-component aqueous solutions* - *Adsorption Science and Technology*, 21 (8) 707-720 (2003)
- 130- Pelech R., Bemnowska A., Milchert E. - *Kinetics of adsorption of hydrocarbon chloro-derivatives from seven-component aqueous solution onto a thin layer of DTO-activated carbon* - *Journal of colloid and interface science* 290, 83-90, 2005
- 131- Pelech R., Milchert E., Bartkowiak M. - *Fixed-bed adsorption of chlorinated hydrocarbons from multicomponent aqueous solution onto activated carbon: equilibrium column model* - *Journal of colloid and interface science* 296, 458-464, 2006a
- 132- Pelech R., Milchert E., Rafal W. - *Adsorption dynamics of chlorinated hydrocarbon from multi-component aqueous solution onto activated carbon* - *Journal of hazardous material* B137, 1479-1487, 2006b
- 133- Perry R.H., Green D.W. - *Perry's Chemical Engineers' Handbook* 17th edition, McGraw Hill 2004
- 134- Polanyi, M. - *Theories of the adsorption of gases. A general survey and some additional remarks* - *Trans. Faraday Soc.*, 28, 316, 1932
- 135- Prokop G., Bittens M., Cofalka P., Roehl K.E., Schamann M., Younger P. - *Summary Report of the 1st IMAGE-TRAIN Advanced Study Course "Innovative Groundwater Management Technologies"* - TGA, c28, 2003.
- 136- Provincia di Milano - *Monitoraggio idrochimico nella provincia di Milano nel periodo 2000-2004* - ARPA 2004
- 137- Quinlivan P., Lei L., Knappe D.R. - *Effects of activated carbon characteristics on the simultaneous adsorption of aqueous organic micropollutants and natural organic matter* - *Water research* 39, 1663-1673, 2005
- 138- Regione Veneto, Comune di Venezia - *Master Plan per la bonifica dei siti inquinati di Porto Marghera*. 2004
- 139- Radke S.J.; Prausnitz J.M. - *Thermodynamics of multi-solute adsorption from dilute liquid solutions* - *AIChE Journal* 18 (4), 761-768, 1972
- 140- Randtke S.J., Snoeyink V.L. - *Evaluating GAC adsorptive capacity* - *Journal AWWA*, 75(8), 406, 1983
- 141- Rubin A.J. - *Chemistry of wastewater technology* - Ann Arbor Science 1978
- 142- Ruthven M.D. - *Principles of adsorption and adsorption process* - John Wiley & Sons, New York 1984
- 143- Sakoda A., Kawazoe K., Suzuki M. - *Adsorption of trichloroethylene on activated carbon fibers* - *Water Supply* 4 (1), 441-449, 1986
- 144- Sakoda A., Kawazoe K., Suzuki M. - *Adsorption of tri- and tetrachloroethylene from aqueous solutions on activated carbon fibers* - *Water Research* 21 (6), 717-722 (1987)
- 145- Sanz J., - *Eliminaciòn de disolventes mediante stripping-Seminarios formaciòn, Colaboraciòn tècnica num.1, 1-23, 2001 (www.asecorp-online.com)*.
- 146- Sato C., Hartenstein S.D., Motes W. - *Photolysis of TCA, TCE, and PCE in Flow-Through Reactor System*, *J. Envir. Eng.*, 127 (7), 620-629, 2001
- 147- Shim J.W., Park S.J., Ryu S.K. - *Effect of modification with HNO₃ and NaOH on metal adsorption by pitch-based activated carbon fibers* - *Carbon* 39, 1635-1642, 2001
- 148- Simko P., Simon P., Khunova V., - *Removal of polycyclic hydrocarbons from water by migration into polyethylene* - *Food Chemistry* 64, 157-166, 1999
- 149- Sotelo J.L., Ovejero G., Delgado J.A., Martinez I. - *Comparison of adsorption and kinetics of four chlorinated organics from water onto GAC* - *Water Research* 36, 599-608, 2002
- 150- Sotelo J.L., Uguina M.A., Delgado J.A., Celemin L.I. - *Adsorption of methyl ethyl ketone and trichloroethene from aqueous solutions onto activated carbon fixed-bed adsorbers* - *Separation and Purification Technology* 37 (2004), 149-160

- 151- Stumm W, Morgan JJ. (1996) *Aquatic chemistry – Chemical equilibria and rates in natural waters*. 3rd edition. Wiley-Interscience. New York.
- 152- Sunder M., Hempel D.C. - *Oxidation of tri- and perchloroethene in aqueous solution with ozone and hydrogen peroxide in a tube reactor* – Water Research 31 (1), 33-40, 1997
- 153- Suzuki M. - *Adsorption Engineering*, - Elsevier, 1990
- 154- Ten Hulsher T.E.M., Cornelissen G. - *Effect of temperature on sorption equilibrium and sorption kinetics of organic micropollutants - a review* – Chemosphere 32 (4), 609-626, 1996
- 155- Terzyk A.P. – *Molecular properties and intermolecular forces-factors balancing the effect of carbon surface chemistry in adsorption of organics from dilute aqueous solutions* – Jour. Of Coll. And Interf. Science 275, 9-29, 2004
- 156- Ucer A., Uyanik A., Aygun S.F. – *Adsorption of Cu(II), Cd(II), Zn(II), Mn(II) and Fe(III) ions by tannic acid immobilised activated carbon* – Separation and Purification Technology 47 (2006), 113-118
- 157- Urano K., Yamamoto E., Tonegawa M., Fujie K. – *Adsorption of chlorinated organic compounds on activated carbon from water* – Water Research 25 (12), 1459-1464 (1991)
- 158- U.S. Army Corps of Engineers – *Adsorption design guide* - 2001
- 159- US WHO – *Selected non heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons* – *Environmental health criteria 202* – 1998
- 160- Van Der Bruggen B., Schaep J., Maes W., Vandecasteele C. – *Nanofiltration as a treatment method for the removal of pesticides from ground waters* – Desalination 117, 139-147, 1998
- 161- Van Noort P.C., Jonker M.T., Koelemans A.A. – *Modeling maximum adsorption capacities of soot and soot-like materials for PAHs and PCBs* – Environ. Sci. Technol. 38, 3305-3309, 2004
- 162- Vogan J.L., Focht R.M., Clark D.K., Graham S.L. – *Performance evaluation of a permeable reactive barrier for remediation of dissolved chlorinated solvents in groundwater* – Journal of Hazardous Materials 68, 97-108, 1999
- 163- Vogel T.M., Mc Carty P.L. - *Biotransformation of tetrachloroethylene to trichloroethylene, dichloroethylene, vinyl chloride, and carbon dioxide under methanogenic conditions* - Applied Environmental Microbiology 49(5), 1080-1083, 1985
- 164- Zytner R.G. - *Adsorption-desorption of trichloroethylene in granular media* - Water, Air, & Soil Pollution 65, 245-255 (1992)
- 165- Walters R.W., Luthy R.G. – *Equilibrium of polycyclic aromatic hydrocarbons from water onto activated carbon* - Environmental. Science Technologies 18 (6), 395-403, 1984
- 166- Wang S., Lu G.Q.M. – *Effects of acidic treatments on the pore and surface properties of Ni catalyst supported on activated carbon* – Carbon 36, Num. 3, 283-292, 1998
- 167- Wang S., Zhu Z.H. – *Effects of acidic treatment of activated carbons on dye adsorption* – Dyes and Pigments 75 (2007), 306-314
- 168- Wibowo N., Setyadhi L., Wibowo D., Setiawan J., Ismadji S. – *Adsorption of benzene and toluene from aqueous solutions onto activated carbon and its acid and heat treated forms: Influence of surface chemistry on adsorption* – Journal of Hazardous Materials 146 (2007), 237-242
- 169- World Health Organization (WHO) - International Programme On Chemical Safety *Environmental health criteria for tetrachloroethylene* – 31, 1984
- 170- World Health Organization (WHO) - International Programme On Chemical Safety *Environmental health criteria for trichloroethylene* – 50, 1985
- 171- World Health Organization (WHO) – *Guidelines for drinking water quality 2nd ed. Vol. 2* - WHO/SDE/WSH/03.04/24 .2003