

SCUOLA DI SCIENZE
Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

Applicazione di fiocchi di fibre di polistirene
sindiotattico per la rimozione di composti
organici volatili da matrici acquose

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Mariaclara Iandoli

RELATORE

Chiar.mo Prof. Daniele Caretti

CORRELATORE

Dott.ssa Teresa Tenore

Sommario

Introduzione	3
Capitolo 1	5
1.1 Trattamenti delle acque reflue	5
1.1.1 Pretrattamenti	6
1.1.2 Trattamenti primari	6
1.1.3 Trattamenti secondari	7
1.1.4 Trattamenti terziari	8
1.2 Adsorbimento	9
1.2.1 Meccanismi di trasporto e diffusione	11
1.2.2 Isoterme di adsorbimento	13
1.2.3 Dinamiche dell'adsorbimento in colonna	15
1.3 Carbone attivo	19
1.3.1 Parametri descrittivi	20
1.3.2 Rigenerazione	22
1.3.3 Smaltimento	24
1.4 Polistirene	25
1.4.1 Polimerizzazione e proprietà	25
1.4.2 Polimorfismo del polistirene sindiotattico	27
1.4.3 Forme cristalline nanoporose del polistirene sindiotattico	28
1.4.4 Microfibre di polistirene sindiotattico	33
1.5 Composti organici volatili	35
1.5.1 Etilbenzene	36
1.5.2 1,2-Diclorobenzene	37
Capitolo 2: scopo	40
Capitolo 3: parte sperimentale	42
3.1 Prove di adsorbimento	42
3.1.1 Materiali adsorbenti e attivazione	42
3.1.2 Analisi di verifica dell'attivazione del polimero	45
3.1.3 Impaccamento delle colonne	45
3.1.4 Preparazione della soluzione	46
3.1.5 Eluizione della soluzione in colonna	46
3.1.6 Analisi dei campioni	48
3.2 Materiali adsorbenti e attivazione	50
3.2.1 Analisi di verifica dell'attivazione del polimero	51
3.2.2 Impaccamento delle colonne	51
3.2.3 Preparazione della soluzione	52
3.2.4 Eluizione della soluzione in colonna	53
3.2.5 Analisi dei campioni	54
3.3 Materiali adsorbenti e attivazione	54
3.3.1 Impaccamento delle colonne	55
3.3.2 Analisi dei campioni	55
3.4 Materiali adsorbenti e attivazione	56
3.4.1 Eluizione della soluzione in colonna	56
3.4.2 Analisi dei campioni	57

3.5 Prove di trasferimento in fase gassosa	57
3.5.1 Procedura sperimentale	58
Capitolo 4: risultati e discussione.....	59
4.1 Verifica dell'attivazione del polimero	59
4.2 Analisi dei campioni	61
4.2.1 Etilbenzene	62
4.2.2 1,2-Diclorobenzene.....	66
4.2.3 Determinazione dell' EBCT (<i>empty bed contact time</i>)	67
4.2.4 Analisi dei campioni della seconda fase sperimentale	68
4.2.5 Etilbenzene	70
4.2.6 1,2-Diclorobenzene.....	74
4.2.7 Prove a pressione atmosferica	76
4.2.8 Etilbenzene	77
4.2.9 1,2-Diclorobenzene.....	78
Capitolo 5: conclusioni	80
Capitolo 6: riferimenti bibliografici	84

Introduzione

L' esigenza di sviluppo deve essere considerata imprescindibile dal tema della sostenibilità ambientale in quanto l'ambiente è la sede in cui prendono forma le attività di progresso. Oggi più che mai è fondamentale attuare strategie improntate sull'economia circolare, che prevedano un utilizzo efficace delle risorse, pianificandone il riutilizzo ed evitando o allontanando la necessità di reintegro di materiale vergine. In tal modo si apre una strada verso la minimizzazione degli impatti legati alla produzione e allo smaltimento dei rifiuti. In quest'ottica si inseriscono le tecnologie funzionali alla purificazione delle acque reflue. Per lo sversamento e il riutilizzo le acque devono rispondere a specifici parametri i cui limiti sono imposti dalle normative di legge. L'obiettivo è di creare una rete ben strutturata che consenta di rimettere in circolo la risorsa idrica in campo agricolo o industriale evitando di aggravare la situazione ambientale e cercando di supplire alla crisi idrica determinata dai cambiamenti climatici. Portare avanti un percorso così strutturato richiede sforzi in più settori, innanzitutto bisogna sensibilizzare la società a prediligere uno stile di vita incentrato sulla salvaguardia ambientale, che tenga in considerazione la riduzione degli sprechi e che ponga attenzione all'intero ciclo di vita dei beni che consuma. Non meno importante è la progettazione di metodi e la realizzazione di infrastrutture che rendano possibile lo sviluppo sostenibile. A questo punto entrano in gioco necessariamente le valutazioni economiche che rappresentano il discrimine tra gli intenti e l'effettiva operatività. Recuperare non deve costare più che produrre, né creare una più fitta rete di impatti.

Il presente elaborato si colloca in questo panorama andando a riprodurre su scala da laboratorio un particolare processo di trattamento terziario per le acque reflue: l'adsorbimento. Esso prevede che il refluo passi attraverso una colonna contenente del materiale adsorbente in grado di trattenere la specie da rimuovere.

Il processo attualmente ottimizzato a livello industriale prevede l'impiego di carboni attivi come solidi adsorbenti, questi mostrano ottime caratteristiche di adsorbibilità e sono applicabili per un ampio spettro di contaminanti. Il limite di questo materiale riguarda i costi, in particolare di rigenerazione e smaltimento. La rigenerazione causa inoltre la perdita del 5 - 10% [1] di frazione in massa di materiale che, quindi, deve essere introdotto fresco all'impianto. Inoltre, il carbone attivo rigenerato mostra un progressivo peggioramento delle specifiche che lo definiscono particolarmente adatto al

trattamento dei reflui rendendo possibile solo un limitato numero di cicli di rigenerazione.

Tali problematiche hanno condotto alla ricerca e sperimentazione di un materiale adsorbente alternativo che potrebbe competere con il carbone attivo e richiedere minori costi di gestione. I materiali oggetto di studio del presente lavoro di tesi sono fibre di polistirene sindiotattico. La forma cristallina δ del polimero presenta delle cavità che riproducono le caratteristiche di porosità del carbone attivo, utili al fine di inglobare le molecole di inquinante. La forma δ del polistirene sindiotattico viene ottenuta per attivazione delle fibre, tramite l'utilizzo di solventi. Allo stesso modo viene compiuta la rigenerazione, dopo la quale il polimero non risulta deteriorato. L'utilizzo di solventi *green* per la messa a punto del processo è sicuramente un aspetto da tenere in considerazione.

Inoltre, si è pensato di valutare la capacità di adsorbimento del polimero amorfo, non attivato, per considerare l'eventuale possibilità di mediare tra il mancato costo di attivazione ed una ridotta capacità di adsorbimento.

La sperimentazione è stata incentrata sul trattamento di matrici acquose contenenti composti organici volatili.

Capitolo 1

1.1 Trattamenti delle acque reflue

Un processo di trattamento per le acque reflue si articola di una sequenza di operazioni, ciascuna preposta alla rimozione di una specifica componente indesiderata.

Le due macroaree in cui è suddiviso il ciclo di trattamento sono la linea acque e la linea fanghi [2]. La prima riguarda i processi destinati alla rimozione degli inquinanti dalla fase liquida, la seconda si riferisce ai trattamenti a cui vengono sottoposti i sedimenti separati dalla corrente acquosa. Ciascuna macroarea è composta da più fasi di trattamento, descritte schematicamente in figura 1.

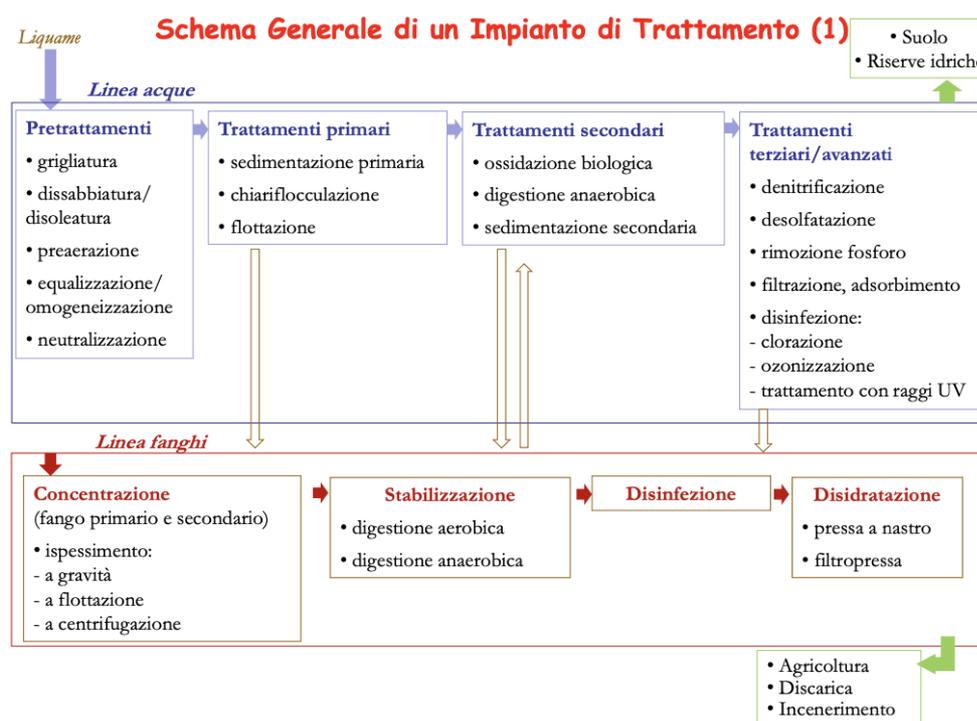


Figura 1. Schema generale di un impianto di trattamento.

In questo elaborato si prenderanno in considerazione soltanto i processi di rimozione relativi alla linea acque.

Non esiste un trattamento univoco adoperabile per qualsiasi corrente acquosa, bisogna pianificare caso per caso la procedura che massimizza l'efficienza del processo, tenendo in considerazione le condizioni iniziali del refluo e la specifica che si vuole ottenere.

1.1.1 Pretrattamenti

Gli interventi di pre-trattamento (grigliatura, dissabbiatura, disoleatura, preareazione, equalizzazione, neutralizzazione) sono funzionali alla rimozione di materiali che potrebbero successivamente danneggiare le apparecchiature o impedire il corretto espletamento della loro funzione [3].

La grigliatura viene impiegata per il trattenimento di solidi grossolani presenti nel refluo.

La dissabbiatura conduce alla sedimentazione di particelle aventi dimensioni dell'ordine di grandezza del mm e che non costituiscano frazione organica putrescibile, per la quale sono previsti trattamenti specifici.

La disoleatura è utile per la separazione di oli, grassi, schiume o altre sostanze galleggianti.

La pre-aerazione limita l'emissione di cattivi odori e di esalazioni tossiche, migliora la miscelazione del liquame e produce una sua limitata flocculazione naturale; contribuisce ad una maggiore separazione qualitativa dei vari materiali nelle specifiche fasi di rimozione e mantiene in sospensione i solidi sedimentabili.

L'equalizzazione assicura che la corrente acquosa introdotta nel ciclo di depurazione fluisca con una portata costante e conservi caratteristiche qualitative omogenee nel tempo.

La neutralizzazione consente di controllare il pH del refluo, attraverso l'introduzione di specifici reattivi [4].

1.1.2 Trattamenti primari

I trattamenti primari (sedimentazione primaria, chiariflocculazione e flottazione) comportano la rimozione dei solidi sospesi.

La sedimentazione primaria riguarda le particelle aventi peso specifico superiore a quello dell'acqua, che per gravità si depositano sul fondo del sedimentatore [4].

La chiariflocculazione consente la sedimentazione di solidi sospesi in seguito ad un trattamento chimico-fisico. Si procede all'aggiunta di un adeguato agente coagulante il quale determina la destabilizzazione dei colloidi, mediante meccanismi di neutralizzazione delle cariche. Successivamente i coaguli si aggregano in grossi fiocchi e precipitano per gravità [3].

La flottazione permette di rimuovere i solidi sospesi aventi densità inferiore o leggermente superiore a quella del liquido in cui sono contenuti.

1.1.3 Trattamenti secondari

I trattamenti secondari (ossidazione biologica e digestione anaerobica) sono processi biologici che sfruttano l'attività metabolica di alcuni ceppi batterici per disgregare le molecole di inquinante. La rottura delle molecole avviene attraverso delle reazioni di ossidoriduzione che prevedono il trasferimento di elettroni da una specie donatrice che si ossida ad un accettore che si riduce. L'accettore di elettroni definisce la tipologia di metabolismo: aerobico, anossico, anaerobico [5].

I processi biologici possono prevedere l'uso di colture batteriche disperse nel liquame da trattare o adese, queste ultime sono costituite da pellicole biologiche che si sviluppano su supporti a contatto con il refluo.

Trattamenti Secondari - Processo Biologico

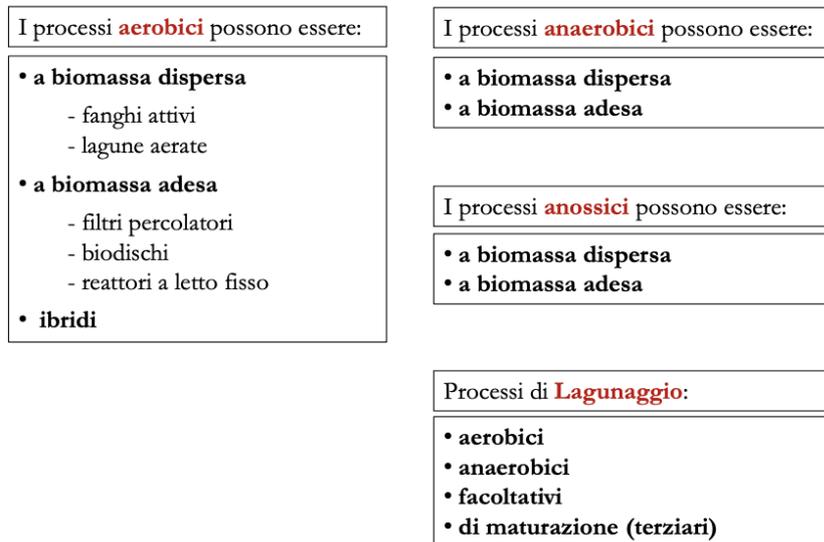


Figura 2. Classificazione dei trattamenti secondari.

Oltre al reattore biologico vero e proprio, il sistema deve prevedere una zona di separazione solido/liquido. Tale separazione si attua attraverso un processo definito di sedimentazione secondaria. Esso si basa sugli stessi principi della sedimentazione primaria. È necessario al trattenimento del materiale cellulare prodottosi e, per i processi che prevedono il ricircolo cellulare, è funzionale al recupero della biomassa da rinviare al reattore biologico [2].

1.1.4 Trattamenti terziari

I sistemi di trattamento terziari vengono impiegati al fine di perfezionare lo standard di qualità del refluo, nel caso sia richiesto il rispetto di limiti particolarmente restrittivi. Questo dipende dalla destinazione d'uso del refluo depurato. È il caso di acque che devono essere convogliate in aree ambientali particolarmente sensibili, riutilizzate in agricoltura o che contengono composti di elevata tossicità in concentrazioni molto ridotte.

Le sostanze considerate sono nutrienti come azoto e fosforo, sostanze organiche e metalli residui.

L'azoto, principalmente presente come azoto organico, viene sottoposto ad un processo di ammonificazione ad azoto ammoniacale. In questa forma viene successivamente rimosso, tramite stripping o processi biologici.

Il fosforo viene abbattuto per precipitazione chimica, introducendo sali di ferro, alluminio o calcio che determinano la formazione della specie insolubile che viene separata per decantazione [2].

Le sostanze organiche residue, i tensioattivi, i metalli pesanti e i composti del cloro vengono ulteriormente processati tramite il trattamento terziario di adsorbimento.

Il meccanismo che regola quest'ultimo processo verrà trattato nel dettaglio nel presente lavoro di tesi. L'attività sperimentale a supporto dell'elaborato ha avuto lo scopo di valutare l'efficacia di rimozione dimostrata per composti organici volatili da parte di diversi materiali adsorbenti.

I trattamenti terziari comprendono anche la filtrazione e la disinfezione.

La filtrazione provvede al perfezionamento dell'abbattimento delle particelle sospese.

La disinfezione è utile allo scopo di ridurre ulteriormente il contenuto di componente microbica presente nel refluo [4].

1.2 Adsorbimento

L'adsorbimento è un fenomeno di interazione tra le molecole di una fase gas o liquida con la superficie di un solido poroso. In base alla tipologia di interazione, fisica o chimica, si distinguono due tipi di adsorbimento [1].

L'adsorbimento si definisce chimico quando la molecola adsorbita (adsorbato) e la superficie solida (adsorbente) si legano chimicamente. Lo sviluppo della reazione chimica richiede che le due fasi entrino in contatto ravvicinato, con la giusta orientazione ed energia. È un fenomeno specifico, attivato a temperature elevate. La forte interazione ($|\Delta H_{ch}| > 100 \text{ kJ/mol}$) che viene ad instaurarsi tra l'adsorbente e l'adsorbato rende l'adsorbimento chimico irreversibile e monostrato [6].

Può definirsi attivato o non attivato. Nel primo caso, le curve energetiche dell'adsorbimento fisico e chimico si incontrano al di sopra del livello energetico iniziale della

molecola che deve essere adsorbita. Quando si tratta di adsorbimento non attivato le due curve si intersecano al di sotto di tale livello.

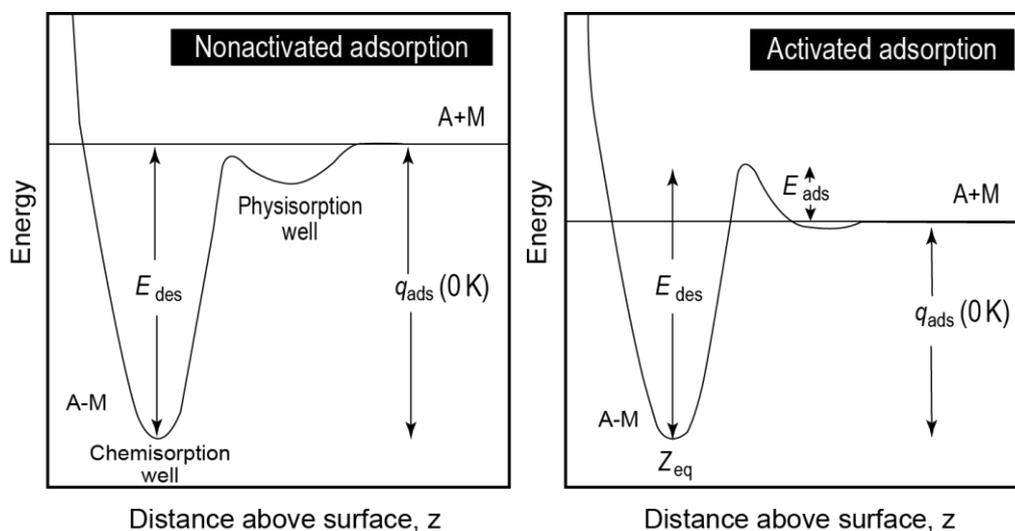


Figura 3. Confronto tra adsorbimento non attivato e adsorbimento attivato.

L'adsorbimento fisico è un processo aspecifico che avviene per semplice avvicinamento tra le due fasi, a distanza maggiore rispetto all'adsorbimento chimico e può essere anche pluristrato.

Tra adsorbente ed adsorbato si creano delle interazioni deboli del tipo di Van Der Waals ($|\Delta H_{ph}| < 40 \text{ kJ/mol}$).

L'adsorbimento fisico può essere assimilato ad un processo di condensazione ed è sempre esotermico.

La molecola legata alla superficie solida rimane inalterata. Il fenomeno è reversibile e l'equilibrio si stabilisce molto rapidamente [6].

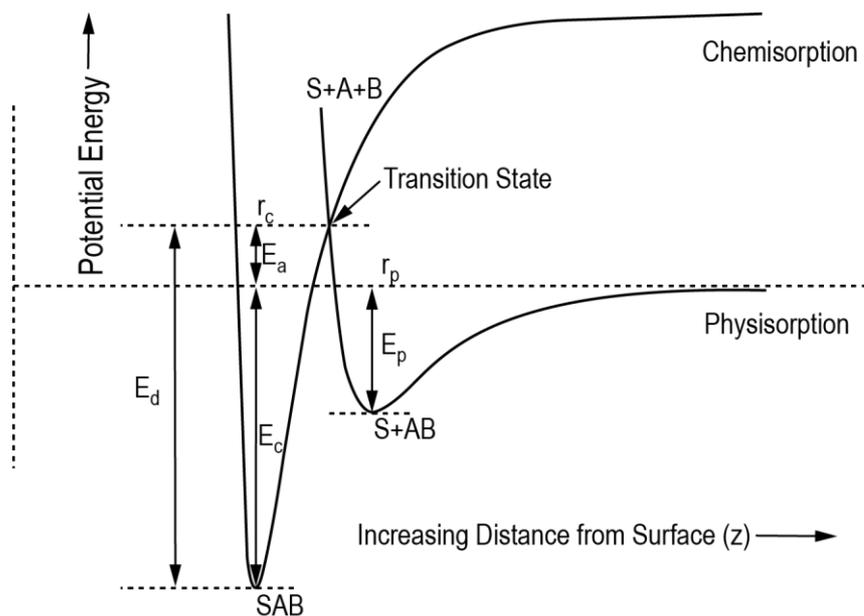


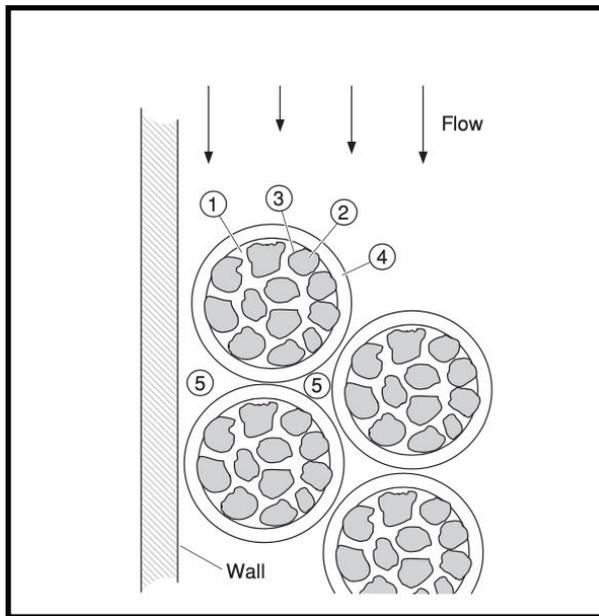
Figura 4. Confronto tra adsorbimento chimico e adsorbimento fisico.

Nelle applicazioni per il trattamento dei reflui si sfruttano prevalentemente i principi dell'adsorbimento fisico. La caratteristica di reversibilità del fenomeno rende possibile la rigenerazione del materiale adsorbente esausto, mediante specifiche operazioni che provvedono al rilascio controllato della molecola adsorbita. A valle di tali processi il materiale risulta riutilizzabile per altri cicli di depurazione [1].

La possibilità di recupero e riutilizzo dei materiali rappresenta un vantaggio nell'ottica dei processi chimici a basso impatto ambientale, nei casi in cui si possa ricorrere ad una rigenerazione poco impattante.

1.2.1 Meccanismi di trasporto e diffusione

L'adsorbimento avviene attraverso l'effetto combinato di meccanismi di trasporto e diffusione. Il contaminante deve dapprima diffondere dal *bulk* della soluzione alla superficie esterna dell'adsorbente. La seconda fase prevede la diffusione lungo i pori del materiale (trasporto intraparticellare), infine ha luogo l'adesione del contaminante al sito di adsorbimento.



1. Diffusione nei pori
2. Diffusione sul solido
3. Reazione cinetica all'interfaccia
4. Trasferimento di massa esterno
5. Miscelazione del fluido

Figura 5. Rappresentazione schematica di particelle di materiale adsorbente contenute in un letto impaccato che mostra i meccanismi di trasferimento di massa e di dispersione.

Il trasporto intraparticellare avviene contemporaneamente per diffusione nel poro o per diffusione sul solido. Il primo caso si verifica quando il soluto che diffonde attraverso la fase fluida contenuta nei pori ha accesso ad un sito di adsorbimento. Il secondo meccanismo prevede che il soluto aderisca al sito di adsorbimento per contatto diretto con la superficie del solido [7].

Quello descritto è il meccanismo efficace ai fini dell'adsorbimento ma insieme ad esso hanno luogo altri meccanismi di trasporto che si sovrappongono al fenomeno desiderato.

Esiste anche un meccanismo di trasporto tra le superfici esterne del granulo e il liquido che le circonda, definito trasporto extraparticellare. Tale fenomeno dipende dal *design* del particolare sistema di adsorbimento adoperato e dalle condizioni fluidodinamiche esterne alla particella. Bisogna considerare che potrebbe verificarsi anche una errata miscelazione della soluzione all'interno dell'apparecchiatura utilizzata per il contatto tra le fasi che condizionerebbe l'efficienza del processo.

1.2.2 Isotherme di adsorbimento

Le isoterme di adsorbimento consentono di quantificare la massa di inquinante adsorbita dall'unità di massa di materiale adsorbente. Una isoterma di adsorbimento è specifica per una determinata coppia adsorbente - adsorbato e vale per le condizioni di temperatura e pH alle quali è stato eseguito l'esperimento che ha condotto alla sua determinazione [1].

Sperimentalmente si procede preparando più campioni della soluzione da trattare ed inserendo all'interno di ciascuno di essi una diversa quantità di materiale adsorbente in sospensione. La prova viene condotta fino al raggiungimento dell'equilibrio. Se il sistema è in questa condizione la concentrazione residua di contaminante contenuto all'interno di ciascun recipiente non deve più variare nel tempo. In questo modo è possibile definire la quantità in massa di contaminante rimossa per unità di massa dell'adsorbente utilizzato, capacità di adsorbimento (q_e).

Esistono più funzioni matematiche per descrivere l'andamento delle isoterme di adsorbimento, ciascuna basata su particolari assunti e approssimazioni necessari per l'adattamento del caso reale al modello matematico. Quando si utilizzano soluzioni diluite il modello che meglio interpola i dati sperimentali è l'isoterma di Freundlich la cui espressione matematica viene riportata di seguito:

$$q_e = X/M = K_F * c^{1/n} \quad (1)$$

dove:

X = massa di soluto adsorbito all'equilibrio

M = massa di adsorbente

c = concentrazione del soluto residuo nella fase liquida all'equilibrio

K_F, n = costanti caratterizzanti la coppia adsorbente - adsorbato scelta.

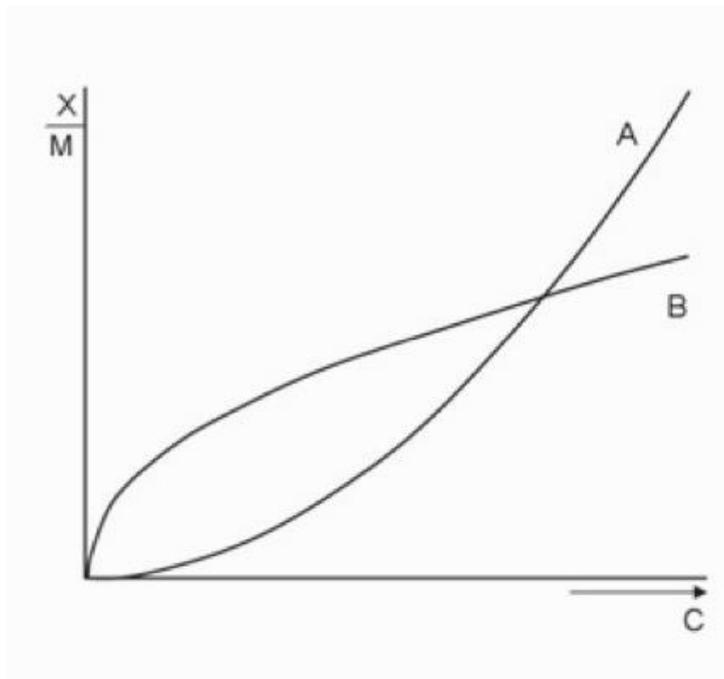


Figura 6. Isotherme di Freundlich.

Passando alla forma logaritmica della relazione (1) si ottiene:

$$\log (X/M) = \log K_F + 1/n * \log c \quad (2)$$

Andando a diagrammare $\log(X/M)$ in funzione del $\log c$ risulta l'equazione di una retta il cui coefficiente angolare è $1/n$ e l'intercetta è $\log K_F$.

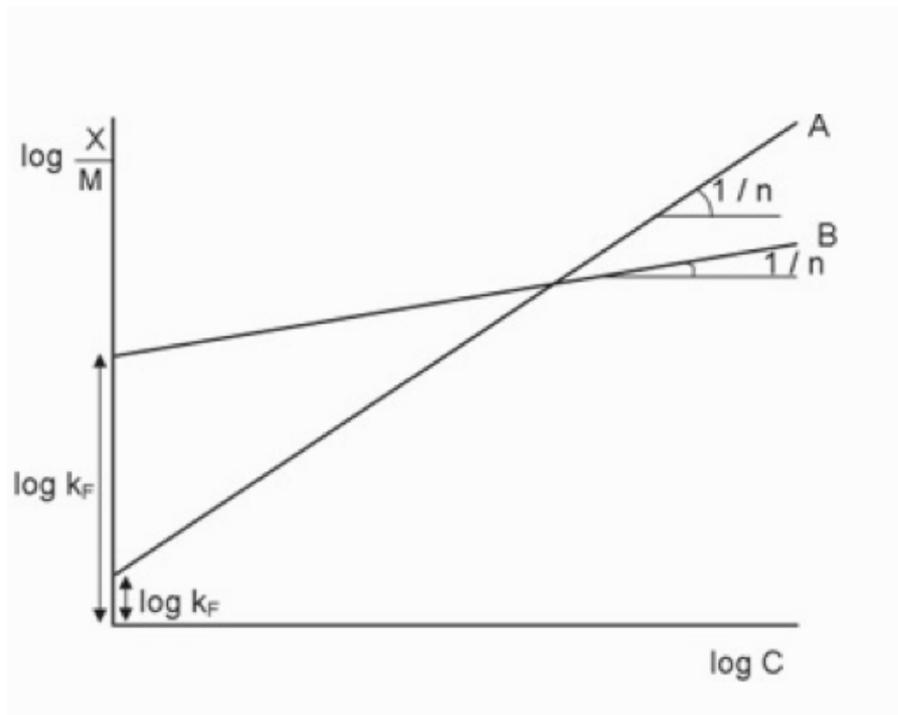


Figura 7. Isoterme di Freundlich linearizzate.

Maggiore è il valore di K_F migliore è la capacità di adsorbimento del materiale.

Al crescere di n il profilo della curva linearizzata tende all'orizzontale, ciò significa che in questo caso la capacità di adsorbimento non varia molto al variare della concentrazione di equilibrio. Per bassi valori di n la variazione è invece più marcata. I composti organici hanno generalmente valori di $1/n$ inferiori a 1.

1.2.3 Dinamiche dell'adsorbimento in colonna

Il processo di adsorbimento viene condotto in colonne a letto fisso, impaccate con il materiale adsorbente. Industrialmente è conveniente lavorare a temperatura ambiente e a pressione atmosferica, condizioni che non richiedono elementi additivi per l'impianto e, di conseguenza, consentono di tenere bassi i costi di esercizio. La corrente da trattare viene alimentata con flusso discendente [1].

L'obiettivo è di ridurre la concentrazione di inquinante in ingresso alla colonna, che si definisce C_P^0 , ad uno stabilito valore in uscita C_P^{out} . Per questi ultimi generalmente si tratta di valori imposti dai limiti di legge, dell'ordine di qualche mg/L o dei $\mu\text{g/L}$.

È interessante andare ad analizzare come varia il profilo di concentrazione dell'inquinante nel percorso tra l'ingresso e l'uscita della colonna e nel tempo.

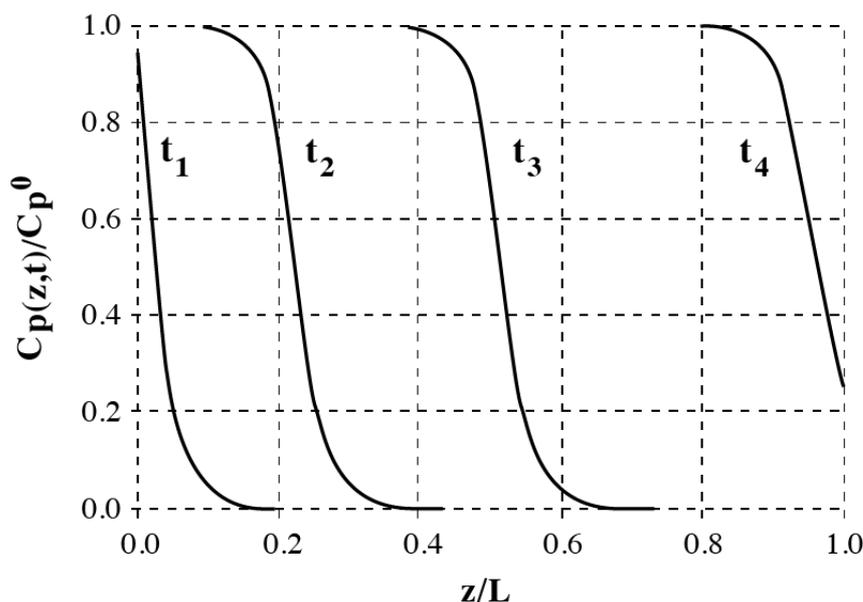


Figura 8. Profili di concentrazione per l'adsorbimento in letto fisso.

Il grafico in figura 8 riporta in ascissa la coordinata spaziale (z) del refluo rispetto all'intera lunghezza della colonna (L). In ordinata viene riportato il rapporto tra la concentrazione del refluo alla stessa coordinata spaziale $C_P(z, t)$ e il valore di concentrazione in ingresso, C_P^0 . Si nota che la concentrazione di inquinante diminuisce all'avanzare del refluo lungo la colonna per ogni tempo t . $C_P(z, t)$ cresce al progredire del tempo per ogni quota assiale z . Inoltre, si osserva che a tempi iniziali (t_1 per esempio) si registra un'elevata percentuale di abbattimento già all'ingresso della colonna. Segue una decrescita esponenziale della concentrazione, fino a registrare valori nulli in corrispondenza dell'uscita. Per tempi maggiori, il volume di materiale in ingresso alla colonna raggiunge il massimo della propria capacità di adsorbimento e risulta inefficace allo scopo, pertanto il profilo cambia. La rimozione inizia un po' più in basso rispetto ai casi precedenti e la curva assume un andamento sigmoidale. All'avanzare del tempo (t_4) il materiale adsorbente non è più in grado di trattenere tutto l'inquinante. In uscita dalla colonna si registra una concentrazione non nulla per il contaminante che si voleva rimuovere.

La zona del letto in cui si ottiene l'abbattimento più alto si definisce MTZ, zona di trasferimento di materia [8]. L'ampiezza di tale zona dipende sia dalla fluidodinamica che dall'isoterma di adsorbimento del sistema fluido - solido.

Sperimentalmente non è semplice avere un controllo puntuale di come varia il profilo di concentrazione in colonna nello spazio e nel tempo, pertanto si ricorre all'utilizzo di una curva ottenuta in altro modo. In questo caso si pone l'attenzione sul valore di concentrazione di adsorbato in uscita dalla colonna (C_P^{out}) in funzione del tempo. La curva (figura 9) viene costruita diagrammando il rapporto tra le concentrazioni in uscita ed in ingresso (C_P^{out}/C_P^0) in funzione del tempo. La curva ha un andamento sigmoidale e prende il nome di "curva di breakthrough".

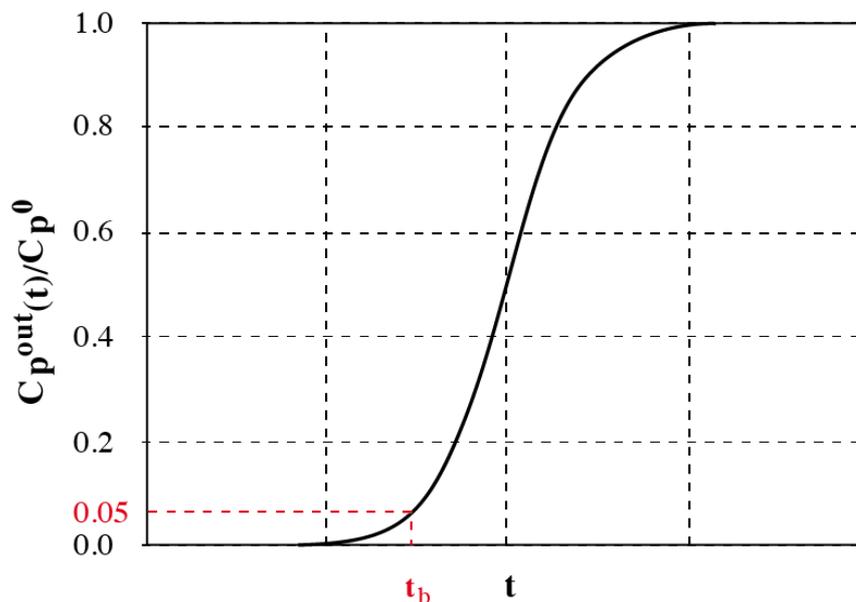


Figura 9. Curva di *breakthrough* ottenuta da esperimenti di adsorbimento in letto fisso.

Il grafico mostra un completo adsorbimento del contaminante fino ad un certo tempo e il progressivo rilascio dello stesso in uscita dalla colonna per tempi successivi. Infine, si raggiunge il grado di saturazione per l'adsorbente, punto in cui la concentrazione di contaminante in uscita eguaglia quella in ingresso.

Questa curva consente di definire un tempo caratteristico di *breakthrough* (t_b) per il quale si verifica ad esempio che $C_P^{out}/C_P^0 = 0,05$ cioè che la concentrazione di contaminante in uscita è pari al 5% di quella in entrata. Nella pratica industriale, esso definisce il

limite di concentrazione di contaminante ammissibile. La frazione di capacità adsorbente espletata dal solido fino al *breakpoint* rappresenta la soglia oltre la quale il solido continua ad adsorbire il contaminante ma non in quantità tale da rispettare le specifiche di purezza desiderate.

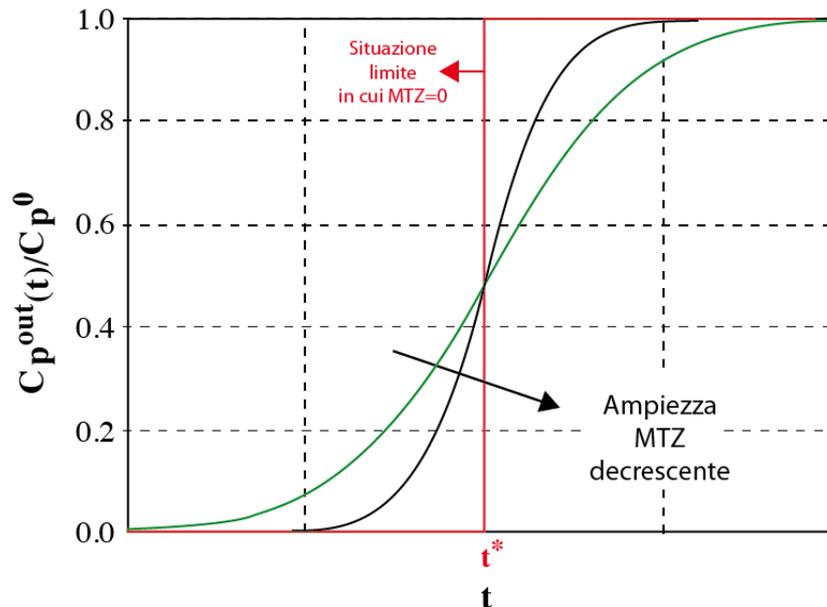


Figura 10. Curve di *breakthrough* parametriche nell'ampiezza MTZ.

Osservando la pendenza delle curve di *breakthrough*, per diverse ampiezze di MTZ, è possibile individuare una relazione tra i due parametri. In particolare, maggiore è la pendenza della curva di *breakthrough* minore risulta l'ampiezza di MTZ. Una ridotta ampiezza di MTZ, insieme ad una maggiore velocità di trasporto di materia, sposta il valore di t_b verso destra. Ciò indica che il materiale adsorbente viene utilizzato in maniera più efficiente.

Industrialmente il processo non si esegue utilizzando una singola colonna ma almeno due in modo che si possa lavorare in continuo.

È possibile adoperare una configurazione a più stadi operanti in serie, prevedendo una colonna in eccesso rispetto a quelle necessarie per il processo. Questa entra in funzione nel momento in cui la prima colonna ha esaurito la propria efficacia e la seconda ha raggiunto il punto di *breakthrough* [1]. La prima colonna viene momentaneamente

esclusa dal ciclo, caricata con del nuovo materiale adsorbente ed infine collegata come ultimo stadio in serie del ciclo.

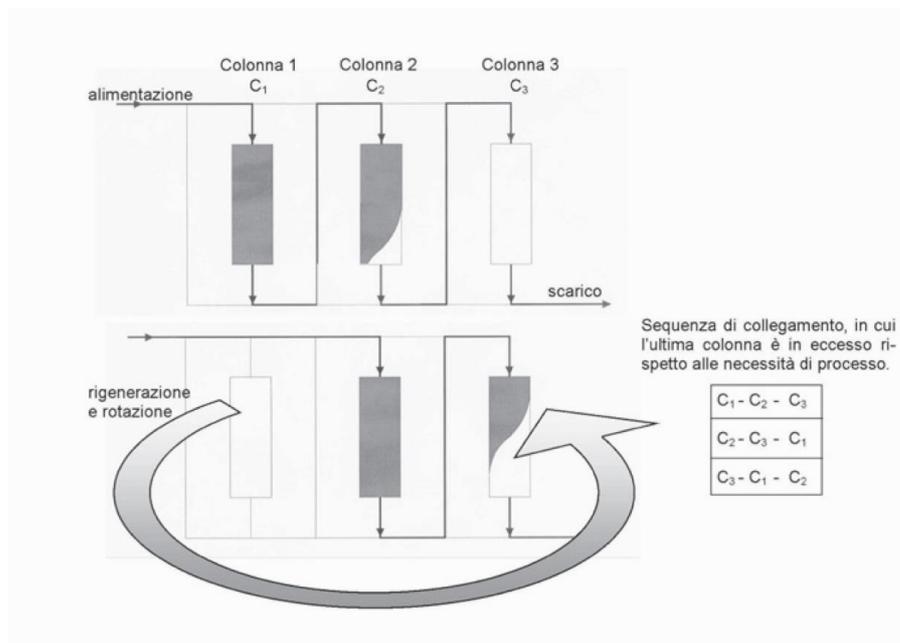


Figura 11. Schema di colonne di adsorbimento operanti in serie, con rotazione periodica e unità mantenuta fuori esercizio.

1.3 Carbone attivo

Il carbone attivo è il mezzo adsorbente più comunemente utilizzato per la depurazione delle acque grazie alla sua elevata superficie specifica (area superficiale per unità di massa), che può raggiungere valori di $2500 \text{ m}^2/\text{g}$, e alla sua scarsa selettività che lo rende idoneo alla rimozione di molteplici classi di inquinanti [1].

Esso si ottiene mediante un processo di attivazione del carbonio amorfo che viene attivato al fine di conferire al materiale la caratteristica porosità, utile allo scopo della depurazione.

L'attivazione può essere condotta per via fisica e per via chimica.

Il processo di attivazione fisica consta di due fasi. Materiali ad alto contenuto di carbonio come antracite, lignite e torba ma anche gusci di noce di cocco o segatura vengono sottoposti a trattamento pirolitico a temperature crescenti ma non eccedenti i 700°C . L'aggiunta di cloruri metallici può incrementare lo sviluppo dei pori. Successivamente

il carbone risultante viene posto in contatto con una corrente di vapore ad alta temperatura (800 - 1000 °C). I gas erodono la superficie del carbone e favoriscono la formazione dei pori.

L'attivazione chimica prevede l'essiccamento del materiale precursore e l'impiego di un agente chimico (ad esempio KOH, K₂CO₃, NaOH, Na₂CO₃, AlCl₃, ZnCl₂, MgCl₂ e H₃PO₄) per lo sviluppo dei pori [9]. Gli agenti chimici fungono da agenti disidratanti, inibiscono la formazione di *tar* (prodotto liquido costituito prevalentemente da molecole organiche e oli ad alto peso molecolare) durante il processo pirolitico in modo da favorire la resa di *char* (prodotto solido costituito da residuo carbonioso e da ceneri) [10]. ZnCl₂ è uno degli agenti chimici maggiormente adoperati nell'attivazione del carbone. La porosità creata nella struttura carboniosa è il risultato della rimozione di questa specie acida in seguito ad intenso lavaggio. Ciascun agente disidratante agisce secondo un differente meccanismo reattivo e in diverse condizioni sperimentali ottimali. I parametri da tenere in considerazione sono la quantità di agente chimico da impiegare, il tempo e la temperatura di carbonizzazione, la miscelazione e la dimensione delle particelle.

I vari processi di attivazione restituiscono materiali con specifiche differenti [11], pertanto bisogna individuare il metodo più idoneo da adoperare in base alle caratteristiche richieste per il prodotto.

In seguito all'attivazione il carbone può essere impiegato nella depurazione delle acque reflue. Commercialmente esso è disponibile sotto forma di granuli (GAC, carbone attivo granulare) e in polvere (PAC, carbone attivo in polvere) [1].

1.3.1 Parametri descrittivi

I parametri descrittivi che influenzano l'interazione tra il carbone attivo e la fase mobile sono:

- d_{10} , dimensione efficace, valore assunto dal 10° percentile della distribuzione granulometrica del mezzo filtrante. Rappresenta la dimensione del setaccio che lascia passare il 10% in peso del materiale, trattenendone il 90% [1];
- numero di *mesh*, è un altro parametro per poter definire la granulometria. È una unità di misura anglosassone e corrisponde al numero di maglie per pollice lineare che si

forma nel momento in cui si immagina il materiale granulare come particelle disposte una accanto all'altra su una superficie piana. In uno spazio avente lunghezza di un pollice, è intuitivo che vi rientri un maggior numero di particelle quanto più il diametro di ciascuna di esse sia piccolo. Per come è definito il numero di *mesh*, risulta che alle particelle più piccole è associato un valore superiore per tale parametro;

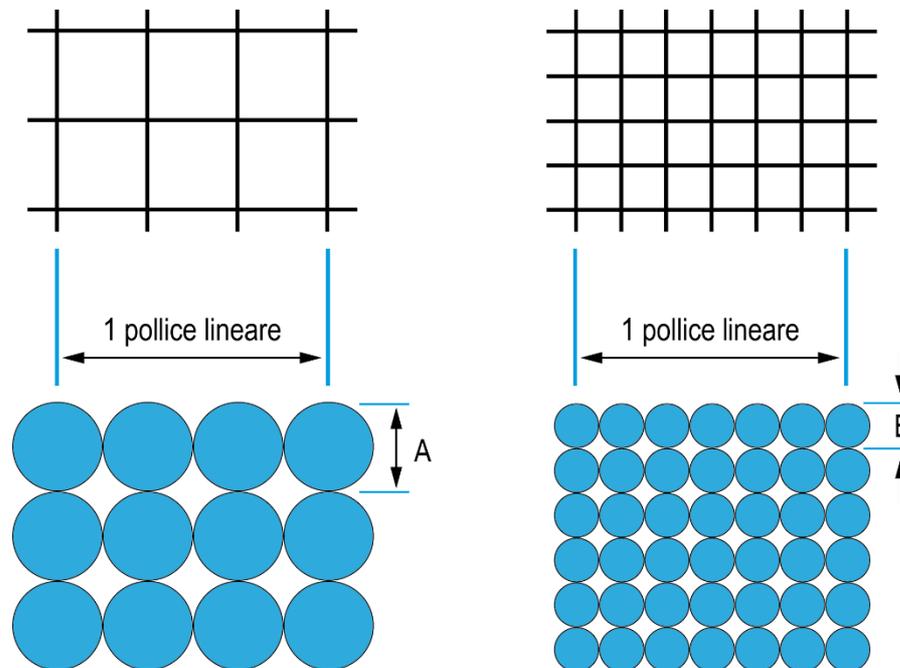


Figura 12. Definizione del numero di *mesh*.

- CU, coefficiente di uniformità definito come rapporto tra d_{60} e d_{10} . L'uniformità dimensionale è massima per $CU = 1$ e diminuisce al crescere di CU;
- coefficiente di sfericità o fattore di forma, è definito come rapporto tra la superficie di una sfera di volume equivalente alla particella e alla sua superficie effettiva. Assume sempre valori inferiori a 1;
- porosità (e), definita come rapporto tra il volume dei vuoti e il volume complessivo del letto filtrante. Un carbone macroporoso presenta un rapporto volume di vuoti/ g carbone superiore a $1 \text{ cm}^3/\text{g}$, se mesoporoso tale rapporto risulta compreso nell'intervallo $[0,85 - 1] \text{ cm}^3/\text{g}$, per carbone microporoso è inferiore a $0,85 \text{ cm}^3/\text{g}$ [1]. Le dimensioni dei pori del carbone attivo da impiegare nel trattamento vengono scelte in funzione delle dimensioni delle particelle che devono essere adsorbite. Per molecole di grandi dimensioni risulta più efficace alla rimozione un carbone attivo macroporoso

o mesoporoso, nel caso di molecole di piccole dimensioni si prediligono carboni attivi microporosi.

- densità apparente, si calcola come rapporto tra la massa del materiale adsorbente e il volume da essa occupato all'interno di un recipiente. Essa diminuisce all'aumentare del grado di attivazione. L'attivazione promuove infatti la porosità e, di conseguenza, il numero di vuoti. Nel calcolo del volume di materiale adsorbente in colonna occorre tener conto che questo subisce un'espansione di volume in seguito al passaggio del refluo, pertanto bisogna considerare un valore di densità inferiore definito densità dopo controlavaggio [1].
- il contenuto di ceneri restituisce l'informazione sul residuo inorganico presente nel materiale, dipende dalla materia prima dalla quale è stato ottenuto il carbone. Questo valore aumenta con le rigenerazioni, pertanto pone un altro limite a tale processo.
- il numero di iodio è espresso in mg di iodio adsorbito per g di carbone, è un indice della capacità del carbone ad adsorbire molecole di piccole dimensioni. Per un carbone attivato fisicamente esso assume un valore simile a quello della superficie specifica, nel caso di attivazione chimica risulta ridotto del 70% rispetto al valore della superficie specifica.

Questi parametri vanno tenuti in considerazione nel momento in cui si vuole progettare il processo di separazione, al fine di ottimizzare l'interazione soluto - adsorbente.

1.3.2 Rigenerazione

Il carbone attivo saturo di contaminante ma che non risulti degradato può essere rigenerato attraverso meccanismi che conducono al desorbimento della specie adsorbita.

Essi consistono nella variazione di una determinata condizione operativa del sistema di adsorbimento in modo che questo reagisca spostando l'equilibrio verso il desorbimento.

Si può agire facendo variare la temperatura (*temperature swing adsorption*), la pressione (*pressure swing adsorption*) o introducendo un ulteriore componente (*purge/concentration swing adsorption*) [7].

Nel caso del carbone attivo impiegato per il trattamento dei reflui risulta più efficiente il trattamento termico [12], simile al processo di attivazione fisica del materiale.

La rigenerazione del carbone ha luogo in una sede separata rispetto al processo di trattamento e l'operazione avviene all'interno di un forno a focolare multiplo o in un forno rotante.

Essa prevede un primo stadio di essiccamento (temperatura di circa 200°C), finalizzato all'eliminazione dell'acqua contenuta nel carbone. Nel secondo stadio (200 °C < T < 500 °C) si attua il desorbimento termico dei composti organici volatili adsorbiti. Segue una fase di pirolisi dei composti organici e carbonizzazione dei residui pirolitici (400 °C < T < 1200 °C), infine si procede alla gassificazione (1200 °C < T < 1900 °C) dei residui pirolitici mediante reazioni chimiche controllate con vapor d'acqua, CO₂ o ossigeno. In questa fase bisogna fare attenzione a gassificare selettivamente il materiale adsorbito, minimizzando la gassificazione della struttura del carbone.

Le variabili da gestire sono la temperatura della fornace, il tempo di residenza e la quantità di inquinante a carico del carbone. Quest'ultima grava sul processo di rigenerazione.

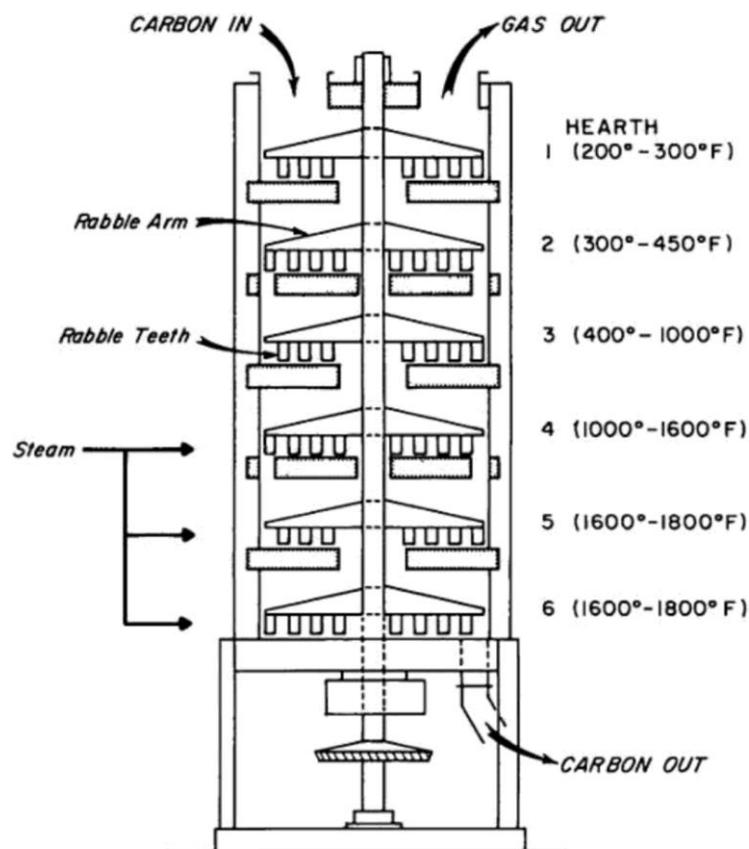


Figura 13. Vista in sezione trasversale di un forno a focolare multiplo.

Il limite di questo processo è che si riscontra una perdita in peso per il carbone attivo pari al 5-10% per ogni ciclo di rigenerazione. Inoltre, non si ha un ripristino totale delle specifiche iniziali del carbone. Nel tempo si riscontra, dunque, una perdita di qualità in termini di superficie specifica o erosione dei granuli con conseguente perdita di efficienza nell'applicazione. Per processi che impiegano ridotte quantità di carbone, con tempi di saturazione lenti, può risultare più conveniente smaltire direttamente il carbone esausto e caricare del carbone vergine al reattore [1].

1.3.3 Smaltimento

Il carbone attivo che abbia esaurito la propria capacità adsorbente, al termine dei cicli di rigenerazione possibili deve essere necessariamente smaltito. La produzione di rifiuto è un fenomeno indesiderato, attraverso la rigenerazione si cerca di posticipare questo processo fino a quando esso risulta inevitabile. Il destino finale del carbone attivo dipende dall'attività per la quale è stato utilizzato, nel caso specifico si tratta di materiale impiegato negli impianti di trattamento delle acque reflue. In questo modo è possibile attribuire un appropriato codice CER (Codice Europeo del Rifiuto) dal quale scaturisce la tipologia di smaltimento a cui deve essere sottoposto il rifiuto. Il codice per l'operazione di smaltimento è genericamente D15 (deposito preliminare prima delle operazioni di cui ai punti da D1 a D14, escluso il deposito temporaneo prima della raccolta nel luogo in cui sono prodotti (Allegato B alla parte IV del D.Lgs 3 aprile 2006, n.152). In seguito alla fase preliminare di deposito, si individua la corretta procedura di smaltimento. Tendenzialmente i carboni attivi rientrano nella classe D10, cioè lo smaltimento viene effettuato per incenerimento a terra.

1.4 Polistirene

Il polistirene, insieme al polietilene, al polipropilene e al polivinilcloruro rientra nella categoria delle commodities termoplastiche, questi materiali rappresentano l'85% del volume globale di materie plastiche prodotte e commercializzate in diverse forme [13]. Sono facilmente ottenibili e processabili, il loro costo è contenuto e le buone prestazioni li rendono adatti per molteplici applicazioni di uso comune.

1.4.1 Polimerizzazione e proprietà

Il polistirene viene sintetizzato a partire dallo stirene monomero, l'unità monomerica ad esso associata può assumere due configurazioni in quanto presenta un centro di stereoisomeria. Il sostituente fenile può disporsi da un lato o dall'altro della catena polimerica.

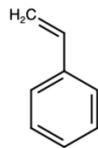


Figura 14. Stirene monomero.

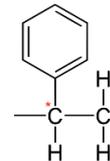


Figura 15. Unità monomerica del polistirene.

Se la successione delle configurazioni delle unità monomeriche lungo la catena polimerica è casuale, il polimero che ne risulta viene definito atattico e non può cristallizzare in quanto i requisiti necessari per la cristallizzazione di un polimero sono la regolarità costituzionale, configurazionale e conformazionale.

Se le unità monomeriche in successione presentano tutte il sostituente fenile dallo stesso lato della catena polimerica il polimero viene definito isotattico, se i sostituenti fenilici sono disposti in maniera alternata rispetto alla catena carboniosa principale si parla di polimero sindiotattico.

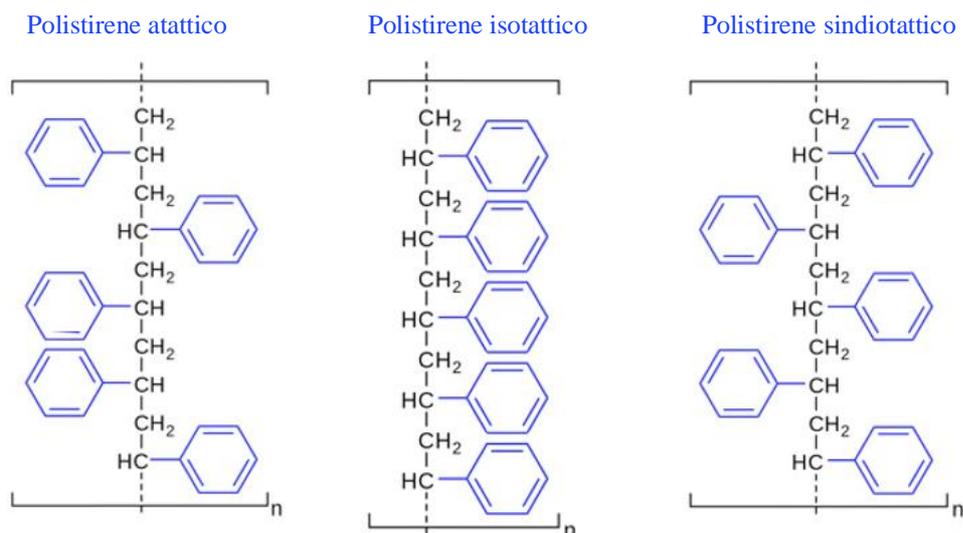


Figura 16. Macromolecola del polistirene nelle tre configurazioni possibili.

Il polistirene atattico è prodotto tramite il meccanismo di reazione di polimerizzazione radicalica dello stirene monomero in fase liquida, ha una temperatura di transizione vetrosa (T_g) pari a 100°C , ottima trasparenza, buona stabilità dimensionale e si può colorare con qualsiasi tinta trasparente ed opaca. Ha lo svantaggio di essere fragile, non è resistente all'abrasione, alle radiazioni UV e ai solventi organici.

Per la sintesi del polimero stereoregolare è necessario ricorrere a meccanismi di reazione che prevedono l'utilizzo di catalizzatori opportunamente scelti [14].

Il polistirene isotattico ha una temperatura di fusione di 240°C ma presenta il limite di avere una velocità di cristallizzazione molto lenta.

Il polistirene sindiotattico (s-PS) è stato sintetizzato per la prima volta nel 1985 e la produzione industriale è iniziata nel 1996 in Giappone (Idemitsu Petrochemical e Co). Sono stati studiati numerosi sistemi catalitici, in particolare complessi di Ti o Zr con leganti come ciclopentadiene e cloro e un cocatalizzatore MAO (MetilAlluminOssano) ottenuto da trimetilalluminio e acqua per formare un oligomero, oppure derivati del boro, addizionato ad altri composti come TriIsoButilAlluminio (TIBA), che risultano degli attivatori della reazione di polimerizzazione. Diversi risultati si ottengono anche a seconda che la catalisi sia omogenea o eterogenea su diversi supporti. Con catalizzatori titanocenici e MAO si ottiene s-PS con polidispersità intorno a 2, con un meccanismo legato a un singolo sito attivo e trasferitore di catena.

Il polistirene sindiotattico ha una temperatura di fusione di 270°C , cristallizza rapidamente dal fuso raggiungendo gradi di cristallinità (x_c) compresi tra il 30% e il 60%.

1.4.2 Polimorfismo del polistirene sindiotattico

Il polistirene sindiotattico presenta un comportamento polimorfo, ciò significa che può cristallizzare in diverse forme cristalline [15].

Sono note tre forme cristalline α , β , γ , due forme cristalline nanoporose δ e ϵ , più altre forme co-cristalline, strutture dove un *host* polimerico e un *guest* di basso peso molecolare co-cristallizzano. La rimozione del *guest* restituisce il polimero nella forma cristallina nanoporosa.

Le forme cristalline α e β presentano catene in conformazione zig-zag planare con periodicità di traslazione intramolecolare lungo l'asse di catena (periodo di ripetizione) pari a 5.1 Å mentre le forme cristalline γ , δ , ϵ e le forme co-cristalline mostrano catene in conformazione elicoidale con simmetria $s(2/1)2$ e periodo di ripetizione pari a 7.7 Å. La simmetria $s(2/1)2$ indica che lungo l'asse elicoidale si verifica la ripetizione di due unità strutturali per ciascun giro dell'elica, inoltre è presente un asse binario di rotazione perpendicolare all'asse di catena.

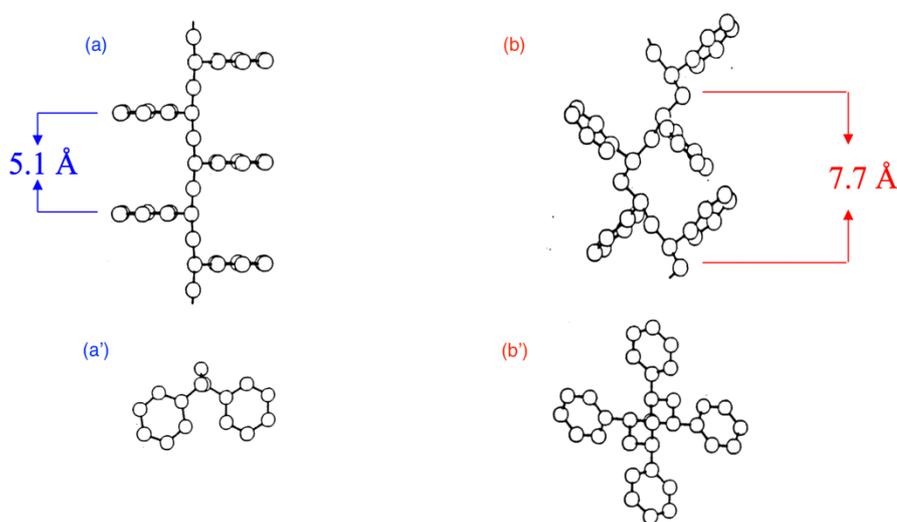


Figura 17. Proiezioni schematiche della catena di s-PS in un piano contenente l'asse di catena: (a) conformazione zig-zag planare; (a') proiezione di (a) lungo l'asse di catena; (b) conformazione elicoidale; (b') proiezione di (b) lungo l'asse di catena.

Le diverse forme cristalline e co-cristalline del polistirene sindiotattico possono interconvertirsi tra loro, in particolari condizioni [16].

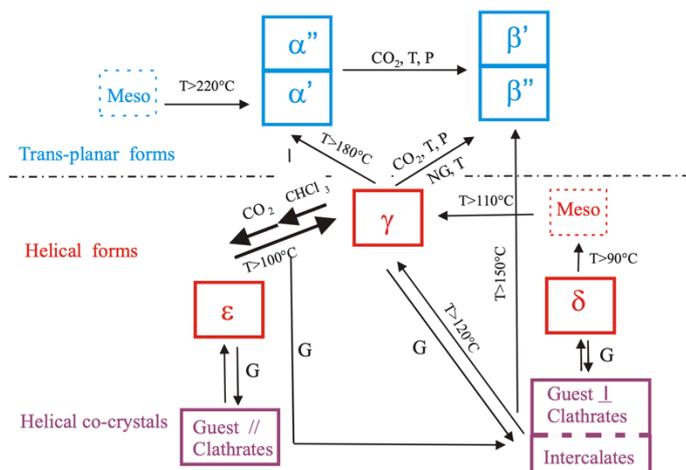


Figura 18. Rappresentazione schematica delle principali condizioni di interconversione delle forme cristalline polimorfe del polistirene sindiotattico.

1.4.3 Forme cristalline nanoporose del polistirene sindiotattico

Le forme cristalline nanoporose del polistirene sindiotattico sono la forma δ e la forma ϵ . Nel presente lavoro di tesi sono stati impiegati fiocchi di fibre di polistirene sindiotattico nella forma cristallina nanoporosa δ , pertanto si esporranno in maniera più dettagliata le caratteristiche di tale struttura cristallina.

La struttura cristallina della forma δ è stata determinata attraverso l'analisi di spettri di diffrazione di raggi X. Essa presenta due cavità identiche e otto unità monomeriche stireniche per cella unitaria.

Le catene nelle eliche nella conformazione $s(2/1)2$ sono impaccate in una cella unitaria monoclinica avente assi $a = 1.74$ nm, $b = 1.185$ nm, $c = 0.77$ nm e $\gamma = 117^\circ\text{C}$, secondo il gruppo spaziale $P2_1/a$ [15].

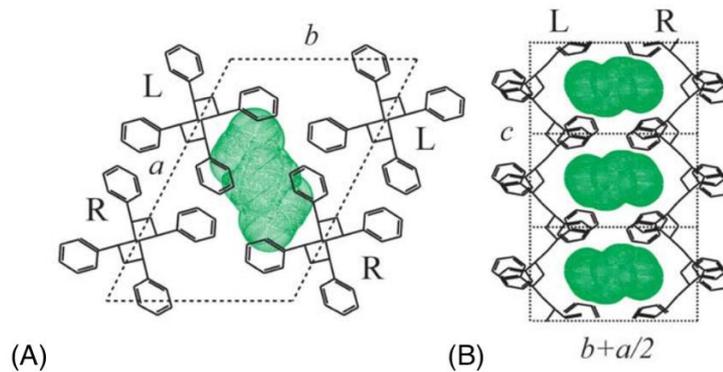


Figura 19. (A) Vista dall'alto della struttura della forma cristallina nanoporosa δ del s-PS;
(B) vista laterale.

La forma δ presenta una densità di 0.98 g/cm^3 , inferiore rispetto a quella della fase amorfa (1.05 g/cm^3). La struttura è simile al modello proposto per alcune strutture co-cristalline del clatrato δ ma come conseguenza della rimozione delle molecole di *guest*, l'asse b è più corto e la distanza $b \cdot \sin \gamma$ tra gli strati ac delle macromolecole si riduce a 1.06 nm [17].

Molti studi [16] hanno dimostrato che la forma cristallina δ può essere efficientemente impiegata in applicazioni di separazione e purificazione di aria o acqua.

Tale struttura, definita *host*, assorbe rapidamente e in maniera selettiva specifiche molecole, che prendono il nome di *guest*, anche a bassa concentrazione, formando co-cristalli clatrati e intercalati. I clatrati sono strutture nelle quali la molecola *guest* è contenuta negli interstizi che si generano tra le eliche polimeriche (*host*) disposte all'interno della struttura cristallina [18]. Le strutture intercalate presentano molecole *guest* contigue negli strati intercalati con gli strati ac di eliche polimeriche.

I clatrati δ presentano cavità isolate centrosimmetriche, generate da due eliche enantiomorfe strettamente impaccate, appartenenti a due strati polimerici adiacenti ac [19]. Sono stati identificati clatrati δ monoclini e triclini. I primi si osservano quando la molecola *guest* ha un volume molecolare significativamente inferiore a 12 nm^3 (volume della cavità isolata della forma δ monoclina).

La distanza tra i piani ac dell'*host* può subire un incremento, nell'intervallo di $1.06\text{-}1.2 \text{ nm}$, per consentire l'adattamento all'ingombro della molecola *guest*. La struttura co-cristallina dei clatrati δ monoclini è caratterizzata da una simmetria $P2_1/a$, la forma della cavità impone che il *guest* si orienti con il proprio piano molecolare principale

quasi perpendicolare all'asse dell'elica. Nella maggior parte dei casi, ciascuna cavità ospita una sola molecola *guest*, nel suo centro, conducendo ad un massimo rapporto molare tra le molecole *guest* e le unità stireniche pari a $\frac{1}{4}$. Le forme clatrate contenenti molecole di I_2 e CS_2 possono ospitare fino a due molecole *guest* per cavità in quanto in questo caso il volume molecolare del *guest* ha un valore pari a circa la metà del volume stimato per le cavità δ [20].

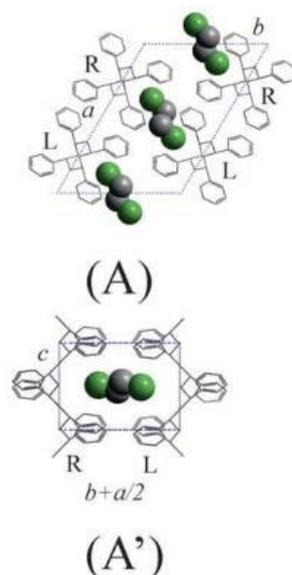


Figura 20. (A) Proiezione lungo l'asse di catena della struttura del clatrato δ monoclinico del polistirene sindiotattico con molecola *guest* 1,2-dicloroetano; (A') proiezione perpendicolare.

I clatrati δ triclini sono costituiti da cavità aventi un volume del 30% superiore rispetto a quello della cavità δ monoclinica. I clatrati δ triclini si osservano quando le molecole *guest* hanno un volume maggiore di 0.12 nm^3 . Per i clatrati δ triclini che ospitano molecole aventi un volume molecolare (V_{mol}) prossimo a 0.12 nm^3 , come la p-nitroanilina (V_{mol} circa 0.122 nm^3), l'inclusione del *guest* avviene facendo traslare i piani *ac* lungo l'asse di catena e mantenendo la distanza tra i piani circa uguale a quella della forma δ . In questo modo si ottiene una cella unitaria triclinica e i piani della molecola *guest* risultano inclinati rispetto l'asse di catena dell'elica. Il massimo rapporto molare tra le molecole *guest* e le unità stireniche è $\frac{1}{4}$ [21].

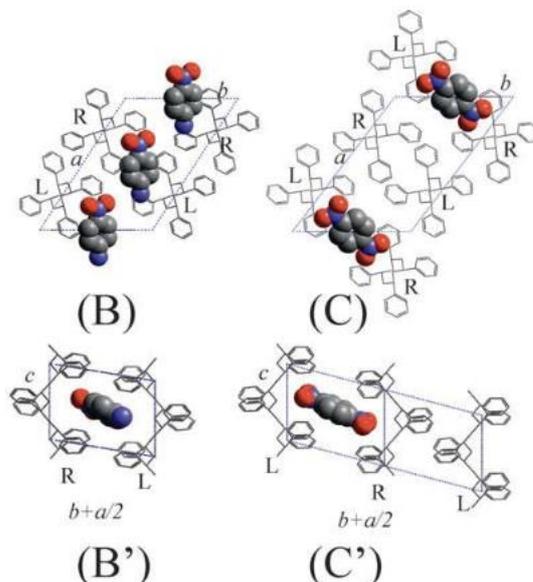


Figura 21. (B) Proiezione lungo l'asse di catena della struttura del clatrato δ triclinico del polistirene sindiotattico con molecola *guest* p-nitroanilina; (B') proiezione perpendicolare; (C) proiezione lungo l'asse di catena della struttura del clatrato δ triclinico del polistirene sindiotattico con molecola *guest* 1,4-dinitrobenzene; (C') proiezione perpendicolare.

Per i clatrati δ triclinici ottenuti con *guest* aventi un maggiore volume molecolare, come 1,4-dinitrobenzene (V_{mol} circa 0.134 nm^3) o dibenzofurano (V_{mol} circa 0.159 nm^3), le catene polimeriche risultano meno strettamente impaccate lungo i piani ac , la metà delle cavità inizialmente presenti nella fase viene persa mentre l'altra metà aumenta il proprio volume e diventa disponibile per ospitare molecole più voluminose. Il massimo rapporto molare *guest*/unità monomerica diventa $1/8$ [19].

Gli intercalati δ sono caratterizzati dagli stessi piani di eliche polimeriche enantiomorfe con simmetria $s(2/1)2$ ma la distanza tra i piani ac varia, è sempre maggiore di 1.3 nm e sono stati osservati anche valori più alti, come 1.75 nm . Queste strutture intercalate presentano un maggior contenuto di molecole ospiti rispetto alle strutture clatrate e il rapporto *guest*/unità monomerica è generalmente $1/2$, nel caso dei clatrati è $1/4$. Per molecole *guest* di dimensioni maggiori, come un dimero dello stirene [22] o l'azobenzene, è stata osservata una struttura intercalata caratterizzata da un rapporto molare molecola *guest*/unità monomerica pari a $1/4$. Le fasi intercalate di s-PS attualmente note sono in grado di trattenere molecole *guest* di volume compreso tra 0.15 e 0.36 nm^3 .

La fase ϵ nanoporosa dell's-PS presenta una cella unitaria ortorombica avente assi $a = 1.61$ nm, $b = 2.18$ nm e $c = 0.79$ nm, è costituita da quattro catene di s-PS nella conformazione a elica $s(2/1)2$ e ha densità pari a 0.98 g/cm³. Il gruppo spaziale proposto è Pbcn [23]. La struttura ϵ è caratterizzata da cavità a forma di canale delimitate, lungo l'asse b , da catene elicoidali enantiomorfe. Tali canali attraversano la cella lungo l'asse c e le molecole ospiti si dispongono al loro interno generalmente con i piani molecolari quasi paralleli all'asse di catena polimerico. Inoltre, la presenza dei canali permette l'inclusione di *guest* aventi assi molecolari più lunghi della periodicità dell'asse di catena del s-PS, come ad esempio 4-(dimetil-ammino)-cinnamaldeide, che invece non riesce a formare co-cristalli polimerici con la fase δ [24].

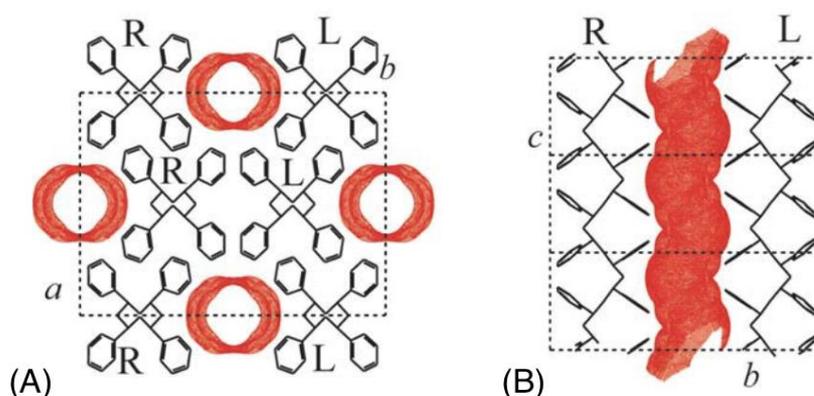


Figura 22. (A) Vista dall'alto della struttura della forma cristallina nanoporosa ϵ del s-PS;
(B) vista laterale.

La forma co-cristallina della struttura cristallina nanoporosa ϵ del polistirene sindiotattico viene definita clatrato- ϵ .

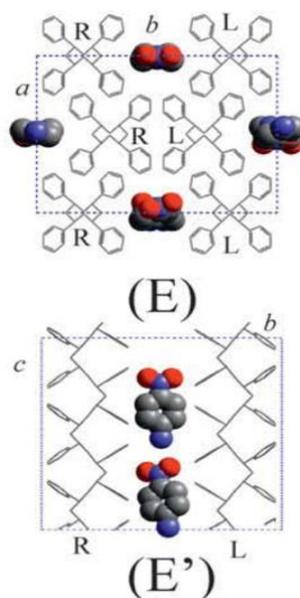


Figura 23. (E) Proiezione lungo l'asse di catena della struttura del clatrato ϵ del polistirene sindiotattico con molecola *guest* p-nitroanilina; (E') proiezione perpendicolare alla catena.

1.4.4 Microfibre di polistirene sindiotattico

L'obiettivo della parte sperimentale a supporto di questo elaborato è stato quello di valutare l'applicabilità di fiocchi di microfibre di polistirene sindiotattico per la rimozione di composti organici volatili da matrici acquose, pertanto risulta interessante porre l'attenzione sul polimero lavorato in questa forma.

Le fibre amorfe di s-PS aventi diametro pari a 20 μm possono essere ottenute mediante filatura per *melt-spinning* nelle seguenti condizioni: temperatura di estrusione 290°C, temperatura della testa 310°C, velocità di spinning 900 m/min. Le fibre che presentano diametro di 3 μm sono prodotte tramite filatura per *melt-blowing* ad una temperatura di estrusione di 300°C e temperatura del getto d'aria di 310°C.

Le microfibre amorfe di polistirene sindiotattico possono essere attivate mediante una procedura che prevede il trattamento con solventi a temperatura ambiente, allo scopo di ottenere una struttura cristallina in seguito al desorbimento del *guest*. Lo spessore della fibra è determinante per la scelta del solvente più indicato per l'attivazione. Le fibre più spesse (aventi un diametro di circa 20 μm) possono essere attivate facilmente mediante l'utilizzo di solventi organici quali diclorometano, toluene e cloroformio. C. Daniel et al. riportano [25] un esempio in cui il trattamento prevede che le fibre vengano

dapprima immerse in diclorometano per 60 minuti, il diclorometano funge da *guest*, in questo modo si viene a formare una fase co-cristallina. Successivamente si procede alla rimozione del *guest*, tramite trattamento in acetonitrile per 30 minuti, così da ottenere la fase cristallina δ nanoporosa. Infine, l'acetonitrile viene allontanato per evaporazione all'aria o sottovuoto. Le stesse fibre, se trattate con solventi *eco-friendly* come metilacetato ed etilacetato raggiungono un grado di cristallinità estremamente ridotto (x_c inferiore al 15% dopo immersione in etilacetato per due ore). Le fibre aventi diametro di 3 μm si dissolvono nella maggior parte dei solventi risultando, invece, rapidamente attivate da solventi come metilacetato ed etilacetato.

Occorre sottolineare che nella pratica bisogna fare delle valutazioni a priori rispetto alle caratteristiche di pericolosità del solvente e all'efficienza del processo, tenendo conto delle quantità necessarie e delle condizioni di lavoro.

La caratterizzazione dei campioni sottoposti alla procedura di attivazione, utile allo scopo di verificare che l'operazione abbia realmente condotto alla forma cristallina desiderata, viene eseguita mediante analisi di diffrazione ai raggi X o FT-IR.

Attraverso lo studio di isoterme di adsorbimento (BET) di N_2 sulle microfibre, è possibile stimare l'area superficiale specifica delle fibre. Questo parametro viene determinato dal calcolo del numero di molecole adsorbite nel monostrato.

La curva isoterma viene costruita riportando in ascissa il valore di pressione relativa e in ordinata il volume (espresso in cm^3) di N_2 adsorbito in condizioni di pressione e temperatura standard (1 bar, 0°C) per grammo di polimero.

È stato notato [25] che l'adsorbimento di azoto aumenta in seguito all'attivazione ed è particolarmente rilevante per le microfibre attivate in diclorometano. Una fibra non attivata ha un'area superficiale specifica inferiore a $1 \text{ m}^2/\text{g}$ di polimero, una fibra da 20 μm attivata con etilacetato mostra un valore di $20 \text{ m}^2/\text{g}$, se attivata con diclorometano l'area superficiale specifica raggiunge il valore di $78 \text{ m}^2/\text{g}$. Fibre aventi diametro di 3 μm , attivate utilizzando metilacetato ed etilacetato presentano un'area superficiale specifica di $40 \text{ m}^2/\text{g}$. Come visto nelle precedenti sezioni, l'area superficiale specifica del materiale adsorbente è uno dei parametri determinanti ai fini del processo di adsorbimento.

1.5 Composti organici volatili

I composti organici volatili (VOC), secondo il comma 11 dell'articolo 268 del D.Lgs 152/2006, sono quei composti che alla temperatura di 293,15 K (20°C) presentano una pressione di vapore pari o superiore a 0,01 kPa.

Appartengono a questa classe di composti alcani, cicloalcani, alcheni, alchini, idrocarburi aromatici, idrocarburi alogenati, aldeidi, chetoni e alcoli [26]. La maggior parte dei solventi utilizzati in campo civile e industriale rientra in questa definizione. Essi possono essere presenti negli scarichi di attività produttive, di industrie petrolchimiche e farmaceutiche, negli scarichi di attività terziarie e di abitazioni. Nei reflui urbani raggiungono concentrazioni non superiori ai 10 µg/L [26], nei reflui industriali si riscontrano concentrazioni superiori, in dipendenza dalla specifica attività. I VOC possono contaminare le acque superficiali in prossimità dei punti di sversamento o le acque sotterranee, soprattutto per effetto del rilascio da terreni contaminati. Tali composti sono facilmente trasferibili in fase gassosa, pertanto la loro concentrazione nelle acque superficiali può subire continue variazioni. La loro mobilità costituisce, inoltre, un elemento di pericolo connesso alla diffusione nell'ambiente circostante con conseguenti rischi sanitari sia diretti sia relativi alla formazione di inquinanti fotochimici. La probabilità che queste sostanze possano rappresentare un rischio rende necessario un adeguato monitoraggio della loro concentrazione nell'ambiente al fine di poter applicare strategie mirate alla salvaguardia dell'ambiente stesso e della salute umana.

Il presente lavoro di tesi si inserisce in questo contesto in quanto la parte sperimentale è incentrata su un processo di rimozione di composti organici volatili da matrici acquose.

Le acque trattate nel caso specifico presentavano contaminazione da etilbenzene e 1,2-diclorobenzene.

1.5.1 Etilbenzene

L'etilbenzene è un alchilbenzene recante un sostituyente etile.

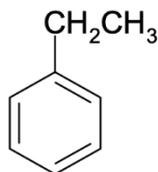


Figura 24. Formula di struttura dell'etilbenzene.

L'etilbenzene appare come un liquido incolore, infiammabile, con un odore pungente, tipico dei composti aromatici. I suoi vapori sono più pesanti dell'aria. Viene utilizzato sia come solvente sia per preparare altri composti chimici. Lo si trova nei prodotti naturali come *tar* e petrolio e nei prodotti finiti come inchiostri, insetticidi e vernici. L'etilbenzene è principalmente utilizzato per produrre lo stirene, come costituente dell'asfalto, della nafta e dei carburanti [27].

L'uomo può essere esposto all'etilbenzene principalmente per inalazione, i polmoni trattengono una percentuale compresa tra il 40% e il 60% di etilbenzene inalato. L'esposizione ad alte concentrazioni di vapori di etilbenzene può causare irritazione agli occhi, irritazione alle vie respiratorie, senso di oppressione al petto e vertigini. Non sono stati riportati effetti per esposizioni a basse concentrazioni (TLV-TWA: 20 ppm [28]). In lavoratori esposti a miscele includenti etilbenzene, è stata riscontrata la perdita dell'udito [27]. L'etilbenzene è un cancerogeno confermato per gli animali ma non per l'uomo [29].

È stabile nelle condizioni di conservazione consigliate. Se rilasciato nel suolo, l'etilbenzene ha una mobilità moderata. Sulla base dei risultati degli studi di screening della biodegradazione, questa sostanza è considerata intrinsecamente biodegradabile nel suolo e nell'acqua in condizioni aerobiche, non è rapidamente biodegradabile in condizioni anaerobiche. Quando l'etilbenzene viene rilasciato in acqua non adsorbe ai solidi sospesi e ai sedimenti presenti [27]. Nella tabella seguente vengono riportate alcune caratteristiche chimico-fisiche dell'etilbenzene.

Massa molecolare (g/mol)	106,2
Punto di ebollizione (°C)	136
Punto di fusione (°C)	-95
Densità relativa (acqua = 1)	0,9
Solubilità in acqua, g/100 mL a 20°C	0,015
Tensione di vapore, kPa a 20°C	0,9
Densità relativa del vapore (aria = 1)	3,7
Densità relativa della miscela vapore/aria a 20°C (aria = 1)	1,02
Flash point (°C) c. c.	18
Temperatura di autoaccensione (°C)	432
Limiti di esplosività, (vol% in aria)	1,0 - 6,7
Coefficiente di ripartizione ottanolo/acqua come logPow	3,1
Viscosità (mm ² /s a 25°C)	0,6

Tabella 1. Caratteristiche chimico-fisiche dell'etilbenzene [28].

Simboli di rischio chimico [27]:  Infiammabile  Irritante  Tossico a lungo termine

1.5.2 1,2-Diclorobenzene

L'1,2-diclorobenzene è un diclorobenzene recante i sostituenti cloro in posizioni adiacenti.

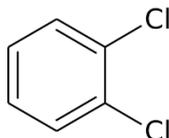


Figura 25. Formula di struttura dell'1,2-diclorobenzene.

L'1,2-diclorobenzene è un liquido incolore tendente al giallo, ha un odore gradevole ed è più denso dell'acqua [30]. È impiegato come precursore per prodotti agrochimici,

come solvente per cere, gomme, resine, catrami, oli e asfalti. È sensibile ad una esposizione prolungata alla luce, può reagire in maniera vigorosa con agenti ossidanti, è incompatibile con l'alluminio e con le sue leghe. Si comporta da corrosivo per alcune forme di plastica, gomma e rivestimenti.

L'inalazione di vapori di 1,2-diclorobenzene può provocare danni ai polmoni, al fegato e ai reni. L'esposizione a vapori ad alta concentrazione di tale sostanza può causare tosse, depressione del sistema nervoso centrale e anestesia momentanea (TLV-TWA: 25 ppm; TLV-STEL: 50 ppm [31]).

Può irritare la pelle, gli occhi e le mucose e potrebbe causare dermatiti.

Non è classificabile come cancerogeno per l'uomo [30]. Questo composto è considerato come tossico per gli organismi acquatici ed è fortemente sconsigliata la sua dispersione nell'ambiente.

Se rilasciato nell'acqua si prevede che adsorba ai sedimenti o al particolato. Sulla base della tensione di vapore, si prevede che nell'aria esisterà esclusivamente in fase vapore. Quando rilasciato nel suolo, dovrebbe mostrare una scarsa mobilità. L'1,2-diclorobenzene è resistente alla biodegradazione nei suoli. Nella tabella seguente vengono riportate alcune caratteristiche chimico-fisiche dell'1,2-diclorobenzene.

Massa molecolare (g/mol)	147,0
Punto di ebollizione (°C)	180 - 183
Punto di fusione (°C)	-17
Densità relativa (acqua = 1)	1,3
Solubilità in acqua, g/100 mL a 20°C	0,013
Tensione di vapore, kPa a 20°C	0,16
Densità relativa del vapore (aria = 1)	5,1
Densità relativa della miscela vapore/aria a 20°C (aria = 1)	1,006
Flash point (°C) c. c.	66
Temperatura di autoaccensione (°C)	648
Limiti di esplosività, (vol% in aria)	2,2-9,2
Coefficiente di ripartizione ottanolo/acqua come logPow	3,38

Tabella 2. Caratteristiche chimico-fisiche dell'1,2-diclorobenzene [31].

Simboli di rischio chimico [30]:  Irritante  Pericoloso per l'ambiente

Capitolo 2: scopo

L'obiettivo della ricerca sperimentale descritta nel presente elaborato di tesi è di valutare la possibile applicabilità di fiocchi di fibre di polistirene sindiotattico come materiale adsorbente da utilizzare nel processo di depurazione delle acque reflue.

Lo studio dei processi di trattamento delle acque contaminate è di notevole interesse in quanto la decontaminazione delle acque rientra in uno specifico quadro normativo di tutela ambientale. L'ottimizzazione di tali processi deve inserirsi in questo contesto e, inoltre, è opportuno renderla economicamente sostenibile per chi se ne fa carico.

Le norme in materia ambientale hanno come obiettivo primario l'innalzamento dei livelli di qualità della vita umana, da realizzare attraverso la salvaguardia ed il miglioramento delle condizioni dell'ambiente e l'utilizzo accorto e razionale delle risorse naturali [32]. In esse sono riportati i requisiti di qualità per le acque reflue che devono essere reintrodotte nell'ambiente. Per poter soddisfare tali requisiti la matrice acquosa contaminata deve essere sottoposta ad un adeguato trattamento depurativo, pianificato in maniera specifica in base alle caratteristiche originarie e alla destinazione d'uso.

Il trattamento che potrebbe prevedere l'impiego dei fiocchi di fibre di polistirene sindiotattico, oggetto di studio del presente elaborato, è l'adsorbimento.

Questo processo di separazione consiste nel trasferimento di uno o più componenti di una fase fluida sulla superficie di un solido poroso [8].

Il mezzo adsorbente di comune impiego è il carbone attivo, per le elevate superfici specifiche e la buona affinità con un grande numero di composti. Il limite di questo materiale riguarda i costi, in particolare di rigenerazione e smaltimento. La rigenerazione causa, inoltre, la perdita del 5 - 10% [1] di frazione in massa di materiale che, quindi, deve essere introdotto fresco all'impianto. Il carbone attivo rigenerato mostra inoltre un progressivo peggioramento delle specifiche che lo definiscono particolarmente adatto al trattamento dei reflui rendendo possibile solo un limitato numero di cicli di rigenerazione.

Le valutazioni economiche, determinanti ai fini dello sviluppo di processo, hanno spostato l'interesse verso materiali facilmente reperibili e che richiedono minori costi di gestione. Affinché si possa pensare di impiegare un materiale come adsorbente questo deve presentare caratteristiche chimico - fisiche che lo rendano idoneo all'applicazione.

L'interazione tra l'adsorbente e l'adsorbato è un meccanismo influenzato da molti fattori, dei quali bisogna tenere conto in fase di progettazione al fine di ottimizzare le prestazioni.

I fiocchi di fibre di polistirene sindiotattico, se sottoposti ad uno specifico trattamento con solventi, cristallizzano nella forma cristallina δ nanoporosa. In questo modo si ottiene un materiale che coniuga le proprietà dei sistemi porosi con le caratteristiche dei polimeri quali resistenza, basso costo, durabilità e facile processabilità [25]. La rigenerazione consta ugualmente di un processo di trattamento con solventi, in seguito al quale il polimero non risulta deteriorato.

Il processo di adsorbimento di sostanze volatili in matrici acquose è generalmente condotto in colonne a letto fisso. Le prove in laboratorio sono state eseguite fissando come specifica la concentrazione del contaminante all'interno della soluzione in ingresso alla colonna, la portata, la massa di materiale adsorbente e la lunghezza del letto, in modo da valutare di volta in volta la concentrazione della soluzione in uscita dalla colonna e, di conseguenza, le prestazioni del polimero. In una prima fase ciascuna colonna è stata impaccata con 15 g di materiale adsorbente. I risultati ottenuti in queste condizioni sperimentali hanno diretto l'attività successiva verso l'utilizzo di una minore quantità di polimero (0,150 g).

Queste ultime prove sono state condotte utilizzando come materiale adsorbente anche i fiocchi di fibre di polistirene sindiotattico nella forma amorfa, cioè non sottoposti alla procedura di attivazione con solventi.

In questa seconda fase è stato necessario favorire l'eluizione della soluzione attraverso il letto di materiale adsorbente applicando un basso vuoto al *setup* sperimentale. Il ricorso a tale modalità operativa ha condotto all'implementazione di ulteriori prove finalizzate alla valutazione dell'incidenza di alcuni fattori operativi nella sovrastima dell'abbattimento (%) mostrato dal polimero.

Capitolo 3: parte sperimentale

3.1 Prove di adsorbimento

Le prove di adsorbimento svolte in laboratorio constano nel trasferimento di un composto organico volatile, contenuto in soluzione acquosa, sulla superficie di un solido adsorbente. Lo scopo di questa operazione è la depurazione delle acque da componenti indesiderati. Le soluzioni trattate nel caso specifico vogliono simulare le caratteristiche di un refluo contaminato, non sono campioni reali.

Le prove di adsorbimento vengono condotte in colonne a letto fisso, impaccate con il materiale adsorbente.

L'attività sperimentale prevede una sequenza specifica di step da compiersi in serie:

- attivazione del materiale adsorbente (quando necessario)
- analisi di verifica dell'attivazione
- impaccamento delle colonne
- preparazione della soluzione da trattare
- eluizione della soluzione in colonna
- analisi dei campioni ottenuti

Ciascuna prova è stata eseguita utilizzando più colonne operanti in parallelo contenenti materiali adsorbenti differenti, in modo da confrontarne le prestazioni. Le prove, sempre strutturate nella maniera descritta, sono state diversificate nel tempo variando l'apparato sperimentale e le condizioni operative. I capitoli da 3.1.1 a 3.1.6 descrivono la prima tipologia di prova condotta.

3.1.1 Materiali adsorbenti e attivazione

I materiali adsorbenti adoperati sono il carbone attivo vegetale in forma di granuli (8x30 U.S. *mesh*) e dei fiocchi di fibre di polistirene sindiotattico (s-PS), opportunamente attivati.

Il polistirene è il materiale oggetto di studio, il carbone attivo viene utilizzato come riferimento, in quanto il processo attualmente validato su scala industriale per la depurazione delle acque tramite adsorbimento prevede l'impiego di questo materiale.

Il carbone viene fornito previa attivazione dalla Hidrodepur S.p.A., con nome brevettuale Hidrocoal C 100.



Figura 26. Carbone attivo vegetale (da noce di cocco) granulare.

pH sospensione acquosa	alcalino
Densità apparente (g/L)	480
Indice di iodio (mg/g)	1000
Blu di metilene (metodo spettrofotometrico) (mL/g)	20/0,1
Umidità all'insacco (%)	3
Ceneri totali (%)	3,5
Superficie specifica (m ² /g)	1050
Adsorbimento CCl ₄ (%)	50

Tabella 3. Caratteristiche del carbone attivo Hidrocoal C100.

I fiocchi di polimero adoperati sono di due diversi tipi, uno è prodotto dalla compagnia petrolifera giapponese Idemitsu (nome brevettuale Xarec 300 ZC) e presenta fibre di diametro pari a 3 µm, l'altro viene filato presso l'impianto di filatura industriale dello stabilimento Adler di Acerra (NA) (nome brevettuale Xarec 90 ZC) con fibre aventi diametro di 20 µm. Il polimero avente fibre di diametro minore si presenta alla vista

più compatto rispetto al polimero avente fibre di diametro maggiore. Questa caratteristica determina per il primo una maggiore resistenza all'attraversamento per la soluzione da trattare, ancora più evidente in particolari condizioni.



Figura 27. Fiocco di s-PS Idemitsu attivato.



Figura 28. Fiocco di s-PS Adler attivato.

I fiocchi di fibre vengono attivati in sede, mediante una procedura che prevede l'utilizzo di solventi.

La procedura è stata eseguita su campioni di polimero amorfo aventi massa pari a circa 50 g.

Il materiale si trasferisce all'interno di un becher dal volume di 1 L, i fiocchi di polimero occupano più della metà dello spazio a disposizione. In questo stesso becher si aggiunge il primo solvente utile all'attivazione, acetato di metile ($\text{CH}_3\text{COOCH}_3$, Alfa Aesar, purezza 99%), in una quantità tale che consenta la completa immersione del polimero. L'operazione deve essere condotta sotto cappa, prestando particolare attenzione ad evitare qualsiasi rischio connesso all'utilizzo del solvente.

Il polimero si lascia in immersione in acetato di metile, ad una temperatura compresa tra i 18°C e i 25°C , a pressione atmosferica, per 4 h. Di tanto in tanto la massa di polimero viene movimentata, facendo attenzione che risulti sempre completamente ricoperta di solvente. In seguito a questo primo passaggio, si recupera il solvente e si estrae il polimero dal becher per portare via quanto più solvente possibile. La fase successiva del processo prevede l'immersione del polimero in un secondo solvente, acetonitrile (CH_3CN , PanReac AppliChem, purezza 99,9%) per 2 h, nelle stesse condizioni opera-

tive del caso precedente. Al termine delle due ore, è necessario allontanare completamente il solvente mediante l'utilizzo di una pompa da vuoto. In seguito a tale operazione, si lascia essiccare il polimero all'aria per consentire il desorbimento di eventuali ulteriori tracce di solvente.

Come riportato nel capitolo introduttivo, la procedura di attivazione dei fiocchi di polimero nella forma amorfa induce la formazione della fase cristallina nanoporosa δ avente cavità funzionali all'adsorbimento di un eventuale composto da rimuovere [25].

3.1.2 Analisi di verifica dell'attivazione del polimero

La tecnica di analisi prescelta per la verifica dell'avvenuta attivazione del polimero è la spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier. Lo spettro del polimero attivato deve presentare a 571 cm^{-1} il picco caratteristico della presenza delle catene polimeriche in conformazione elicoidale che è tipica della fase cristallina δ del polistirene sindiotattico, picco non rilevato nel caso del polimero amorfo.

3.1.3 Impaccamento delle colonne

Le colonne adoperate sono in vetro (figura 29) con setto poroso avente funzione anti-trascinante, dotate sul fondo di un rubinetto che consente la fuoriuscita con flusso regolato della soluzione sottoposta al trattamento. Sono state impiegate tre colonne, una per ciascun materiale adsorbente.

I granuli di carbone attivo si pesano nella quantità richiesta e si inseriscono nella colonna in modo da formare un letto compatto di materiale. I fiocchi di polimero hanno una consistenza simile all'ovatta, come si osserva nelle figure 27 e 28 di questo capitolo, il loro inserimento in colonna risulta meno immediato rispetto al caso del carbone. Le prove sono state condotte a parità di massa del materiale adsorbente presente in colonna.

Tenendo conto che i materiali adoperati hanno densità e morfologia differenti, non è stato possibile ottenere un grado di compressione del polimero tale per cui si potesse raggiungere uguale altezza del letto nelle tre colonne.

Il materiale adsorbente inserito in ciascuna colonna al primo utilizzo non è mai stato sostituito per eseguire le prove successive.

Materiale adsorbente	s-PS Adler attivato	s-PS Idemitsu attivato	Carbone attivo vegetale granulare
Massa (g)	15	15	15
Altezza del letto (cm)	13	10	3
Diametro colonna (cm)	3	3	3

Tabella 4. Caratteristiche del letto fisso e dimensioni della colonna.

3.1.4 Preparazione della soluzione

La soluzione acquosa da eluire in colonna si prepara in un matraccio dal volume di 1L per diluizione da una soluzione madre a concentrazione maggiore.

Questa si prepara in metanolo per avere una più efficace solubilizzazione del soluto. Da questa soluzione si preleva la quantità esatta da diluire in acqua bidistillata per ottenere una soluzione finale a volume e concentrazione del soluto fissati.

I soluti utilizzati sono etilbenzene e 1,2-diclorobenzene, ciascuna soluzione presenta un inquinante soltanto. Le concentrazioni sono dell'ordine dei 30-2000 µg/L.

Per avere il dato della quantità di inquinante eluito in colonna, è necessario verificare l'esatta concentrazione della soluzione in ingresso analizzando un suo campione. L'analisi viene compiuta al gascromatografo mediante la tecnica di campionamento in spazio di testa.

3.1.5 Eluizione della soluzione in colonna

La soluzione dal volume di 1L, preparata così come descritto nel paragrafo precedente, si travasa dal matraccio all'interno di un pallone di vetro con rubinetto in teflon. Il pallone si colloca sull'estremità libera della colonna di vetro, impaccata con il materiale adsorbente (si veda paragrafo 3.1.3). Il collo del pallone si ricopre con un foglio di alluminio per evitare che il componente volatile si disperda nell'ambiente diminuendo la propria concentrazione all'interno della soluzione.

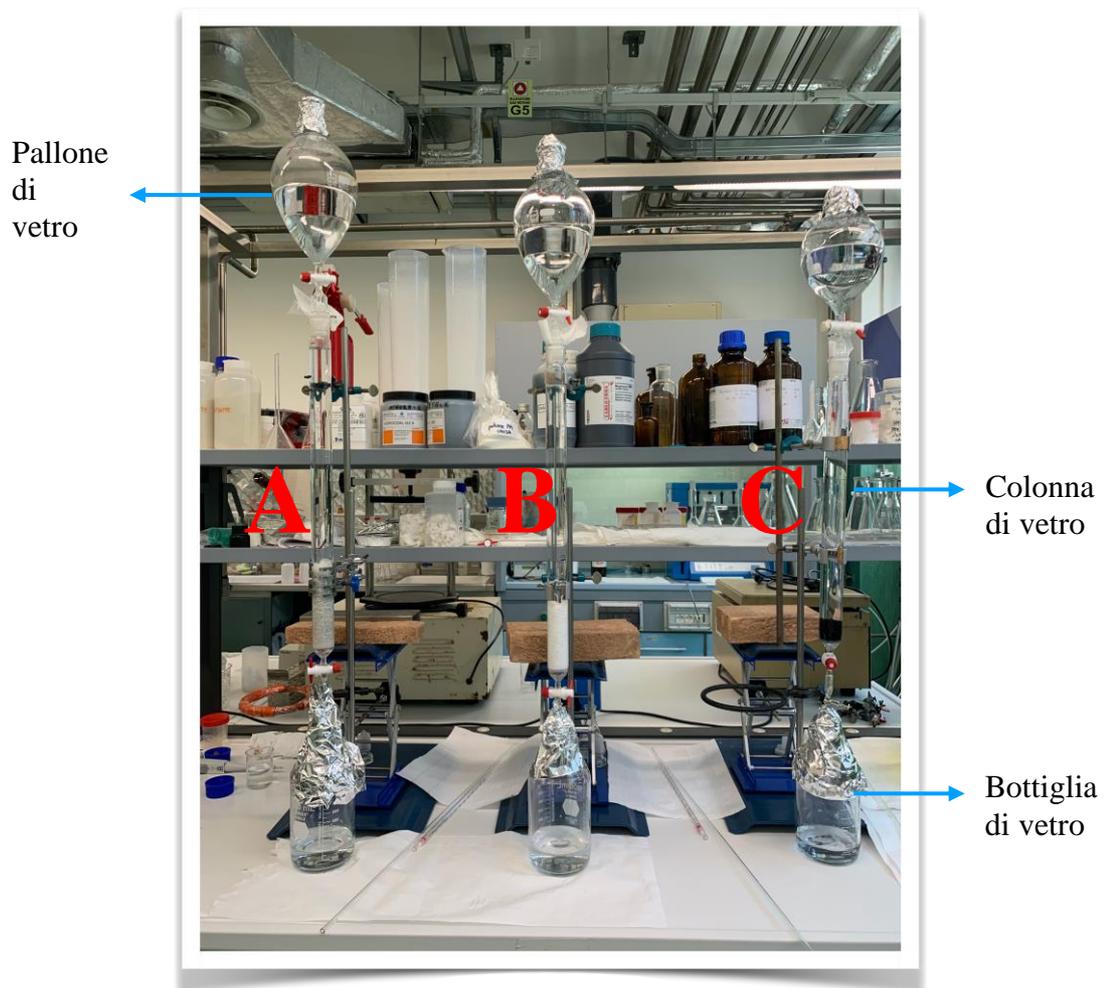


Figura 29. Apparato sperimentale.

- A) Colonna contenente s-PS in fibre dal diametro di $20\mu\text{m}$ (attivato)
- B) Colonna contenente s-PS in fibre dal diametro di $3\mu\text{m}$ (attivato)
- C) Colonna contenente carbone attivo vegetale granulare.

La soluzione contenuta all'interno del pallone scende per gravità all'interno della colonna e prende lo spazio dell'aria in essa contenuta, l'aria deve fuoriuscire attraverso uno sfiato. A tale scopo, tra il collo del pallone e quello della colonna si inserisce uno spessore che garantisce una non totale aderenza. I rubinetti presenti sul pallone e sulla colonna, alle estremità in basso, rendono possibile il controllo della portata volumetrica della soluzione, fissata a circa 5 mL/min . Il battente di liquido presente in colonna deve essere costante, altrimenti la pressione idrostatica aumenta e, a quel punto, la soluzione inizierà a fluire con una portata maggiore. Fissare la portata significa rendere confrontabile il tempo di contatto tra il materiale adsorbente e la soluzione per ciascuna prova. La soluzione in uscita dalla colonna si raccoglie in una bottiglia di vetro con tappo a vite. Il campione da analizzare si preleva goccia a goccia direttamente dal rubinetto

all'interno di una *vial* (figura 30) di vetro per evitare passaggi ulteriori che potrebbero causare il deterioramento del campione e indurre in un errore di valutazione riguardo l'effettiva capacità di abbattimento del materiale adsorbente. Il campionamento viene effettuato dopo trenta minuti e dopo un'ora dall'avviamento della prova. Dopo gli stessi intervalli di tempo, si effettua un campionamento anche della soluzione in ingresso alla colonna per verificare che l'inquinante continui ad essere presente all'interno di essa nella stessa concentrazione e che attraversi realmente il letto fisso. Questo prelievo si conduce inserendo all'interno della colonna una pipetta graduata. Il contenuto della pipetta si trasferisce in una *vial* di vetro e successivamente si analizza al gascromatografo. Il prelievo in ingresso alla colonna e il prelievo in uscita si eseguono in sequenza tenendo conto del tempo che la soluzione impiega per attraversare il letto di materiale adsorbente.

L'intervallo di tempo che intercorre tra i due prelievi si calcola a partire da due variabili:

- l'altezza del liquido compreso tra la cima del letto adsorbente e il punto di campionamento. Noto il diametro della colonna, è possibile calcolare il volume di liquido che deve attraversare la colonna.

- la portata volumetrica di fluido in uscita dalla colonna, precedentemente regolata.

Tutte le operazioni si conducono a temperatura ambiente e a pressione atmosferica.

3.1.6 Analisi dei campioni

I campioni contenuti nelle *vial* di vetro, in quantità pari a 10 mL, si analizzano tal quali tramite analisi al gascromatografo mediante la tecnica di campionamento in spazio di testa (i risultati sono riportati ai paragrafi 4.2.1 e 4.2.2).



Figura 30. *Vial* di vetro con tappo a guarnizione.

Le *vial* si posizionano nel vassoio porta-campioni, ciascuna posizione corrisponde ad uno specifico campione secondo la sequenza memorizzata dall'operatore nel *software* che gestisce lo strumento. La pinza dell'autocampionatore preleva la prima *vial* e la pone in incubazione ad 80°C per 20 minuti, il campione inizia a vaporizzare e il processo continua fino al raggiungimento dell'equilibrio. A questo punto una siringa aspira i vapori presenti all'interno dello spazio di testa della *vial* e li inietta nella colonna cromatografica. L'eluizione viene effettuata dal flusso della fase mobile gassosa, questa non interagisce con l'analita ma ha come unica funzione quella di trasportarlo attraverso la colonna. Al termine della colonna è posizionato il rivelatore. Gli idrocarburi leggeri e pesanti vengono rivelati con rivelatore FID (rivelatore a ionizzazione di fiamma). I composti alogenati vengono rivelati con rivelatore ECD (rivelatore a cattura di elettroni).

Colonna capillare	DB-624 UI
Rivelatore/ Temperatura rivelatore (°C)	ECD/ 300 FID/250
Volume di iniezione (mL)	2
Temperatura di iniezione (°C)	250
Gas di trasporto	elio
Programma temperatura (°C)	45 (3 min.) 10/min. a 240 (1 min.)

Tabella 5. Condizioni gascromatografiche.

Prima di procedere all'analisi dei campioni a concentrazione incognita è necessario costruire una retta di taratura per lo strumento, per ciascun composto analizzato, nell'intervallo di concentrazioni di interesse.

Nel caso specifico sono state trattate soluzioni acquose di etilbenzene e di 1,2-diclorobenzene.

Tramite l'integrazione dell'area dei picchi ottenuti come segnali di rilevazione della sostanza allo strumento, avendo in memoria i dati relativi alla retta di taratura, lo strumento è in grado di restituire il valore della rispettiva concentrazione.

Ponendo l'attenzione soltanto sul polimero, le prove descritte finora vengono definite come prove "in largo eccesso di polimero" poiché la sua quantità (dell'ordine della decina di g) adoperata è di gran lunga superiore rispetto a quella effettivamente necessaria per il trattamento delle quantità di inquinante assegnate (ordine dei 30-2000 $\mu\text{g/L}$) e che simulano il caso reale. In queste condizioni occorrerebbe trattare grossi volumi di soluzione per valutare l'efficienza del processo. Al fine di poter fare una indagine su questo aspetto sono state svolte delle prove in condizioni sperimentali differenti, con una quantità di polimero 100 volte inferiore rispetto al caso precedente e con soluzioni a concentrazioni maggiori. L'utilizzo di una quantità di polimero così ridotta consente di lavorare con un apparato sperimentale avente dimensioni minori, con volumi inferiori di soluzione e di ridurre il tempo di conduzione di ciascuna prova.

Tali prove di adsorbimento constano ugualmente delle operazioni elencate all'inizio del capitolo 3. Nei paragrafi da 3.2 a 3.2.5 verranno descritti in maniera dettagliata i materiali e i metodi adoperati per questa seconda tipologia di prova.

3.2 Materiali adsorbenti e attivazione

I materiali adsorbenti adoperati in queste prove sono il polistirene sindiotattico fornito da Idemitsu e Adler, gli stessi del paragrafo 3.1.1. In aggiunta a questi sono stati utilizzati dei fiocchi di fibre di polistirene sindiotattico prodotti da Linz, aventi fibre dal diametro di 25 μm .



Figura 31. Fiocco di s-PS Linz non attivato.

Ciascun polimero è stato utilizzato nella forma amorfa e nella forma attivata, al fine di chiarire se la forma amorfa potesse adsorbire l'inquinante in maniera significativa oppure no. La procedura di attivazione è la stessa riportata nel paragrafo 3.1.1.

3.2.1 Analisi di verifica dell'attivazione del polimero

La procedura rimane invariata rispetto a quella descritta nel paragrafo 3.1.2.

3.2.2 Impaccamento delle colonne

Le colonne adoperate sono in plastica aventi dimensioni molto inferiori rispetto alle colonne utilizzate precedentemente in quanto si lavora con una piccola quantità di materiale adsorbente. Si impiega una colonna per ciascun materiale adsorbente. Il polimero si pesa nella quantità stabilita e si inserisce con facilità in colonna, mediante l'utilizzo di una pinza.

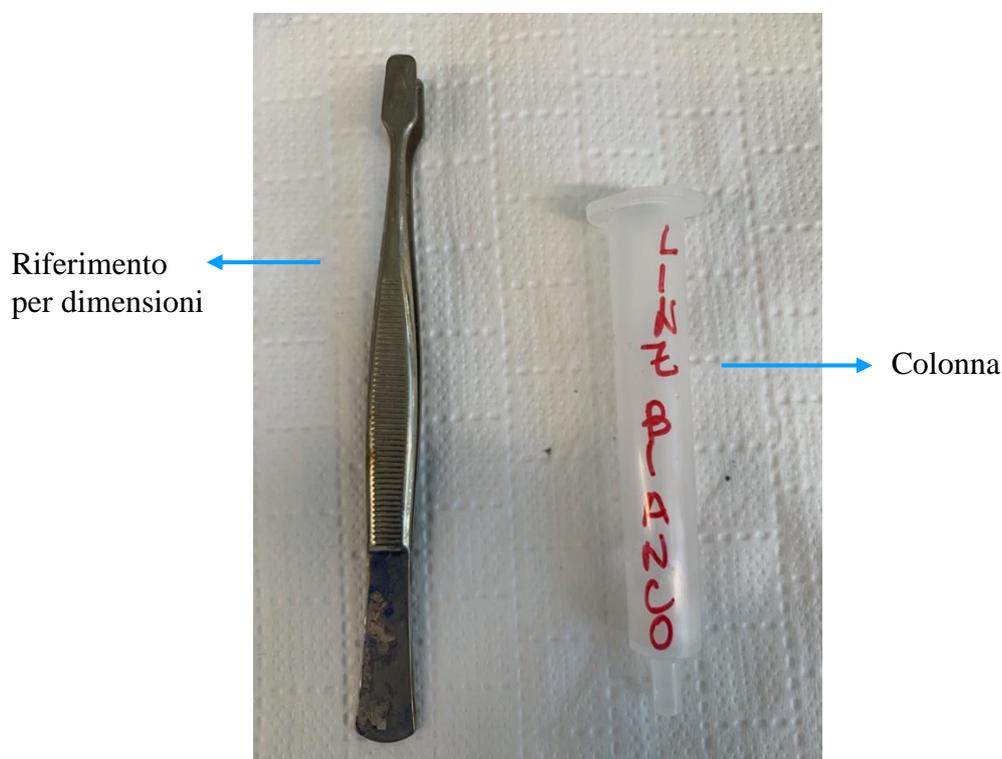


Figura 32. Colonna utilizzata nelle prove di adsorbimento.

Il materiale adsorbente presente in colonna è stato sostituito al termine di ciascuna prova.

Materiale adsorbente	s-PS Adler amorfo	s-PS Adler attivato	s-PS Idmitsu amorfo	s-PS Idemitsu attivato	s-PS Linz amorfo	s-PS Linz attivato
Massa (g)	0,150	0,150	0,150	0,150	0,150	0,150
Altezza letto (cm)	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
Diametro colonna (cm)	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8

Tabella 6. Caratteristiche del letto fisso e dimensioni della colonna.

3.2.3 Preparazione della soluzione

La soluzione acquosa da eluire in colonna si prepara direttamente in acqua bidistillata. I soluti utilizzati sono etilbenzene e 1,2-diclorobenzene, ciascuna soluzione presenta un inquinante soltanto. Le soluzioni preparate hanno avuto come valore massimo di concentrazione il limite di solubilità del composto da rimuovere in acqua (ordine delle centinaia di mg/L, concentrazioni di due ordini di grandezza superiori rispetto al caso precedente). Il limite inferiore di concentrazione è stato fissato in corrispondenza del limite di legge del particolare inquinante nelle acque sotterranee (ordine delle decine e delle centinaia di µg/L). In ciascuna colonna vengono eluiti 20 mL di soluzione, provenienti dalla stessa soluzione madre che può essere preparata in un matraccio da 250 mL. Per favorire la dissoluzione del soluto in acqua è stato necessario ricorrere alla sonicazione con temperatura del bagno d'acqua di circa 40°C e ad agitazione vigorosa su piastra magnetica.

Un campione di tale soluzione si trasferisce in una *vial* per essere analizzato al gascromatografo mediante la tecnica di campionamento in spazio di testa.

3.2.4 Eluizione della soluzione in colonna

Le colonne descritte al paragrafo 3.2.2 si posizionano su delle postazioni presenti sul coperchio di una camera in cui si crea una pressione d'aria negativa (-5 inHg). L'apparato sperimentale è raffigurato in figura 33. La necessità di ricorrere ad una pressione negativa nasce dal fatto che, all'interno della colonna impaccata con il polimero Idemitsu, la soluzione non riesce a fluire naturalmente. Questa condizione non si verifica per le colonne contenenti gli altri due polimeri. Tramite i rubinetti presenti sul coperchio della camera, la portata si regola a circa 2,5 mL/min ma può capitare che durante la prova subisca delle oscillazioni. Il sistema è posto a temperatura ambiente.

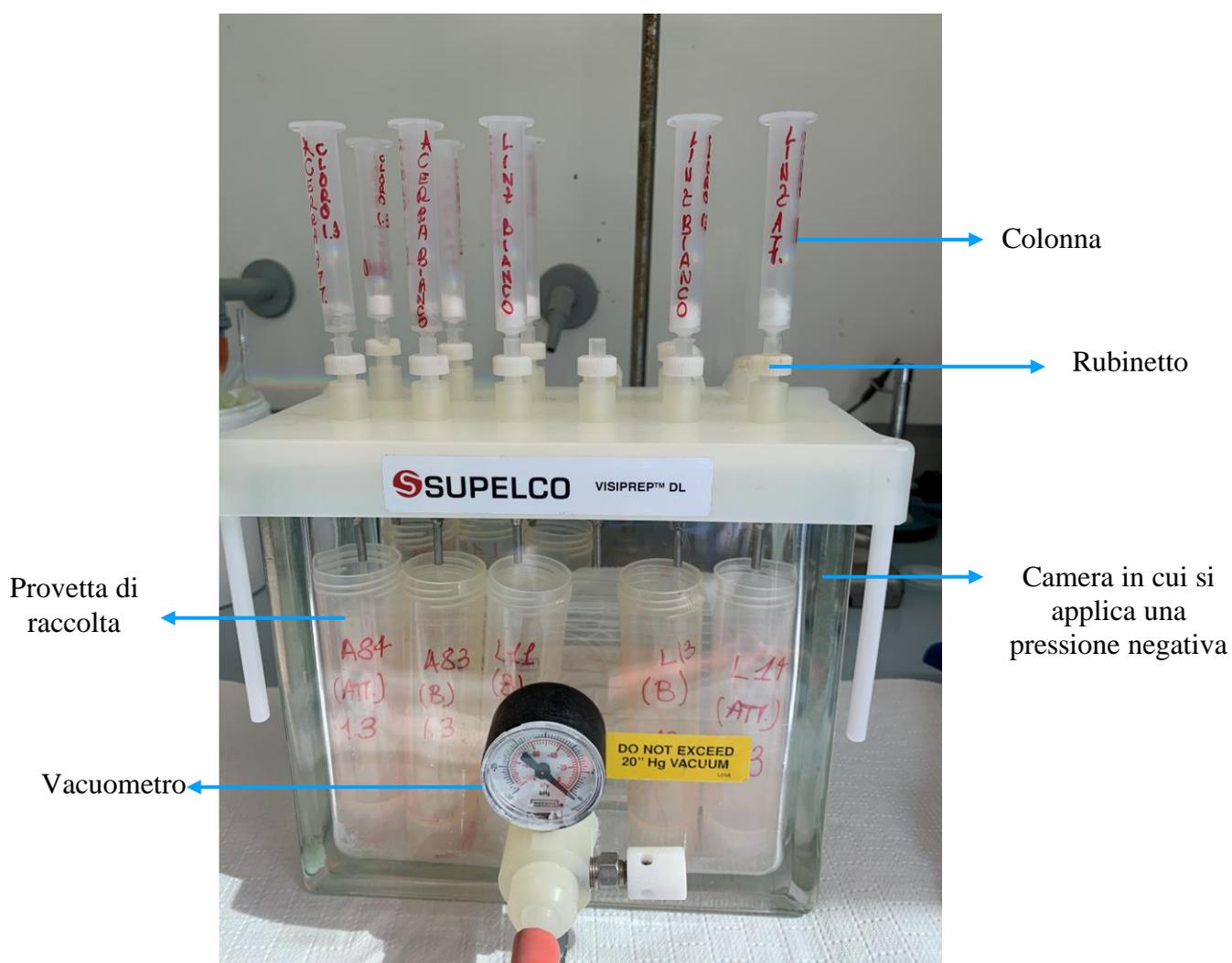


Figura 33. Apparato sperimentale (collettore per vuoto per estrazione in fase solida).

La soluzione preparata così come descritto al paragrafo 3.2.3 si trasferisce all'interno di un becher e si pipetta in ciascuna colonna in volumi da 2,5 mL per 8 volte. La soluzione attraversa ciascuna colonna e fluisce all'interno di una provetta posta in corrispondenza dell'uscita della colonna. Al termine delle operazioni, si estrae la provetta dalla camera, la si chiude con un tappo e la si agita in maniera blanda. Dalla provetta si effettua il prelievo di campione utile all'analisi. In relazione alla concentrazione in ingresso alla colonna, si stabilisce se il campione in uscita si può analizzare tal quale o se bisogna operare una diluizione dello stesso.

3.2.5 Analisi dei campioni

I campioni si analizzano mediante analisi al gascromatografo, come già descritto nel paragrafo 3.1.6 (i risultati sono riportati ai paragrafi 4.2.5 e 4.2.6).

È utile notare che con questo setup sperimentale le colonne sono aperte e che il campione in uscita dalla colonna non si preleva direttamente all'interno della *vial* in cui si effettua l'analisi. Allo scopo di stimare quale frazione di inquinante potesse essere stata persa per volatilizzazione e non per adsorbimento sul materiale, le prove, nelle modalità descritte dal paragrafo 3.2 a 3.2.5, sono state ripetute in maniera identica ma aggiungendo due colonne riempite di materiale inerte. Queste prove sono utili anche per valutare la riproducibilità dei dati ottenuti. Si tratteranno nel dettaglio i paragrafi relativi ai materiali adsorbenti, all'impaccamento delle colonne e all'analisi dei campioni, per quelli mancanti si faccia riferimento a quelli relativi alla sezione 3.2.

3.3 Materiali adsorbenti e attivazione

I materiali utilizzati sono otto, uno differente per ciascuna colonna. In sei colonne si caricano i polimeri prodotti da Adler, Idemitsu e Linz, nella forma attivata e non attivata. Due colonne si impaccano invece con materiale inerte, una con silice e l'altra con lana di vetro tal quali.

3.3.1 Impaccamento delle colonne

I polimeri e la lana di vetro si pesano nella quantità stabilita e si inseriscono con facilità in colonna, mediante l'utilizzo di una pinza. La silice è una polvere, non essendo la colonna dotata di setto antitrascinante, occorre inserire preliminarmente all'interno di essa un materiale che ne eviti la fuoriuscita. In questo caso si è adoperato un sottile strato di lana di vetro, una quantità di circa 0,025 g. Successivamente si può trasferire la silice dalla navicella in cui è stata pesata all'interno della colonna.

Il materiale presente in colonna è stato sostituito al termine di ciascuna prova.

Materiale adsorbente	s-PS Adler amorfo	s-PS Adler attivato	s-PS Idemitsu amorfo	s-PS Idemitsu attivato	s-PS Linz amorfo	s-PS Linz attivato	Silice	Lana di vetro
Massa (g)	0,150	0,150	0,150	0,150	0,150	0,150	0,150	0,150
Altezza letto (cm)	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
Diametro col. (cm)	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8

Tabella.7 Caratteristiche del letto fisso e dimensioni della colonna.

3.3.2 Analisi dei campioni

I campioni si analizzano nelle modalità descritte nel paragrafo 3.1.6.

Si è condotta un'analisi al gascromatografo anche della massa di materiale inerte presente nelle colonne. In questo caso il materiale, recuperato da ciascuna delle due colonne, si inserisce all'interno di una *vial* di vetro nella quale successivamente si versano 10 mL di acqua bidistillata. Il campione descritto si analizza nelle stesse modalità dei precedenti. In questo modo, la quantità di inquinante che aveva bagnato il materiale viene estratta dal solvente di estrazione (acqua bidistillata). Conoscere questo dato può essere utile per evitare di sovrastimare la quantità di soluto persa per volatilizzazione.

Al fine di indagare l'incidenza sui dati dovuta all'utilizzo del collettore mantenuto in depressione, è stata condotta una tipologia di prova di adsorbimento con colonne in

plastica a pressione atmosferica. Lavorare in condizioni di pressione standard e a temperatura ambiente è preferibile per questioni di semplicità delle apparecchiature, quindi minori costi di impianto e di esercizio, in particolare se ci si proietta in una visione su scala industriale. Di seguito verranno riportati i paragrafi relativi alle caratteristiche peculiari di tali prove, per le parti mancanti si faccia riferimento a quanto già descritto per le prove su colonne in plastica.

3.4 Materiali adsorbenti e attivazione

I materiali adsorbenti adoperati per questa prova sono i polimeri prodotti da Adler e Linz, nella forma non attivata e attivata. Inoltre, la prova è stata eseguita sui due materiali inerti, silice e lana di vetro. Non è possibile condurre la prova di adsorbimento in colonna utilizzando il polimero Idemitsu in quanto nelle condizioni di esercizio tale materiale non consente alla soluzione di fluire attraverso di esso.

Materiale adsorbente	s-PS Adler amorfo	s-PS Adler attivato	s-PS Linz amorfo	s-PS Linz attivato	Silice	Lana di vetro
Massa (g)	0,150	0,150	0,150	0,150	0,150	0,150
Altezza del letto (cm)	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
Diametro colonna (cm)	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8

Tabella 8. Caratteristiche del letto fisso e dimensioni della colonna.

3.4.1 Eluizione della soluzione in colonna

La colonna in plastica, contenente il materiale adsorbente, si fissa ad un supporto verticale. La soluzione preparata così come descritto al paragrafo 3.2.3 si trasferisce all'interno di un becher e si pipetta in ciascuna colonna in volumi da 2,5 mL per 8 volte. La soluzione attraversa per gravità ciascuna colonna e fluisce all'interno di una provetta posta in corrispondenza dell'uscita della colonna. Al termine delle operazioni, la provetta si chiude con un tappo e si agita in maniera blanda. Dalla provetta si effettua il

prelievo di campione utile all'analisi. Il sistema è posto a temperatura ambiente e pressione atmosferica.

In questo caso non è possibile regolare la portata ad un valore scelto, si registra come dato il valore di portata di ogni singola colonna.



Figura 34. Apparato sperimentale.

3.4.2 Analisi dei campioni

I campioni di soluzione in uscita dalle colonne vengono analizzati come già descritto. Per le colonne contenenti il materiale inerte si analizza anche la massa solida (i risultati sono riportati ai paragrafi 4.2.8 e 4.2.9).

3.5 Prove di trasferimento in fase gassosa

Le prove di trasferimento in fase gassosa sono state eseguite al fine di valutare quanto il tempo di residenza della soluzione nel becher durante l'eluizione in colonna (per le prove di adsorbimento con colonne in plastica) potesse incidere sulla perdita di soluto a monte dell'ingresso in colonna. Tali prove di trasferimento in fase gassosa sono state

condotte per soluzioni di etilbenzene e 1,2-diclorobenzene a diverse concentrazioni, scelte tra quelle utilizzate per le prove di adsorbimento.

3.5.1 Procedura sperimentale

Si prepara una soluzione acquosa del componente scelto come al paragrafo 3.2.3, si dispongono sotto cappa tre *vial* di vetro, all'interno di ciascuna di esse si pipettano 10 mL di soluzione. La prima *vial* si tappa subito, la seconda e la terza si lasciano sotto cappa, a temperatura ambiente e pressione atmosferica, e si tappano rispettivamente dopo 15 e 30 minuti. Infine, i tre campioni si analizzano tramite analisi al gascromatografo, nelle stesse modalità esposte al paragrafo 3.1.6. In questo modo è possibile conoscere il valore di concentrazione iniziale della soluzione e quello che si registra in seguito all'esposizione all'aria dopo 15 e 30 minuti.

Capitolo 4: risultati e discussione

I risultati relativi all'attività sperimentale descritta nel capitolo 3 sono riportati nel seguente capitolo.

4.1 Verifica dell'attivazione del polimero

La tecnica analitica utilizzata per verificare l'avvenuta attivazione dei campioni di polimero, trattati come descritto al paragrafo 3.1.1, è la spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (FT-IR).

Lo spettro IR si presenta come un grafico in cui è presente una serie di bande più o meno intense. In ascissa viene riportato il numero d'onda delle radiazioni IR assorbite e in ordinata è riportata l'assorbanza ($A = \log(1/T)$, dove T è la trasmittanza).

Il campionamento del materiale da analizzare è stato effettuato scegliendo tre zone differenti della matrice, in maniera casuale. Il campione viene così considerato rappresentativo dell'intera massa di s-PS sottoposta alla procedura di attivazione.

Lo spettro è stato registrato tra 400 e 4000 cm^{-1} (figura 35), ponendo particolare attenzione al *range* compreso tra 400 e 1800 cm^{-1} , figura 36.

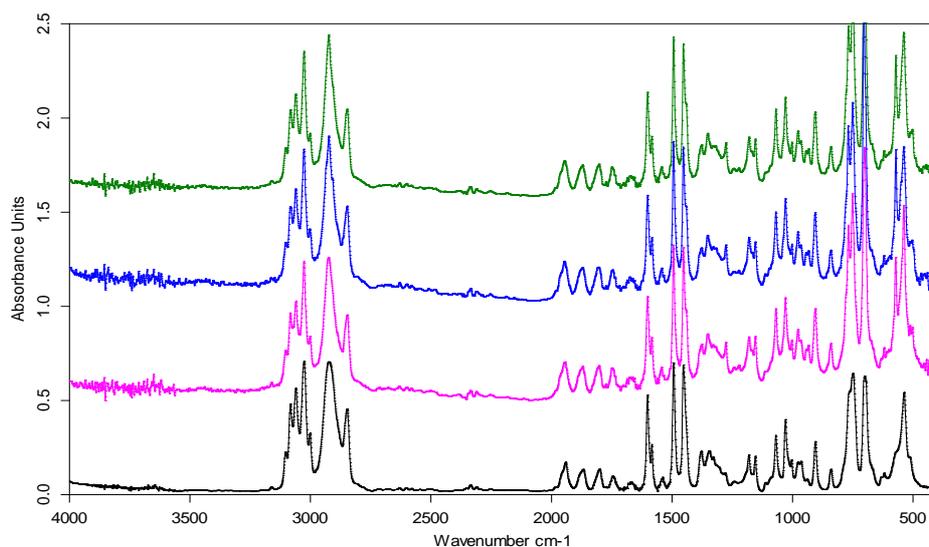


Figura 35. Analisi FT-IR nel range 400-4000 cm^{-1} del fiocco di s-PS attivato considerando tre diverse zone (curve magenta, blu e verde). Per confronto è riportata l'analisi FT-IR di un fiocco di s-PS nativo amorfo (curva nera).

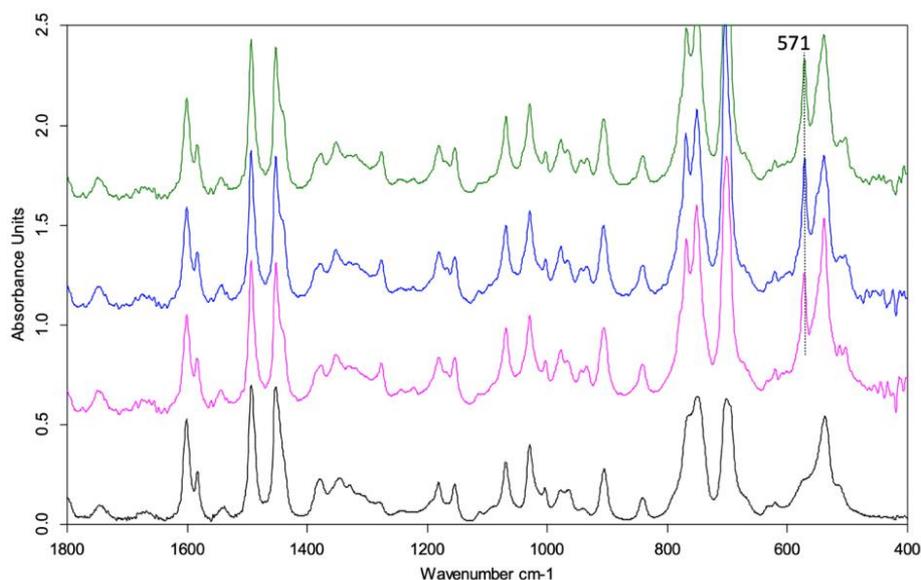


Figura 36. Analisi FT-IR dei campioni precedentemente descritti con particolare riferimento al range 400-1800 cm^{-1} .

In figura 36 si può notare la presenza del picco a 571 cm^{-1} per gli spettri FT-IR relativi al fiocco di s-PS attivato (curve magenta, blu e verde). Tale picco non è presente nel fiocco di s-PS nativo amorfo (curva nera).

L'attivazione è un passaggio fondamentale in quanto conferisce al materiale fibroso la struttura cristallina cava, avente le caratteristiche di porosità tipiche dei materiali adsorbenti. La possibilità di poter attivare il s-PS con solventi, mediante una procedura

semplice rappresenta un vantaggio e giustifica l'interesse verso la possibile applicabilità di questo materiale. Inoltre, anche la rigenerazione viene operata attraverso il trattamento delle fibre con solvente configurandosi come un processo agevole e facilmente verificabile mediante analisi IR o raggi X.

Verificando la presenza nello spettro del picco a 571 cm^{-1} , derivante dalle catene polimeriche in conformazione elicoidale che è tipica della fase cristallina δ , per il materiale analizzato è possibile ritenere che tutta la matrice risulti attivata. L'effetto dell'attivazione ed eventuali disomogeneità ad essa dovute è una variabile da tenere in considerazione al momento della valutazione delle prestazioni del polimero.

4.2 Analisi dei campioni

I campioni ottenuti durante l'esecuzione delle prove di adsorbimento si analizzano tramite analisi al gascromatografo mediante la tecnica di campionamento in spazio di testa. Nelle condizioni di analisi gascromatografica, così come descritte al paragrafo 3.1.6, il picco di ritenzione dell'etilbenzene compare ad un tempo pari a 11.0 minuti. Il tempo di ritenzione per l'1,2-diclorobenzene risulta invece essere di 14.6 minuti.

Nei paragrafi 4.2.1 e 4.2.2 si riportano i risultati relativi alle prove di adsorbimento eseguite nella modalità descritta al paragrafo 3.1.5 (prove eseguite mediante l'utilizzo di colonne in vetro). I risultati vengono espressi come valori di concentrazione in ingresso alla colonna e in uscita per campionamenti effettuati dopo 30 minuti e dopo 1h dall'avviamento dell'eluizione della soluzione in colonna. Le prove sono state eseguite caricando in colonna 15 g di polimero e per concentrazioni crescenti del contaminante presente nelle soluzioni sottoposte al trattamento. Le prestazioni dei fiocchi di fibre del s-PS sindiotattico vengono confrontate con quelle del carbone attivo che si configura come il materiale adsorbente convenzionale per questo tipo di trattamento.

4.2.1 Etilbenzene

M_{ads} (g)		15,0	
Pressione (atm)		1	
Materiale adsorbente	s-PS Adler attivato	s-PS Idemitsu attivato	Carbone attivo granulare
Portata (mL/min.)	5,50	10,0	5,00
C_{in} 30 min ($\mu\text{g/L}$)	24,2	30,8	28,7
C_{out} 30 min ($\mu\text{g/L}$)	(*) <1	<1	<1
C_{in} 1h ($\mu\text{g/L}$)	27,0	32,8	32,1
C_{out} 1h ($\mu\text{g/L}$)	<1	<1	<1

Tabella 9. Prova di adsorbimento in colonna di vetro, concentrazione 30 $\mu\text{g/L}$.

dove:

M_{ads} = massa di materiale adsorbente presente in colonna

C_{in} = concentrazione della soluzione in ingresso alla colonna

C_{out} = concentrazione della soluzione in uscita dalla colonna

(*) Il valore di 1 $\mu\text{g/L}$ rappresenta il limite di rivelabilità dello strumento.

I dati in tabella 9 mostrano un punto di criticità che si riscontra quando si lavora con soluzioni a concentrazioni molto basse e con composti volatili, non è facile riuscire a preparare soluzioni all'esatta concentrazione fissata. Inoltre, bisogna tenere conto della variabile dovuta al campionamento della soluzione e dell'errore dell'analisi. I prelievi in ingresso alla colonna a diversi intervalli di tempo in seguito all'eluizione vengono eseguiti al fine di valutare l'eventuale perdita del contaminante per trasferimento in fase gassosa. È possibile notare che durante l'esecuzione di queste prove non si verifica un decremento significativo di concentrazione in ingresso alla colonna, pertanto si può considerare che l'inquinante attraversi realmente il letto fisso e che la sua rimozione sia attribuibile all'efficienza del materiale adsorbente. Questo stesso andamento si verifica per ciascuna concentrazione scelta, come è possibile notare analizzando le tabelle 10-14 dove i dati di concentrazione, seppur crescenti, presentano intervalli di variazione simili a quelli riportati in tabella 9.

M_{ads} (g)		15,0	
Pressione (atm)		1	
Materiale adsorbente	s-PS Adler attivato	s-PS Idemitsu attivato	Carbone attivo granulare
Portata (mL/min.)	5,00	5,50	5,00
C_{in} 30 min (µg/L)	60,8	83,5	72,6
C_{out} 30 min (µg/L)	<1	<1	<1
C_{in} 1h (µg/L)	68,3	62,4	77,1
C_{out} 1h (µg/L)	<1	<1	<1

Tabella 10. Prova di adsorbimento in colonna di vetro, concentrazione 70 µg/L.

M_{ads} (g)		15,0	
Pressione (atm)		1	
Materiale adsorbente	s-PS Adler attivato	s-PS Idemitsu attivato	Carbone attivo granulare
Portata (mL/min.)	5,50	6,00	5,00
C_{in} 30 min (µg/L)	255,8	212,2	197,4
C_{out} 30 min (µg/L)	<1	<1	<1
C_{in} 1h (µg/L)	217,8	208,2	175,0
C_{out} 1h (µg/L)	<1	<1	<1

Tabella 11. Prova di adsorbimento in colonna di vetro, concentrazione 200 µg/L.

M_{ads} (g)		15,0	
Pressione (atm)		1	
Materiale adsorbente	s-PS Adler attivato	s-PS Idemitsu attivato	Carbone attivo granulare
Portata (mL/min.)	5,50	5,00	5,00
C_{in} 30 min ($\mu\text{g/L}$)	401,6	377,8	444,3
C_{out} 30 min ($\mu\text{g/L}$)	<1	<1	<1
C_{in} 1h ($\mu\text{g/L}$)	387,1	427,4	432,4
C_{out} 1h ($\mu\text{g/L}$)	<1	<1	<1

Tabella 12. Prova di adsorbimento in colonna di vetro, concentrazione 400 $\mu\text{g/L}$.

M_{ads} (g)		15,0	
Pressione (atm)		1	
Materiale adsorbente	s-PS Adler attivato	s-PS Idemitsu attivato	Carbone attivo granulare
Portata (mL/min.)	5,00	5,00	4,50
C_{in} 30 min ($\mu\text{g/L}$)	676,0	501,0	828,0
C_{out} 30 min ($\mu\text{g/L}$)	<1	<1	<1
C_{in} 1h ($\mu\text{g/L}$)	612,0	554,0	793,0
C_{out} 1h ($\mu\text{g/L}$)	<1	<1	<1

Tabella 13. Prova di adsorbimento in colonna di vetro, concentrazione 600 $\mu\text{g/L}$.

M _{ads} (g)		15,0	
Pressione (atm)		1	
Materiale adsorbente	s-PS Adler attivato	s-PS Idemitsu attivato	Carbone attivo granulare
Portata (mL/min.)	5,00	5,50	4,5
C_{in} 30 min (µg/L)	1914	1591	1856
C_{out} 30 min (µg/L)	<1	<1	<1
C_{in} 1h (µg/L)	1814	1544	1687
C_{out} 1h (µg/L)	<1	<1	<1

Tabella 14. Prova di adsorbimento in colonna di vetro, concentrazione 1800 µg/L.

Ponendo l'attenzione sul dato di concentrazione in uscita dalla colonna per i due intervalli di tempo considerati, è chiaro che sebbene le concentrazioni siano crescenti (da 30 a 1800 µg/L) il contaminante risulta sempre completamente adsorbito dai tre materiali presenti in colonna. La sua concentrazione in seguito all'eluizione si riduce ad un valore inferiore rispetto al limite di rivelabilità dello strumento. È interessante notare che non si registra alcuna differenza del dato di concentrazione in uscita dalla colonna per tempi diversi, sia considerati come intervalli di tempo di 30 minuti, valori riportati esplicitamente nelle tabelle, sia considerando che ciascuna prova sia stata eseguita facendo eluire la soluzione sul materiale adsorbente adoperato nella prova precedente.

Nel tempo dovrebbe verificarsi un progressivo esaurimento del materiale, per diverse quote del letto. Tenendo presente che il flusso della colonna è discendente, lo strato di adsorbente in ingresso è quello che si esaurisce prima, segue una seconda zona che è quella attiva ai fini dell'adsorbimento definita MTZ (*mass transfer zone*) ed infine c'è una terza zona in cui il materiale non risulta ancora utilizzato. Man mano che l'esercizio prosegue, la MTZ trasla lungo l'altezza del letto, mentre lo spessore della prima zona aumenta quello della terza si riduce progressivamente, fino ad annullarsi [1]. In questa situazione, la concentrazione di soluto nell'effluente comincia ad aumentare, fino a raggiungere il valore massimo ammissibile e la conseguente perforazione del letto (*breakthrough*). Raggiunto il *breakpoint* è necessario provvedere alla rigenerazione del materiale. È ragionevole pensare che per assistere ad un inizio di un fenomeno di saturazione

in queste condizioni occorrerebbe trattare volumi di soluzione maggiori rispetto a quelli adoperati in laboratorio.

4.2.2 1,2-Diclorobenzene

Le stesse considerazioni fatte nel caso dell'etilbenzene possono essere ripetute per l'1,2-diclorobenzene in seguito alla lettura dei dati riportati nelle tabelle 15 e 16. In fase di sperimentazione si è pensato di mettersi direttamente nelle condizioni di concentrazione più alta per vedere se il contaminante risultasse ancora completamente adsorbito.

M_{ads} (g)		15,0	
Pressione (atm)		1	
Materiale adsorbente	s-PS Adler attivato	s-PS Idemitsu attivato	Carbone attivo granulare
Portata (mL/min.)	5,50	5,00	5,00
C_{in} 30 min ($\mu\text{g/L}$)	572,0	525,0	596,0
C_{out} 30 min ($\mu\text{g/L}$)	<1	<1	<1
C_{in} 1h ($\mu\text{g/L}$)	561,0	552,0	511,0
C_{out} 1h ($\mu\text{g/L}$)	<1	<1	<1

Tabella 15. Prova di adsorbimento in colonna di vetro, concentrazione 600 $\mu\text{g/L}$.

M_{ads} (g)		15,0	
Pressione (atm)		1	
Materiale adsorbente	s-PS Adler attivato	s-PS Idemitsu attivato	Carbone attivo granulare
Portata (mL/min.)	5,00	5,00	5,00
C_{in} 30 min ($\mu\text{g/L}$)	2420	2510	2163
C_{out} 30min ($\mu\text{g/L}$)	<1	<1	<1
C_{in} 1h ($\mu\text{g/L}$)	2091	2535	2003
C_{out} 1h ($\mu\text{g/L}$)	<1	<1	<1

Tabella 16. Prova di adsorbimento in colonna di vetro, concentrazione 2500 $\mu\text{g/L}$.

Anche in seguito all'eluizione in colonna della soluzione recante contaminazione da 1,2-diclorobenzene i materiali si configurano completamente efficienti nella rimozione. Questo non consente di poter fare delle valutazioni in merito ad una possibile interazione adsorbente – adsorbato favorita in base a caratteristiche differenti dei contaminanti, quali le dimensioni della molecola e la polarità.

Sicuramente queste prove mettono in luce l'efficienza del s-PS rispetto all'adsorbimento, paragonabile a quella del carbone attivo. La quantità di polimero utilizzata è comunque eccessiva e per giungere a conclusioni sarebbe necessario prolungare l'eluizione per tempi molto più lunghi.

4.2.3 Determinazione dell' EBCT (*empty bed contact time*)

L'*empty bed contact time* viene utilizzato per definire il tempo di contatto tra una corrente liquida e un letto di materiale adsorbente come il carbone attivo granulare (GAC) ed è legato alla cinetica di rimozione. Tipicamente lo spazio vuoto all'interno di una colonna contenente GAC è del 45%, pertanto l'EBCT è circa il doppio rispetto al tempo di contatto reale tra il fluido trattato e le particelle di GAC. Per un determinato carbone attivo, trattato con una soluzione di concentrazione fissata da trattare e noto il *break-through* esiste un valore di EBCT oltre il quale non si evidenzia alcun miglioramento nel processo [33]. L'EBCT viene calcolato come il rapporto tra il volume del letto e la portata volumetrica e generalmente per matrici acquose contenenti composti organici volatili trattate con carbone attivo è pari a 7 minuti [34].

Nel caso specifico le colonne avevano tutte uguale diametro ma differente altezza del letto, dovuta alla differente morfologia dei 3 materiali, dunque l'EBCT era differente in ciascuna colonna.

Materiale adsorbente	s-PS Adler attivato	s-PS Idemitsu attivato	Carbone attivo vegetale granulare
Massa (g)	15	15	15
Altezza del letto (cm)	13	10	3
Diametro col. (cm)	3	3	3
Portata (mL/min.)	5	5	5
EBCT (min.)	18	14	4

Tabella 17. Parametri di progetto.

Nelle condizioni operative descritte non è possibile giungere a risultati definitivi, si può ritenere però che anche se per un EBCT più lungo, il materiale polimerico mostra la stessa efficienza di rimozione del carbone attivo. Si tratta comunque di tempi confrontabili. Se questa evidenza dovesse essere verificata, delle prestazioni inferiori potrebbero comunque essere bilanciate da costi di gestione per il polimero inferiori rispetto a quelli per il carbone attivo.

4.2.4 Analisi dei campioni della seconda fase sperimentale

I risultati discussi finora hanno indirizzato la ricerca verso una seconda fase sperimentale che ha previsto l'utilizzo di una quantità di s-PS pari a 0,150 g al fine di chiarire aspetti che non venivano evidenziati nelle precedenti prove.

Nei paragrafi 4.2.5 e 4.2.6 si riportano i risultati relativi alle prove di adsorbimento eseguite nella modalità descritta ai capitoli 3.2 e 3.3 (prove condotte in condizioni di basso vuoto). I dati vengono espressi come valori di concentrazione in ingresso alla colonna e di abbattimento (%) che rappresenta l'efficienza del materiale adsorbente. Il valore di abbattimento (%) è stato calcolato mediante l'equazione (3), apportando una opportuna correzione per tenere conto della perdita di inquinante dovuta a fenomeni diversi dall'adsorbimento. Il fattore di correzione (riduzione del 30%) è stato stabilito

considerando il decremento di concentrazione registrato per le prove in cui l'eluizione della soluzione è avvenuta lungo il letto fisso di materiale inerte.

$$\text{Abbattimento (\%)} = \frac{C_{in} - C_{out}}{C_{in}} * 100 \quad (3)$$

4.2.5 Etilbenzene

M _{ads} (g)		0,150					
Pressione (inHg)		-5 (-0,167 atm)					
Portata (mL/min.)		2,5					
Materiale adsorbente		s-PS Linz non att.	s-PS Linz att.	s-PS Adler non att.	s-PS Adler att.	s-PS Idemitsu non att.	s-PS Idemitsu att.
		Abbattimento (%)		Abbattimento (%)		Abbattimento (%)	
1	C _{in} (mg/L) 148,7	50	54	49	49	57	67
	M _{in} (mg) 2,97	Δ = 4		Δ = 0		Δ = 10	
2	C _{in} (mg/L) 78,0	51	54	49	54	61	63
	M _{in} (mg) 1,56	Δ = 3		Δ = 5		Δ = 2	
3	C _{in} (mg/L) 59,3	46	57	52	61	69	70
	M _{in} (mg) 1,19	Δ = 11		Δ = 9		Δ = 1	
4	C _{in} (mg/L) 15,0	40	48	28	47	54	64
	M _{in} (mg) 0,300	Δ = 8		Δ = 19		Δ = 10	
5	C _{in} (mg/L) 1,60	39	55	49	53	64	69
	M _{in} (mg) 0,032	Δ = 16		Δ = 4		Δ = 5	
6	C _{in} (mg/L) 0,038	31	44	38	44	49	70
	M _{in} (mg) 0,0008	Δ = 13		Δ = 6		Δ = 21	

Tabella 18. Prove di adsorbimento con collettore per vuoto per sei concentrazioni diverse di etilbenzene.

dove:

Δ = abbattimento (%) s-PS attivato – abbattimento (%) s-PS non attivato.

Come si può osservare dalla tabella 18, queste prove sono state condotte utilizzando come materiale adsorbente non solo il s-PS nella forma attivata ma anche nella forma amorfa. Il confronto con il carbone attivo non è stato effettuato in quanto questa fase della ricerca era incentrata soltanto sulla valutazione delle prestazioni del polimero.

Questo studio è stato infatti condotto allo scopo di valutare l'effetto migliorativo della procedura di attivazione, dovuto alla presenza nella struttura cristallina del s-PS di cavità idonee all'adsorbimento. Come si evince dai dati di differenza di abbattimento (%) tra le due forme del s-PS, sicuramente la forma attivata mostra un'efficienza di rimozione migliore rispetto alla forma amorfa confermando la validità della procedura di attivazione ma sorprende riscontrare delle differenze non molto rilevanti, seppur riproducibili. Questo potrebbe essere sicuramente dovuto alla variabilità della procedura di attivazione ma potrebbe esserci qualche effetto di base come, per ipotesi, la morfologia fibrosa del materiale. Questo aspetto è da tenere in considerazione per non indurre in una scorretta interpretazione dei dati. Il tempo di contatto, calcolato come EBCT, in queste prove è inferiore a 10 s, un valore molto ridotto che sicuramente non consente di poter fare paragoni con prove diverse ma che comunque restituisce l'informazione riguardante i dati di abbattimento (%) mostrati da ciascun polimero in queste condizioni.

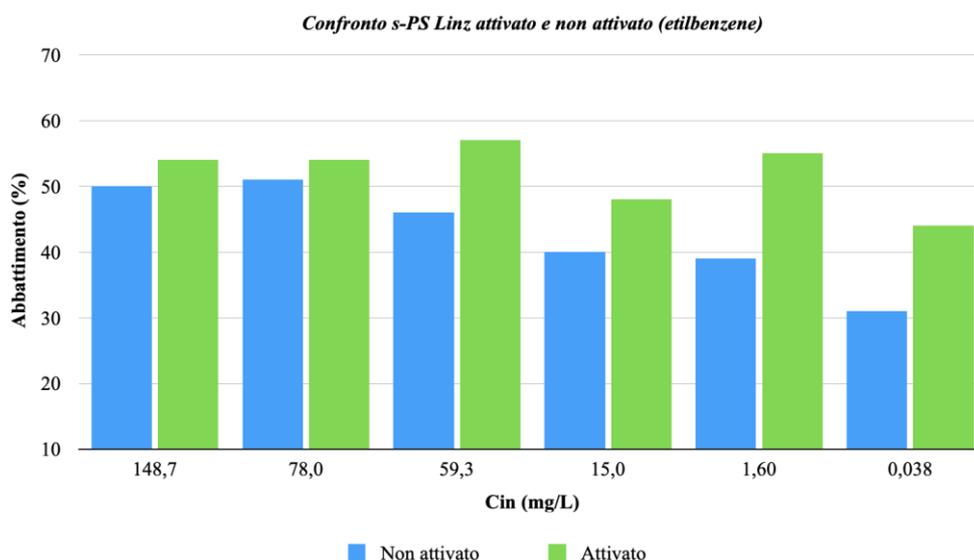


Figura 37. Abbattimento (%) s-PS Linz attivato e non attivato, prove con collettore per vuoto.

Il grafico in figura 37 mostra che i dati abbattimento per la fibra Linz (avente diametro di 25 μm) sono circa del 50% ed è chiara la differenza di prestazione tra le due forme del polimero. I dati di abbattimento sono piuttosto omogenei, nonostante le concentrazioni varino in un ampio *range*.

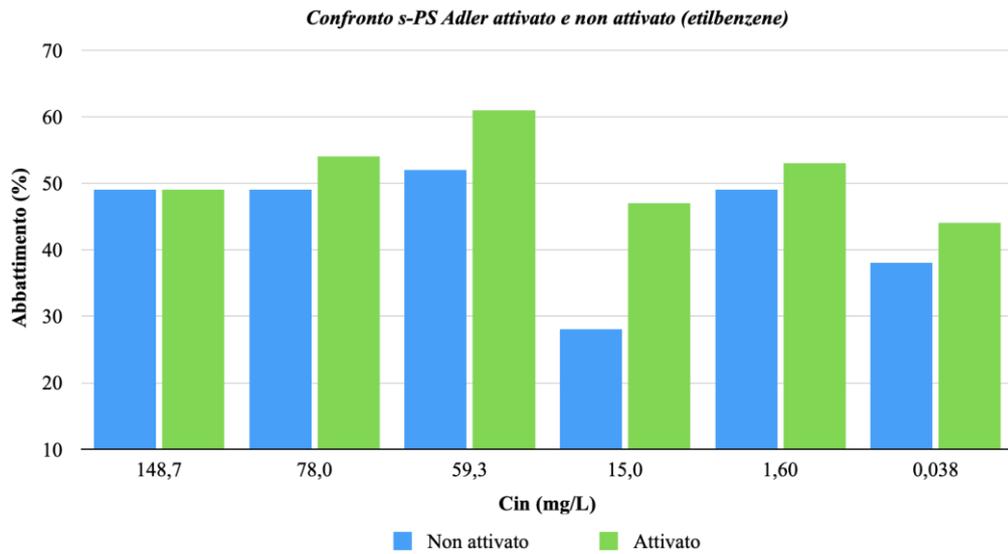


Figura 38. Abbattimento (%) s-PS Adler attivato e non attivato, prove con collettore per vuoto.

Il grafico in figura 38 mostra che i dati abbattimento per la fibra Adler (avente diametro di 20 μm) sono circa del 50% ed è chiara la differenza di prestazione tra le due forme del polimero. I dati di abbattimento sono piuttosto omogenei, nonostante le concentrazioni varino in un ampio *range*. Il s-PS Adler e Linz mostrano una risposta piuttosto simile nei confronti del contaminante.

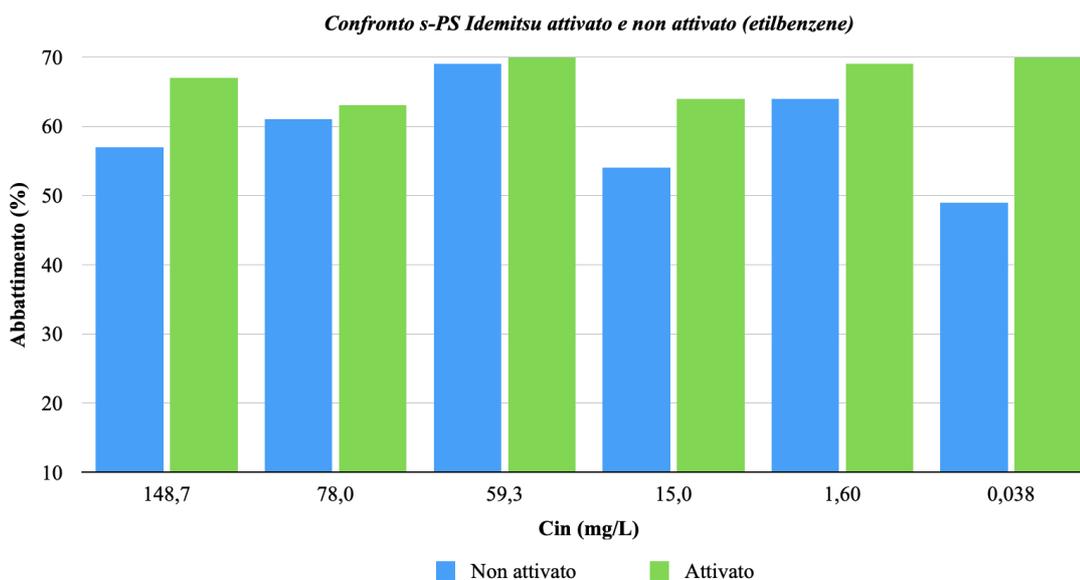


Figura 39. Abbattimento (%) s-PS Idemitsu attivato e non attivato, prove con collettore per vuoto.

Il grafico in figura 39 mostra i dati di abbattimento per la fibra Idemitsu (avente diametro di 3 μm) che per la forma attivata raggiungono valori del 70%. È chiara la differenza di prestazione tra le due forme del polimero. Anche in questo caso i dati di abbattimento sono piuttosto omogenei, nonostante le concentrazioni varino in un ampio *range*. Il s-PS Idemitsu è in grado rimuovere il contaminante in maniera più efficiente rispetto agli altri due, questo può essere dovuto al maggiore sviluppo superficiale della fibra avente diametro inferiore.

4.2.6 1,2-Diclorobenzene

M _{ads} (g)		0,150					
Pressione (inHg)		-5 (-0,167 atm)					
Portata (mL/min.)		2,5					
Materiale adsorbente		s-PS Linz non att.	s-PS Linz att.	s-PS Adler non att.	s-PS Adler att.	s-PS Idemitsu non att.	s-PS Idemitsu att.
		Abbattimento (%)		Abbattimento (%)		Abbattimento (%)	
1	C _{in} (mg/L) 128,7	36	42	44	45	54	58
	M _{in} (mg) 2,57	Δ = 6		Δ = 1		Δ = 4	
2	C _{in} (mg/L) 84,0	34	39	34	37	51	53
	M _{in} (mg) 1,68	Δ = 5		Δ = 3		Δ = 2	
3	C _{in} (mg/L) 65,1	31	39	37	44	52	61
	M _{in} (mg) 1,30	Δ = 8		Δ = 7		Δ = 9	
4	C _{in} (mg/L) 16,4	30	37	28	42	49	57
	M _{in} (mg) 0,328	Δ = 7		Δ = 14		Δ = 8	
5	C _{in} (mg/L) 1,42	38	48	36	44	62	66
	M _{in} (mg) 0,028	Δ = 10		Δ = 8		Δ = 4	
6	C _{in} (mg/L) 0,386	27	42	37	51	45	55
	M _{in} (mg) 0,008	Δ = 15		Δ = 14		Δ = 10	

Tabella19. Prove di adsorbimento con collettore per vuoto per sei concentrazioni diverse di 1,2-diclorobenzene.

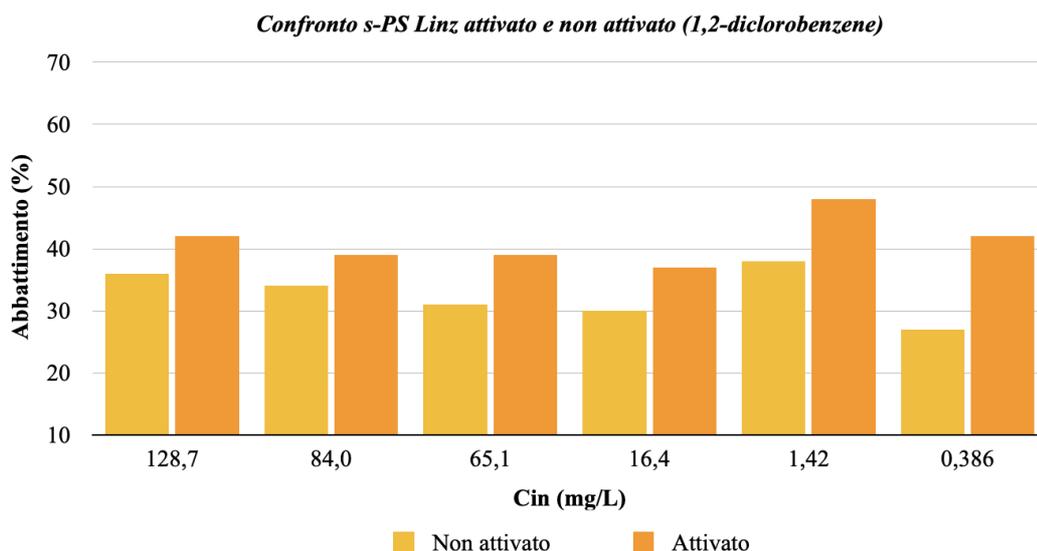


Figura 40. Abbattimento (%) s-PS Linz attivato e non attivato, prove con collettore per vuoto.

Il grafico in figura 40 mostra che i dati abbattimento per la fibra Linz sono circa del 40% ed è chiara la differenza di prestazione tra le due forme del polimero. I dati di abbattimento sono ancora una volta omogenei, nonostante le concentrazioni varino in un ampio *range*.

Anche per il s-PS Adler l'abbattimento percentuale è analogo, si conferma il comportamento simile per i due polimeri, per il polimero Idemitsu è invece circa del 60%. Questo conferma le migliori prestazioni della fibra da 3 μ m che, secondo i dati di letteratura [25], dovrebbe essere più efficientemente attivata dai solventi utilizzati.

In ogni caso non è possibile stabilire un andamento per i valori delle differenze di abbattimento (%) per le due forme del polimero che comunque non superano mai le venti unità.

I dati ottenuti, per entrambi i componenti, non possono essere ritenuti definitivi, considerate anche le particolari condizioni sperimentali ma possono orientare lo studio verso l'approfondimento di particolari aspetti.

Considerando che il fenomeno di adsorbimento è fortemente dipendente dalle caratteristiche chimico - fisiche dell'adsorbente e dell'adsorbato e facendo un confronto tra i dati di abbattimento percentuale per l'etilbenzene e l'1,2-diclorobenzene si può osservare che l'etilbenzene sia adsorbito in percentuale maggiore (10 – 15%) rispetto all'1,2 – diclorobenzene, aspetto più evidente a concentrazioni più alte

In letteratura [35] è riportato che la fase nanoporosa δ del s-PS è estremamente efficiente nell'includere molecole apolari come *guest* delle proprie cavità cristalline, pertanto l'1,2-diclorobenzene potrebbe essere meno compatibile con il mezzo adsorbente. Il processo è influenzato da numerose variabili e bisogna capire come e quanto queste incidono sulle evidenze sperimentali prima di poter trarre delle conclusioni.

Si rammenta che i dati finora osservati sono relativi a prove eseguite in condizioni di basso vuoto, per esigenze dovute alle condizioni di eluizione della soluzione in colonna. Questo potrebbe indurre la parziale volatilizzazione dei soluti trattati, pertanto per le fibre di s-PS Linz e Adler che avendo diametro maggiore costituiscono una barriera meno fitta per il passaggio della soluzione, le prove sono state eseguite anche a pressione atmosferica. Il polimero Idemitsu non consente alla soluzione di fluire attraverso di esso in queste condizioni. In questo modo si è potuto stimare quanto incidesse il vuoto sui risultati ottenuti. Su scala industriale è sempre conveniente esercire il processo a pressione atmosferica al fine di ridurre i costi di esercizio.

4.2.7 Prove a pressione atmosferica

I risultati relativi alle prove condotte con una massa di polimero pari a 0,150 g, a pressione atmosferica vengono riportati nei paragrafi 4.2.8 e 4.2.9.

In questo particolare caso non è possibile regolare con precisione la portata volumetrica della soluzione da eluire in colonna ma viene registrato il dato che si osserva in uscita da ciascuna di esse, quindi i tempi di contatto sono variabili. I dati di portata registrati sono comunque dell'ordine dei 2 – 3 mL/min. Le prove sono state condotte a concentrazioni diverse rispetto alle prove con il vuoto, perché eseguite in momenti differenti ma i valori sono stati scelti nello stesso intervallo e sono confrontabili con i primi.

4.2.8 Etilbenzene

M _{ads} (g)		0,150			
Pressione (atm)		1			
Materiale adsorbente		s-PS Linz non att.	s-PS Linz att.	s-PS Adler non att.	s-PS Adler att.
		Abbattimento (%)		Abbattimento (%)	
1	C _{in} (mg/L) 109,0	34	44	32	39
	M _{in} (mg) 2,07	Δ = 10		Δ = 7	
2	C _{in} (mg/L) 51,0	34	35	31	36
	M _{in} (mg) 1,02	Δ = 1		Δ = 5	
3	C _{in} (mg/L) 9,80	31	43	32	47
	M _{in} (mg) 0,196	Δ = 12		Δ = 15	
4	C _{in} (mg/L) 1,40	31	43	37	44
	M _{in} (mg) 0,028	Δ = 12		Δ = 7	
5	C _{in} (mg/L) 0,035	28	41	30	41
	M _{in} (mg) 0,0007	Δ = 13		Δ = 11	

Tabella 20. Prove di adsorbimento in colonne di materiale plastico per 5 concentrazioni di etilbenzene.

Le differenze di abbattimento percentuale tra il polimero nella forma amorfa e attivata hanno valori simili a quelli visti nel caso delle prove condotte in condizioni di vuoto basso, per entrambi i componenti. I valori di abbattimento percentuale sono inferiori rispetto al caso della prova con il vuoto, con differenze che oscillano intorno al 10%. Queste differenze sembrano ridursi per la concentrazione più bassa, anche se si tratta di dati che potrebbero essere condizionati da altre variabili dovute alla procedura sperimentale.

4.2.9 1,2-Diclorobenzene

M_{ads} (g)		0,150			
Pressione (atm)		1			
Materiale adsorbente		s-PS Linz non att.	s-PS Linz att.	s-PS Adler non att.	s-PS Adler att.
		Abbattimento (%)		Abbattimento (%)	
1	C_{in} (mg/L) 93,5	23	25	17	30
	M_{in} (mg) 1,87	$\Delta = 2$		$\Delta = 13$	
2	C_{in} (mg/L) 66,4	23	28	25	28
	M_{in} (mg) 1,33	$\Delta = 5$		$\Delta = 3$	
3	C_{in} (mg/L) 12,0	23	27	26	33
	M_{in} (mg) 0,240	$\Delta = 4$		$\Delta = 7$	
4	C_{in} (mg/L) 1,07	26	41	42	49
	M_{in} (mg) 0,021	$\Delta = 15$		$\Delta = 7$	
5	C_{in} (mg/L) 0,240	29	41	34	45
	M_{in} (mg) 0,005	$\Delta = 12$		$\Delta = 11$	

Tabella 21. Prove di adsorbimento in colonne di materiale plastico per 5 concentrazioni di 1,2-diclorobenzene.

Osservando i dati riportati in tabella 21 rimane confermata anche in questo caso la maggiore affinità del polimero per l'etilbenzene piuttosto che per l'1,2 – diclorobenzene. In figura 41 è riportato un istogramma a barre che confronta le percentuali di abbattimento del polimero Linz per l'etilbenzene e l'1,2-diclorobenzene per la prova a pressione atmosferica.

Sull'asse delle ascisse sono riportate le esatte concentrazioni in ingresso alla colonna (C_{in}), in blu per l'etilbenzene e in arancio per l'1,2 – diclorobenzene. Le prove sono state condotte per 5 concentrazioni differenti, a valori confrontabili per ciascun componente. Le concentrazioni variano tra il limite di solubilità del componente in acqua e il limite di legge nelle acque sotterranee, per questo le concentrazioni a confronto non

sono esattamente le stesse, essendo il limite di legge nelle acque sotterranee per l'etilbenzene 50 µg/L [32] e per l'1,2 – diclorobenzene è 270 µg/L [32].

Le barre arancio chiaro e arancio scuro si riferiscono alle percentuali di abbattimento per l'1,2-diclorobenzene. Le barre blu e verdi si riferiscono all'etilbenzene. È evidente che queste ultime superano quelle le precedenti, ciò significa che l'etilbenzene viene adsorbito in percentuale maggiore dell'1,2-diclorobenzene. In particolare, la differenza risulta essere più marcata (10 – 15 %) per concentrazioni più elevate e quasi nulla per concentrazioni molto basse. Questo si verifica sia per il polimero nella forma attivata sia nella forma amorfa. L'unico caso in cui la percentuale di abbattimento per l'1,2-diclorobenzene supera quella dell'etilbenzene è per il polimero nella forma amorfa per la concentrazione più bassa ma di una sola unità. Il basso valore di differenza riscontrato a queste concentrazioni potrebbe giustificare l'inversione. Questo stesso andamento è riscontrabile anche per più prove, non senza eccezioni (ad esempio la differenza di percentuale di abbattimento per i due componenti per il polimero Idemitsu attivato alla concentrazione più bassa in condizioni di basso vuoto è pari a 15).

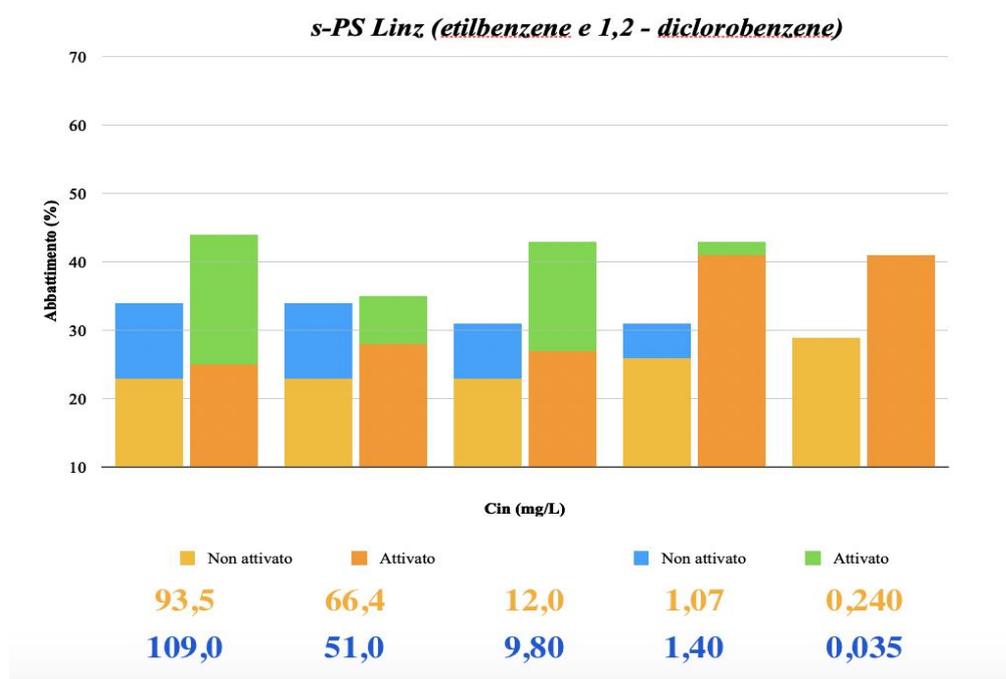


Figura 41. Percentuali abbattimento etilbenzene e 1,2-diclorobenzene, prove a pressione atmosferica.

Capitolo 5: conclusioni

Le prove di adsorbimento in letto fisso descritte in questo lavoro di tesi consentono di fare delle valutazioni riguardo l'applicabilità di fiocchi di fibre di polistirene sindiotattico come materiale adsorbente per la rimozione di composti organici volatili da matrici acquose.

La ricerca eseguita si può suddividere in due fasi, distinte innanzitutto da una specifica di progetto cioè la quantità di materiale adsorbente caricato in colonna. L'utilizzo di quantità di polimero piuttosto differenti, anche in termini di volume, ha reso necessario lo svolgimento delle prove con un diverso apparato sperimentale. Infatti, a partire da questo dato, sono state pianificate prove di laboratorio differenti che consentissero di lavorare con la massa di polimero fissata.

Le prove condotte nella prima fase hanno previsto l'utilizzo di una massa di materiale pari a 15 g, i risultati ottenuti (riportati nelle tabelle 9 - 16) hanno permesso di concludere che in queste condizioni sperimentali entrambi gli inquinanti alle concentrazioni trattate vengono rimossi completamente dal polistirene sindiotattico nella forma cristallina δ , in maniera confrontabile con il carbone attivo.

Tale modalità operativa non ha consentito di mettere in evidenza alcuna differenza riguardo le prestazioni del s-PS avente diametro della fibra pari a 3 μm (Idemitsu) e quello avente diametro pari a 20 μm (Adler).

I prelievi condotti in ingresso alla colonna dopo 30 minuti e dopo 1 h dall'inizio dell'eluizione consentono di poter affermare che per entrambi i contaminanti trattati la concentrazione in ingresso alla colonna non subisce un notevole decremento nel tempo. Pertanto, si può considerare che l'inquinante attraversa realmente il letto di materiale adsorbente e non risulta disperso per trasferimento in fase gassosa.

Tenendo presente che i fiocchi di fibre di polistirene sindiotattico contenuti all'interno delle colonne non sono mai stati sostituiti per effettuare prove successive, questi risultati hanno condotto a ritenere che la quantità adoperata sia in forte eccesso rispetto a quella effettivamente necessaria per giudicare l'efficienza del materiale alle portate e concentrazioni fissate. È ragionevole pensare che per notare l'inizio di un fenomeno di saturazione del materiale bisognerebbe trattare volumi di soluzione maggiori rispetto a quelli adoperati in laboratorio.

A partire da queste considerazioni la ricerca è stata focalizzata sull'utilizzo di una quantità di materiale adsorbente pari a 0,150 g ed il *setup* sperimentale è stato diversificato. In questa fase in ciascuna prova sono state introdotte anche colonne contenenti il polimero nella forma amorfa, non sottoposta alla procedura di attivazione che porta alla formazione della forma cristallina δ (descritta al paragrafo 3.1.1).

Operando in condizioni di basso vuoto (necessarie per favorire l'eluizione della soluzione in colonna), il s-PS Alder e Linz (fibra dal diametro di 25 μm) attivati hanno mostrato un abbattimento compreso tra il 45 % e il 55 % per il contaminante etilbenzene mentre il s-PS Idemitsu arriva al 70 %.

Nel caso dell'1,2-diclorobenzene la percentuale di abbattimento per i primi due polimeri è compresa tra il 35 % e il 50 %, per il s-PS Idemitsu è circa del 60 %.

Si può notare che la fibra Idemitsu avente diametro pari a 3 μm mostra sempre una migliore efficienza rispetto alle fibre aventi diametro maggiore, questa evidenza può essere giustificata in base al più elevato sviluppo superficiale della fibra meno spessa. Questi dati non devono essere considerati come indice delle prestazioni delle fibre in senso assoluto ma bisogna fare riferimento alle particolari condizioni di conduzione delle prove, così come descritte nel presente elaborato di tesi.

L'interazione tra l'adsorbente e l'adsorbato è un meccanismo molto specifico, condizionato da molteplici variabili, pertanto questi risultati non possono ancora dare indicazioni definitive ma possono essere considerati come un punto di partenza per indirizzare una sperimentazione futura.

Nel caso della corrispondente forma amorfa del polimero la percentuale di abbattimento risulta essere sempre inferiore rispetto a quello registrato per la forma cristallina, mettendo in evidenza che l'attivazione migliora le prestazioni del materiale anche se in maniera non particolarmente elevata. Il dato riguardante la differenza tra l'abbattimento mostrato dalle due forme del polimero può essere sicuramente oggetto di indagine futura, soprattutto volta a chiarire se un incremento non particolarmente marcato delle prestazioni in seguito all'attivazione non possa essere dovuto ad un effetto legato alla morfologia fibrosa del materiale.

È opportuno tenere presente che questi dati tengono conto anche della perdita di materiale dovuta al trasferimento in fase gassosa che si verifica durante l'esecuzione delle prove. Questo valore viene stimato facendo eluire la soluzione in colonne contenenti

soltanto materiale inerte e deve essere sottratto nei calcoli per la valutazione dell'efficienza dell'adsorbimento.

L'efficienza di adsorbimento dei diversi materiali non varia anche per variazioni significative della quantità di contaminante eluiti in colonna (da 2,97 mg a 0,0008 mg per etilbenzene e da 2,57 mg a 0,008 mg per 1,2-diclorobenzene). L'omogeneità di questi dati induce a ritenere che si sia ancora in presenza di una quantità eccessiva di polimero rispetto a quella dei contaminanti da rimuovere, un ulteriore sviluppo del progetto potrebbe prevedere di ridurre ulteriormente la quantità di s-PS da adoperare per chiarire questo aspetto.

La modalità di conduzione della prova in condizioni di basso vuoto per favorire l'eluzione della soluzione in colonna ha posto il problema di verificare se queste condizioni di esercizio potessero indurre in una sovrastima delle prestazioni del polimero rispetto all'adsorbimento causata da una parziale volatilizzazione dei composti volatili. A tale scopo sono state condotte delle prove a pressione atmosferica soltanto sui polimeri che consentivano il passaggio della soluzione in colonna anche in queste condizioni (Linz e Adler).

Queste ultime prove eseguite a pressione atmosferica hanno evidenziato un abbattimento percentuale per la rimozione dell'etilbenzene compreso tra il 35 % ed il 45 % per il s-PS Adler e Linz (45 - 55 % con il vuoto), percentuali comprese tra il 25 % ed il 45 % per l'1,2-diclorobenzene (35 - 50% con il vuoto).

Anche questi dati non rappresentano una risposta definitiva riguardo le prestazioni del polimero ma forniscono comunque le basi da cui poter partire per progettare ulteriori prove.

La differenza calcolata rispetto alle prestazioni della forma amorfa del polimero e quella cristallina presenta lo stesso andamento registrato per i dati ottenuti in condizioni di pressione atmosferica e di vuoto basso.

Le prove svolte nel corso della seconda fase della ricerca hanno evidenziato una risposta del polimero migliore (10 - 15 % in più) per l'etilbenzene rispetto all' 1,2-diclorobenzene, in particolare per le concentrazioni più alte. Questo può essere giustificato considerando la diversa polarità dei due composti. In letteratura [35] è riportato che la fase nanoporosa δ del s-PS è estremamente efficiente nell'includere molecole apolari

come *guest* delle proprie cavità cristalline, pertanto l'1,2-diclorobenzene potrebbe essere meno compatibile con il mezzo adsorbente.

Anche una accurata conoscenza della distribuzione dello spazio vuoto nella forma δ del s-PS, della forma e del volume delle cavità e dei canali oltre che dei loro cambiamenti in seguito all'inclusione del *guest* è un punto di partenza necessario per definire l'interazione *host – guest* e il fenomeno di separazione osservato [36].

Capitolo 6: riferimenti bibliografici

1. Bonomo L., 2014. Trattamenti delle acque reflue. 2° ed. Milano: Mc Graw Hill, cap. 16.
2. Bonomo L., 2014. Trattamenti delle acque reflue. 2° ed. Milano: Mc Graw Hill, cap. 3.
3. Bonomo L., 2014. Trattamenti delle acque reflue. 2° ed. Milano: Mc Graw Hill, cap. 5 – 6.
4. Passarini F., 2018. Materiale didattico del corso di Tecnologie e Certificazione Ambientale. Alma Mater Studiorum - Università di Bologna.
5. Bonomo L., 2014. Trattamenti delle acque reflue. 2° ed. Milano: Mc Graw Hill, cap. 8.
6. Fornasari G., 2018. Materiale didattico del corso di Chimica della Catalisi. Alma Mater Studiorum - Università di Bologna.
7. Perry R. H., Green D. W., 2008. Perry's Chemical Engineers' Handbook. 8° ed. USA: Mc Graw Hill, cap. 16.
8. Montagnaro F., 2011. Materiale didattico del corso di Processi e Impianti di Trattamento Reflui. Università degli Studi di Napoli Federico II.
9. Ahmadpour A., Do D. D., 1996. The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation. *Carbon*, 34, p. 471 – 479.
10. Kandiyoti R., Lazaridis J. I., Dyrvold, Ravindra C., 1984. Pyrolysis of a ZnCl₂ – impregnated coal in an inert atmosphere. *Fuel*, 63, p. 1583 – 1587.
11. Kadlec O., Varhanikova A., Zukal A., 1970. Structure of pores of active carbons prepared by water – vapour and zinc – dichloride activation. *Carbon*, 8, p. 321 – 331.
12. Perrich J. R., 1981. Activated carbon adsorption for wastewater treatment. Boca Raton, FL: CRC Press.
13. Caretti D., 2018. Materiale didattico del corso di Tecnologia dei Polimeri. Alma Mater Studiorum – Università di Bologna.
14. Castellani L., Longo A., Pasquali F., 2006. Polimeri stirenici termoplastici in “Enciclopedia degli idrocarburi”. Istituto della Enciclopedia Italiana – Treccani. Vol. II., p. 837 – 861.

15. Guerra G., Daniel C., Rizzo P., Tarallo O., 2012. Advanced Materials Based on Polymer Cocrystalline Forms. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 50, 305 – 322.
16. Rizzo P., D' Aniello C., De Girolamo Del Mauro A., Guerra G., 2007. Thermal Transitions of ϵ Crystalline Phases of Syndiotactic Polystyrene. *Macromolecules*, 40, 9470 – 9474.
17. De Rosa C., Guerra G., Petraccone V., Pirozzi B., 1997. Crystal Structure of the Emptied Clathrate Form (δ_e Form) of Syndiotactic Polystyrene. *Macromolecules*, 30, 4147 – 4152.
18. De Rosa C., Rizzo P., Ruiz de Ballesteros O., Petraccone V., Guerra G., 1999. Crystal structure of the clathrate δ form of syndiotactic polystyrene containing 1,2 – dichloroethane. *Polymer*, 40, 2103 – 2110.
19. Tarallo O., Petraccone V., Albuñia A. R., Daniel C., Guerra G., 2010. Monoclinic and Triclinic δ - Clathrates of Syndiotactic Polystyrene. *Macromolecules*, 43, 8549 – 8558.
20. Petraccone V., Tarallo O., Venditto V., Guerra G., 2005. An Intercalate Molecular Complex of Syndiotactic Polystyrene. *Macromolecules*, 38, 6965 – 6971.
21. Tarallo O., Petraccone V., Daniel C., Guerra G., 2009. Dipolar guest orientation in polymer co-crystals and macroscopic films. *Crystallogr. Eng. Commun.*, 11, 2381 – 2390.
22. Galdi N., Albuñia A. R., Oliva L., Guerra G., 2006. Selective Molecular – Complex Phase Formation of Syndiotactic Polystyrene with a Styrene Dimer. *Macromolecules*, 39, 9171 – 9176.
23. Petraccone V., Ruiz de Ballesteros O., Tarallo O., Rizzo P., Guerra G., 2008. Nanoporous Polymer Crystals with Cavities and Channels. *Chem. Mater.*, 20, 3663 – 3668.
24. Daniel C., Giudice S., Guerra G., 2009. Syndiotactic Polystyrene Aerogels with β , γ , and ϵ Crystalline Phases. *Chem. Mater.*, 21, 1028 – 1034.
25. Daniel C., Antico P., Yamaguchi H., Kogure M., Guerra G., 2016. Microporous – crystalline microfibers by eco – friendly guests: An efficient tool for sorption of volatile organic pollutants. *Microporous and Mesoporous Materials*, 232, 205 – 210.

26. Bonomo L., 2014. Trattamenti delle acque reflue. 2° ed. Milano: Mc Graw Hill, cap. 1.
27. Pubchem.ncbi.nlm.nih.gov (Internet). National center for biotechnology information, U. S. National library of Medicine (consultato il 9 Marzo 2021). Disponibile all'indirizzo: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/7500>.
28. Le schede originali in inglese sono state preparate da un gruppo internazionale di esperti per conto di ILO (International Labour Organization) e WHO (World Health Organization), con il contributo finanziario dell'Unione Europea. La versione in italiano è a cura dell'Arpa ER, 2018 (consultato il 9 Marzo 2021). Disponibile all'indirizzo: https://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_card_id=0268&p_version=2&p_lang=it.
29. American Conference of Governmental Industrial Hygienists TLVs and BEIs. Threshold Limit Values for Chemical Substances and Physical Agents and Biological Exposure Indices, Cincinnati OH, 2016, p. 30).
30. Pubchem.ncbi.nlm.nih.gov (Internet). National center for biotechnology information, U. S. National library of Medicine (consultato il 9 Marzo 2021). Disponibile all'indirizzo: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/7239>.
31. Le schede originali in inglese sono state preparate da un gruppo internazionale di esperti per conto di ILO (International Labour Organization) e WHO (World Health Organization), con il contributo finanziario dell'Unione Europea. La versione in italiano è a cura dell'Arpa ER, 2018 (consultato il 9 Marzo 2021). Disponibile all'indirizzo: https://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_lang=it&p_card_id=1066&p_version=2.
32. Decreto legislativo 3 aprile 2006, n.152 "Norme in materia ambientale".
33. Reed B. E., Jamil M., Thomas B., 1996. Effect of pH, empty bed contact time and hydraulic loading rate on lead removal by granular activated carbon columns. Water Environment Research, 68, 877 – 882.
34. urbansaqua.com (internet) Consultato il 2 Maggio 2021. Disponibile all'indirizzo: https://www.urbansaqua.com/wp-content/uploads/2018/04/Mike-o-Pedia_Carbon_EBCT.pdf.
35. Daniel C., Galdi N., Montefusco T., Guerra G., 2007. Syndiotactic Polystyrene Clathrates with Polar Guest Molecules. Chem. Mater, 19, 3302 – 3308.

36. Milano G., Venditto V., Guerra G., 2001. Shape and Volume of Cavities in Thermoplastic Molecular Sieves Based on Syndiotactic Polystyrene. *Chem. Mater.*, 13, 1506 – 1511.