

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI  
FEDERICO II



Scuola Politecnica e delle Scienze di Base

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

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CIVILE, EDILE E AMBIENTALE

TESI DI LAUREA

ADSORBIMENTO DI CLOROFORMIO E 1,1-DICLOROETILENE  
SU CARBONI ATTIVI GRANULARI

RELATORE

CH.MO PROF. AMEDEO LANCIA

CANDIDATA

MENNELLA FRANCESCA

M67/293

CORRELATORE

ING. ALESSANDRO ERTO

ANNO ACCADEMICO 2016/2017

## ABSTRACT

L'acqua rappresenta una risorsa fondamentale per l'esistenza della vita, un bene prezioso per l'umanità la cui qualità e disponibilità sono indissolubilmente legate ad un utilizzo nel rispetto dell'ambiente, ovvero secondo criteri ecologici. L'inquinamento dell'acqua può essere inteso come una qualsiasi alterazione della composizione o stato fisico dovuta completamente o parzialmente all'attività umana, con interventi diretti o indiretti, che ne modificano le naturali caratteristiche chimiche, fisiche, biologiche e microbiologiche e i regolari flussi di materia ed energia, in modo da costituire pericolo per l'ambiente e per tutte le comunità viventi, in particolare per l'uomo. L'alterazione delle proprietà naturali dell'acqua può avvenire o per introduzione di sostanze di per sé non tossiche ma con una velocità di immissione tale che i cicli biogeochimici non riescono del tutto a smaltirle: è questo il caso dei macroinquinanti quali nitrati, fosfati e molti composti organici; oppure immettendo sostanze tossiche per gli organismi viventi, ovvero microinquinanti di natura inorganica, tra cui metalli pesanti, o di natura organica, tra cui idrocarburi, pesticidi e numerosi altri prodotti di sintesi. La gran parte di quest'ultimi sono sostanze lentamente biodegradabili o non biodegradabili e che, per questo motivo, sono denotate con l'acronimo di POPs (Persistent Organic Pollutants). Ciò comporta che, non esistendo processi di degradazione naturale (fotolitica, chimica o biologica) che possano sostenere il ritmo con cui vengono immesse nell'ambiente, le loro concentrazioni nell'ambiente stesso aumentano e con loro anche la possibilità di un contatto con le specie viventi.

La tossicità dei microinquinanti organici è conclamata da evidenze sperimentali ed epidemiologiche ed è sicuramente acuita dai lunghi tempi di permanenza nell'ambiente che ne esaltano le capacità di diffusione e trasporto attraverso le diverse fasi ambientali. L'attenzione è stata focalizzata su alcuni composti organici volatili clorurati (VOCs), il triclorometano (noto anche come cloroformio) e l'1,1-dicloroetilene, scelti sulla base di un'analisi preliminare delle caratteristiche di tossicità, diffusione ed incidenza nelle acque. I composti organici volatili alifatici alogenati, ed in particolare quelli clorurati, sono considerati tra i peggiori a causa della loro tossicità, correlabile alla presenza di un legame con un alogeno che influisce sulla natura del composto, sulle sue caratteristiche chimico-fisiche e sulla

persistenza della molecola. La classe dei composti organici volatili (VOCs) comprende tutti quei composti che, nelle condizioni di pressione atmosferica, hanno una temperatura di ebollizione inferiore ad un valore di soglia, che può essere fissato pari a circa 200°C. Nell'ambito di questa categoria distinguiamo due principali classi di inquinanti di interesse per le acque, rappresentate dai composti *aromatici* e da quelli *alifatici*, caratterizzate da strutture molecolari profondamente diverse. Nel presente lavoro di tesi sono analizzati in dettaglio le caratteristiche dei due composti appartenenti alla famiglia dei composti alifatici clorurati cancerogeni quali cloroformio e 1,1-dicloroetilene. I Voc<sub>s</sub> alifatici clorurati rappresentano un sottogruppo dei composti organoalogenati nel quale uno o più atomi di cloro costituiscono l'elemento alogeno. Le indicazioni fornite dai dati tossicologici e la diffusione delle fonti di emissione, principalmente di origine antropica, obbligano ad intraprendere azioni concrete nei confronti della diffusione dei microinquinanti organici nelle acque. Nell'ambito dei sistemi di rimozione di microinquinanti organici dalle acque nasce, quindi, l'esigenza di individuare quella che è definita come 'Best Available Technology'(B.A.T.), cioè quella tecnologia che tra tutte quelle esistenti sia in grado di dare buone efficienze depurative, buona affidabilità e manutenibilità, totale compatibilità con altri processi e con l'ambiente, soprattutto alta versatilità, ma contemporaneamente costi accettabili e buona disponibilità tecnologica e commerciale. . Lo scopo della ricerca è lo studio termodinamico dei fenomeni di adsorbimento di alcuni microinquinanti organici dalle acque su carbone attivo commerciale.

Lo studio è stato incentrato sulla valutazione delle capacità di adsorbimento di tali composti in condizioni di equilibrio termodinamico al variare delle principali variabili di processo (i.e. temperatura e concentrazione). Nel corso del lavoro è stato affrontato sia lo studio dei sistemi monocomponente che il caso di adsorbimento contemporaneo delle due sostanze in esame in sistema multicomponente. Inoltre, per consentire un'adeguata interpretazione fenomenologica del processo, sono stati utilizzati alcuni modelli descrittivi, pervenendo alla definizione di un possibile meccanismo di azione del fenomeno, sia per i sistemi monocomponente che per i sistemi multicomponente. Nel corso della sperimentazione è stato utilizzato un carbone attivo granulare disponibile in commercio, il Filtrasorb 400 (F400) distribuito dalla Calgon Carbon. La procedura sperimentale seguita per la

realizzazione delle isoterme di adsorbimento, in linea con le indicazioni di letteratura, ha previsto la conduzione di prove in modalità batch. L'intera metodologia è stata affinata in maniera da fornire dati accurati, statisticamente significativi e quindi ripetibili. L'attività sperimentale è stata focalizzata su un'analisi di tipo termodinamico dei fenomeni di adsorbimento di cloroformio e 1,1-dicloroetilene, sia in sistemi monocomponente che multicomponenti. L'analisi è stata condotta mediante la realizzazione di isoterme di adsorbimento, ovvero di relazioni di equilibrio tra la concentrazione di equilibrio del composto (cloroformio e 1,1-dicloroetilene) in fase liquida,  $c$ , e la capacità di adsorbimento del carbone attivo,  $\omega$  (espressa, per comodità, in mg/g), nei confronti dello stesso composto. Il tutto è stato fatto prima su sistema monocomponente e successivamente, è stato possibile estendere il campo di indagine all'adsorbimento contemporaneo dei due composti allo studio, in sistemi multicomponenti. Tali prove sono state condotte con un rapporto variabile tra le concentrazioni iniziali dei due analiti (su base molare) in soluzione. I rapporti molari sperimentati sono stati (espressi come DCE:TCM):

- 3:1
- 2:1
- 1:1
- 1:2
- 1:3

La misura delle concentrazioni di cloroformio e 1,1-dicloroetilene in soluzione acquosa è stata effettuata mediante gascromatografo modello Agilent 6890N con rivelatore ECD (*Electron Capture Detector*) e corredato da un sistema di pre-concentrazione del campione del tipo *purge and trap*, per estendere l'indagine su ampio spettro di concentrazioni, anche sufficientemente basse in linea con i limiti normativi.

L'attività sperimentale si è svolta, sia per i sistemi monocomponente che per quelli multicomponente a diverse temperature (10, 20, 40 °C). Si è visto che l'andamento della capacità di adsorbimento è monotono con la temperatura; essa diminuisce nel passaggio da 10° a 40°C, in accordo con le indicazioni teoriche e di

letteratura secondo cui l'adsorbimento è un fenomeno esotermico, e quindi favorito alle basse temperature.

Per quanto riguarda i sistemi monocomponente, i risultati sperimentali hanno mostrato che il carbone Filtrasorb F400 ha una buona capacità di adsorbimento nei confronti dei composti in esame. Per entrambi i composti, è possibile ipotizzare un meccanismo di adsorbimento associato a forze di Van Der Waals, che regolano l'interazione dipolo-dipolo tra gli atomi di carbonio presenti nella molecola dei due composti e gli atomi di carbonio del carbone attivo (layer grafite). Alla luce di tali ipotesi, il carbone attivo F400 ha mostrato una capacità di adsorbimento maggiore nei confronti del 1,1-dicloroetilene rispetto al cloroformio presumibilmente per la diversa natura organica della molecola, caratterizzata dalla presenza di un doppio legame insaturo per il quale la formazione di dipoli è favorita e le relative forze di interazione sono potenzialmente maggiori, favorendone quindi l'adsorbimento.

I dati sperimentali riguardanti i sistemi monocomponente sono stati interpretati tramite i modelli più comunemente utilizzati nel caso di adsorbimento di composti organici volatili dalle acque, tra cui i modelli di Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich, Toth ed Henry. Tutti i modelli, salvo poche eccezioni, hanno mostrato una buona capacità descrittiva ma il modello che meglio sembra approssimare dati ottenuti per entrambi i composti è quello di Langmuir con un  $R^2 > 0,98$ .

Per quanto riguarda i sistemi multicomponente i risultati hanno mostrato che la capacità di adsorbimento di cloroformio diminuisce per un effetto legato alla competizione con l'1,1-dicloroetilene nei confronti degli stessi siti attivi. In particolare, l'effetto competitivo cresce al diminuire della concentrazione relativa di cloroformio in soluzione. Viceversa, la presenza del cloroformio non influenza la capacità adsorbente del carbone nei confronti dell'1,1-dicloroetilene la quale resta praticamente invariata in tutti i sistemi binari, indipendentemente dalla sua concentrazione relativa.

La descrizione del set di dati riguardanti l'adsorbimento multicomponente è stata tentata mediante i modelli di Langmuir e Freundlich, nella loro formulazione per sistemi multicomponente. Tuttavia, tali modelli si sono rivelati inadeguati per una corretta ed esaustiva descrizione del sistema binario, presumibilmente a causa del comportamento singolare tenuto dal sistema 1,1 dicloroetilene-cloroformio, per il quale l'effetto competitivo ricade integralmente su un unico composto (il cloroformio). Da un punto di vista applicativo, i dati e le previsioni modellistiche

mostrano che il processo di adsorbimento è una valida alternativa per il trattamento di reflui contenenti i microinquinanti organici volatili investigati, sia in sistemi monocomponente che multicomponente.