

## ***II - Adsorbimento di metalli pesanti***

### ***II.1. Aspetti termodinamici***

#### ***II.1.1 Generalità***

L'adsorbimento è il fenomeno fisico in virtù del quale si realizza un trasferimento di materia da una fase fluida ad una superficie solida a contatto con essa. La spinta termodinamica del fenomeno è, come sempre, da ricercarsi nella diminuzione di energia libera del processo. Il fenomeno è caratterizzato da una diminuzione di entropia della sostanza adsorbita, in quanto le molecole, prima libere di muoversi all'interno della fase fluida, in seguito all'adsorbimento possono, al più, muoversi sulla superficie del solido. Nell'ipotesi che la molecola adsorbita resti vincolata in una specifica posizione, la diminuzione di entropia è ancora più netta. Di conseguenza, la spontaneità è assicurata dal rilascio di energia associato al fenomeno; in altre parole, l'adsorbimento è un processo esotermico.

E' pratica diffusa distinguere tra adsorbimento fisico, che coinvolge forze intermolecolari relativamente deboli, e adsorbimento chimico, o chemiadsorbimento, che comporta, sostanzialmente, la formazione di un legame tra la molecola di sorbato e la superficie del sorbente, caratterizzato da un'energia simile a quella coinvolta nei veri legami chimici (Ruthven, 1984). Sebbene questa distinzione sia concettualmente utile, esistono molti casi intermedi di non semplice classificazione. Le caratteristiche peculiari delle due tipologie di fenomeno sono riassunte in tabella II.1.1.

<i>Adsorbimento fisico</i>	<i>Adsorbimento chimico</i>
Calore di adsorbimento basso (< 2-3 volte il calore latente di vaporizzazione) $\Delta H \approx -30$ kJ/mole	Calore di adsorbimento alto (> 2-3 volte il calore latente di vaporizzazione) $\Delta H \approx -100$ kJ/mol
Interazioni soluto-sorbente non specifiche	Interazioni soluto-sorbente altamente specifiche
Monolayer o multilayer	Solo monolayer
Non si ha dissociazione delle specie adsorbite	Può comportare dissociazione
Significativo solo alle basse temperature	Possibile in un ampio intervallo di temperature
Rapido, non attivato, reversibile	Attivato, può essere lento e irreversibile
Non si ha trasferimento di elettroni sebbene sia possibile la polarizzazione del sorbato	Trasferimento di elettroni per la formazione del legame sorbato-sorbente.

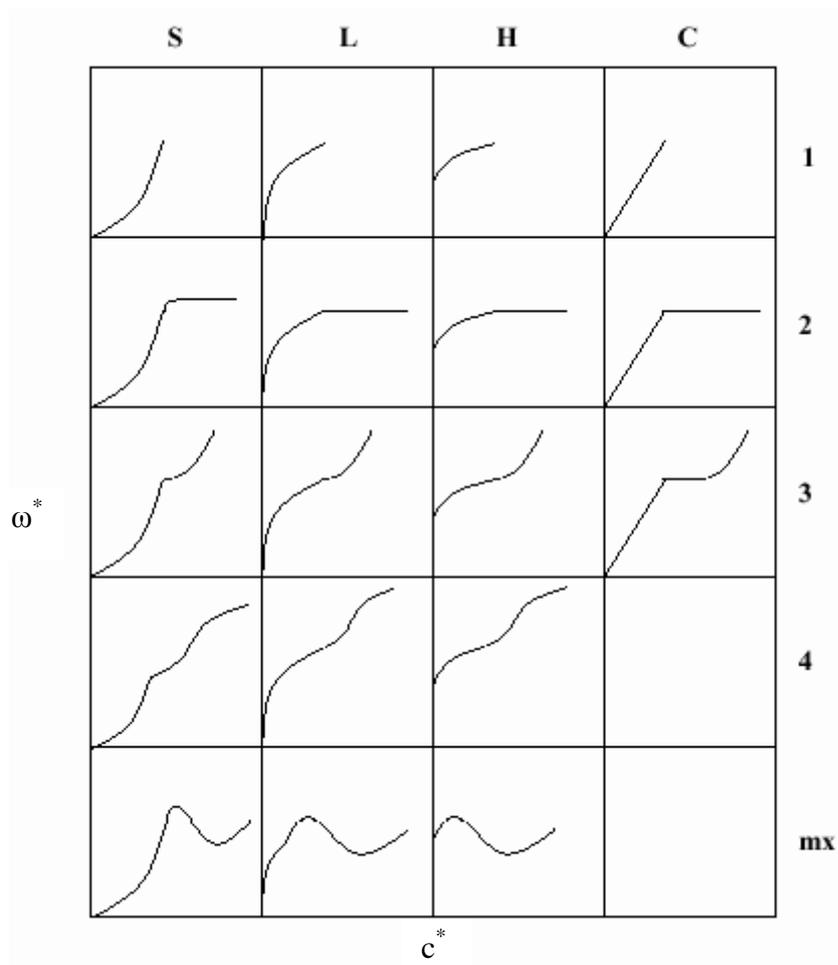
**Tabella II.1.1** - Aspetti generali dell'adsorbimento fisico e chimico

La metodologia più diffusa per la descrizione dei fenomeni di adsorbimento è la rappresentazione delle isoterme di adsorbimento che rappresentano relazioni di equilibrio tra la massa di soluto adsorbito per grammo di sorbente,  $\omega^*$ , e la concentrazione  $c^*$  di equilibrio del soluto nella fase fluida ad una certa temperatura. Le isoterme sperimentali sono state classificate da Giles (1974) in quattro classi (S, L, H, C) e cinque sottogruppi (1, 2, 3, 4, mx) per ogni classe. La divisione in classi si basa sulla pendenza della parte iniziale della curva; i sottogruppi si differenziano per l'andamento della seconda parte della curva. Queste differenze rispecchiano differenti meccanismi di adsorbimento e diverse interazioni soluto-solvente-sorbente. La classificazione delle isoterme secondo Giles (1974) è riportata in figura II.1.1.

La pendenza iniziale dipende dalla variazione del numero dei siti attivi disponibili per l'adsorbimento all'aumentare della quantità di soluto adsorbito.

Per isoterme di tipo S (chiamate così per la forma), il numero di siti attivi aumenta all'aumentare dell'adsorbimento e l'isoterma presenta una curvatura verso l'alto. In tal caso le interazioni superficie soluto sono meno forti sia delle interazioni soluto-soluto che di quelle superficie-solvente e l'adsorbimento è definito co-operativo.

L'isoterma di tipo L (da Langmuir) presenta una curvatura verso il basso connessa alla diminuzione dei siti attivi disponibili all'aumentare dell'adsorbimento. In tal caso le interazioni superficie-soluto sono più forti di quelle superficie-solvente e soluto-soluto.



**Figura II.1.1-** Classificazione di Giles (1974) delle isoterme di adsorbimento

Nel caso dell'isoterma di tipo H (*high affinity*), il soluto ha un'affinità estremamente elevata per la superficie e a basse concentrazioni il soluto è completamente adsorbito sul solido, dando vita ad una curva a pendenza iniziale pressoché verticale.

L'isoterma di tipo C (*constant partition*) è caratterizzata da un andamento iniziale di tipo lineare, rappresentativo di un numero di siti attivi costanti all'aumentare del grado di ricoprimento.

Il tratto finale delle isoterme può presentare sia un andamento asintotico orizzontale che un flesso. L'inizio del tratto asintotico o del flesso indicano il grado di ricoprimento per il quale un monostrato è completo.

L'andamento asintotico (sottogruppo 2) è rappresentativo di condizioni di saturazione della superficie in cui il soluto è più affine al solvente che alle molecole già

adsorbite. La crescita dopo un punto di flesso (sottogruppo 3) indica che il monostrato ha pressoché la stessa affinità per il soluto della superficie iniziale. Più raramente l'isoterma presenta un nuovo tratto asintotico dopo un punto di flesso. Questa condizione (sottogruppo 4) indica la formazione di multilayer di soluto adsorbito oppure una sorta di attivazione di nuovi siti, divenuti disponibili dopo la saturazione di quelli a maggiore energia. In alcuni casi, in verità piuttosto rari, l'isoterma può presentare un massimo, (sottogruppo mx) in cui, alle alte concentrazioni di soluto, l'attrazione soluto-soluto aumenta più rapidamente dell'attrazione soluto-superficie.

La teoria generalizzata per la descrizione del fenomeno dell'adsorbimento fisico è stata sviluppata da Gibbs (1928) in base a considerazioni puramente termodinamiche. Tuttavia, l'applicazione di questo modello è riservata ad un numero limitato di casi reali e, pertanto, i modelli di adsorbimento sono generalmente sviluppati in base a considerazioni empiriche o solo parzialmente teoriche.

Nel caso di interazioni specifiche tra siti attivi e soluto la teoria più accreditata è quella proposta da Langmuir (1918). In questo caso si ipotizza che il processo sia modellabile mediante una reazione chimica tra soluto adsorbito e sito attivo e che non esistano altri tipi di interazioni tra soluto, solvente e sito attivo.

Il modello di Langmuir è tra i più utilizzati nei sistemi reali, in particolare nel caso di adsorbimento di ioni da soluzioni acquose, proprio perché presuppone l'esistenza di interazioni specifiche tra il soluto e la superficie del sorbente. Sebbene le ipotesi restrittive, indicate precedentemente, che sono alla base del modello comportino l'esistenza di numerose eccezioni teoriche, esso permette una descrizione accurata del fenomeno quando la concentrazione dell'adsorbito è bassa e questo non presenta interazioni con il solvente. In particolare, il modello di Langmuir è in grado di descrivere adeguatamente il caso di un unico layer di molecole adsorbite sulla superficie del solido. Quando non è possibile riscontrare questa eventualità, si possono considerare due diversi modelli. In presenza di basse concentrazioni di soluto adsorbito, inferiori a quelle necessarie per realizzare il ricoprimento completo, il processo di adsorbimento può essere descritto mediante una relazione lineare tra la concentrazione del soluto in soluzione e di quello adsorbito, con una formula simile, anche dal punto di vista concettuale, alla legge di Henry per l'assorbimento. Viceversa, quando si può ipotizzare che l'adsorbito sia disposto su più layer (isoterma di classe 3 e 4), occorre

considerare le interazioni esistenti tra la molecola adsorbita su un layer intermedio e il soluto in soluzione. Il modello descrittivo per tale fenomeno è stato sviluppato da Brunauer, Emmett e Teller (1938) e si indica, di solito, come isoterma BET.

Nella modellazione dei fenomeni di adsorbimento si può tenere conto dell'esistenza di una distribuzione di energia nei siti attivi presenti sulla superficie del solido adsorbente. L'isoterma di Langmuir è rappresentativa di un sistema con un unico livello di energia per tutti i siti attivi, in quanto descrittiva del caso ideale di una reazione tra la specie adsorbita ed uno specifico sito attivo. Nel caso in cui si ipotizzi una distribuzione di energie dei siti attivi uniforme sulla superficie del solido, l'isoterma di adsorbimento è espressa dalla relazione di Temkin (1941). Il caso più diffuso è però quello in cui, sulla superficie del solido, i siti attivi ad energia inferiore siano i più diffusi e che, al crescere del livello energetico diminuisca il numero di siti attivi ad esso associabili (si abbia cioè un distribuzione esponenziale decrescente dell'energie dei siti attivi). In questo caso, la forma funzionale dell'isoterma di adsorbimento è espressa dalla relazione di Freundlich (1878).

In tabella II.1.2 sono riassunte le espressioni delle isoterme di adsorbimento più largamente usate, i rispettivi campi di applicazione e il significato dei parametri presenti in ognuna di esse.

Occorre osservare che l'isoterma di Freundlich si riduce a quella di Henry nel caso che  $n=1$ . Ciò rappresenta la condizione di una stessa energia di legame per tutti i siti attivi. Questa condizione è identica a quella di Langmuir, che si riduce anch'essa all'isoterma di Henry se la concentrazione  $c^*$  tende a zero. L'isoterma di Temkin perde invece di significato fisico a bassi e alti ricoprimenti, data la sua espressione analitica, mentre a ricoprimenti intermedi essa interpreta bene i dati sperimentali.

<i>Isoterme</i>	<i>Parametri</i>	<i>Condizioni operative</i>
<p><u>Langmuir</u></p> $\omega^* = \frac{\omega_{\max} K \cdot c^*}{1 + K \cdot c^*}$	<p><math>K</math>: costante di equilibrio termodinamica</p> <p><math>\omega_{\max}</math>: massima quantità di soluto adsorbibile</p>	<p>Monolayer;</p> <p>Assenza di interazioni soluto-solvente;</p> <p>Siti attivi isoenergetici</p> <p><math>\Phi(E) = \delta(E^\circ)</math></p>

<i>Isoterme</i>	<i>Parametri</i>	<i>Condizioni operative</i>
<u>Henry</u> $\omega^* = H \cdot c^*$	$H$ : costante di Henry = $K \omega_{max}$	Diluizione infinita del soluto adsorbito
<u>Temkin</u> $\omega^* = p + q \cdot \ln c^*$	$p$ e $q$ : costanti	Distribuzione uniforme delle energie sui siti attivi: $\Phi(E) = \text{cost}$
<u>Freundlich</u> $\omega^* = k \cdot c^{*n}$	$k = aRT/\sin(n\pi)$ ; $R$ = costante universale dei gas; $T$ =temperatura, K $n$ : funzione dell'energia di legame, $0 < n < 1$	Distribuzione esponenziale delle energie sui siti attivi: $\Phi(E) = a E^{-n}$

**Tabella II.1.2-** Equazioni descrittive delle isoterme di adsorbimento più comuni

### II.1.2. Adsorbimento in soluzione acquosa

Sebbene concettualmente identici, i processi di adsorbimento in fase gassosa ed in fase liquida presentano alcune significative differenze. Infatti, nel caso di adsorbimento in correnti gassose, i parametri più rappresentativi per la descrizione del fenomeno sono la temperatura, la composizione della miscela gassosa di partenza, la forma chimica dell'elemento in esame e, ovviamente, il tipo di sorbente utilizzato.

Nel caso dell'adsorbimento nei liquidi, ed in particolare in soluzioni elettrolitiche, la descrizione dei fenomeni di adsorbimento presenta maggiori difficoltà. Infatti, mentre nelle correnti gassose è nota a priori la forma chimica in cui la molecola è adsorbita, nelle soluzioni acquose non è possibile conoscere a priori quale sia la specie chimica realmente adsorbita. Il fenomeno risulta non solo dipendente dalla composizione della soluzione e da pH, forza ionica e temperatura, che definiscono le concentrazioni relative delle specie ioniche in soluzione, ma anche dalle specifiche interazioni tra la superficie solida e ognuna delle specie ioniche presenti. In particolare, l'adsorbimento è fortemente influenzato sia dalle proprietà fisiche del sorbente (porosità, distribuzione dei pori ecc.) che dalle caratteristiche dei gruppi funzionali superficiali e dalla loro affinità per il soluto che si vuole adsorbire. Boehm (1966,

2002), afferma che i gruppi funzionali più abbondanti sulla superficie di tipici carboni attivi sono i carbonilici, i carbossilici, i fenolici e i lattonici e che la loro percentuale relativa influenza le proprietà adsorbenti del materiale, in base alla interazione più o meno favorevole di tali gruppi con lo specifico soluto. Inoltre, la ben nota capacità riducente di alcuni di questi gruppi funzionali (fenolici e chinonici in particolare) e degli stessi gruppi metilici presenti sulla superficie del carbone attivo, fa sì che debbano essere considerate anche reazioni di ossido-riduzione tra carbone attivo e ione metallico, che, tra l'altro, comportano variazioni sia delle caratteristiche della soluzione che del carbone stesso (Lakatos, 2002). Le reazioni di ossido riduzione superficiale risultano di complessa valutazione a causa delle scarse informazioni disponibili sulla struttura superficiale dello specifico carbone.

Le stesse reazioni superficiali di ossido-riduzione possono portare alla formazione di composti ridotti facilmente precipitabili sulla superficie del carbone (Benjamin, 2002, Alfara *et al.*, 2004). Questo fenomeno, noto come microprecipitazione, comporta un incremento della capacità di cattura dei materiali sorbenti secondo meccanismi differenti da quelli dell'adsorbimento vero e proprio. La distinzione tra i due processi non è, tuttavia, di semplice individuazione.

Al fine di aumentare la capacità di adsorbimento sono stati spesso realizzati carboni attivi impregnati con sostanze che interagiscono favorevolmente con il soluto, determinando così un maggiore adsorbimento.

Come precedentemente accennato, l'adsorbimento, sia di tipo fisico che di tipo chimico, è un fenomeno intrinsecamente esotermico e quindi, in linea di principio, si deve osservare un effetto negativo della temperatura sulla capacità di adsorbimento. La dipendenza dalla temperatura permette di ottenere informazioni sulle principali variabili termodinamiche ( $\Delta H$ ,  $\Delta G$  e  $\Delta S$ ) del processo.

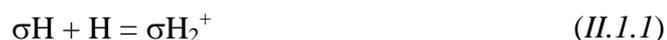
Infine, per quanto concerne gli effetti del pH e della forza ionica, questi due parametri influenzano sia la chimica della soluzione acquosa che il comportamento dei gruppi funzionali presenti sulla superficie del carbone attivo. Il primo fattore risulta essere tipicamente più significativo (Elliot *et al.*, 1986; Spark *et al.*, 1995).

In generale, è possibile osservare che, a parità di concentrazione della specie adsorbita, l'effetto del pH si traduce nell'insorgere di meccanismi di competizione tra il soluto da adsorbire e gli ioni  $H^+$  ed  $OH^-$  (Stumm e Morgan, 1986). In particolare, nelle

figure II.1.2-3 viene rappresentato l'andamento della capacità di adsorbimento di cationi ed anioni metallici in funzione del pH.

A parità di concentrazione in soluzione, l'adsorbimento delle specie cationiche aumenta al crescere del pH, mentre per le specie anioniche si osserva un risultato opposto. Da un punto di vista fenomenologico il risultato può essere interpretato con un meccanismo competitivo tra i cationi e gli ioni  $H^+$  e tra gli anioni ed  $OH^-$ .

Nel caso delle specie anioniche adsorbite su carbone è altresì possibile ipotizzare un meccanismo di reazione che preveda l'adsorbimento di ioni  $H^+$  sui siti attivi,  $\sigma H$ , del sorbente e il successivo attacco della specie anionica,  $A^-$  (Holl e Horst, 1997; Benjamin e Bloom, 1981, Singh *et al.*, 1996):



Questo meccanismo, ritenuto più significativo per sorbenti come il carbone attivo, per il quale non si possono ipotizzare fenomeni di scambio anionico, interpreta la diminuzione della capacità di adsorbimento al crescere del pH come il risultato della progressiva carenza di  $H^+$  in grado di adsorbirsi sul carbone fungendo da "ponte" per il successivo attacco delle specie anioniche.

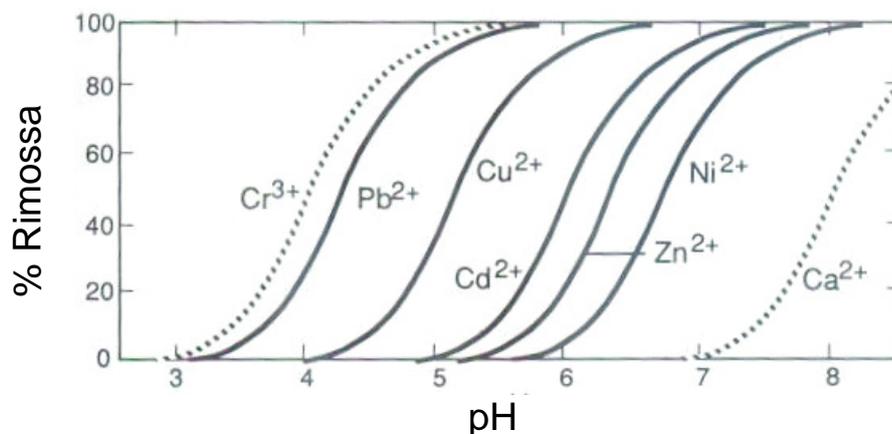
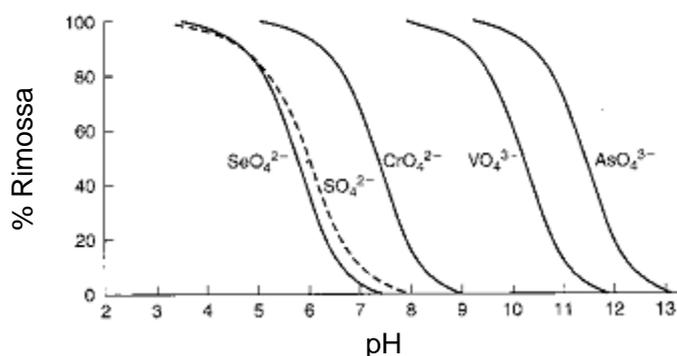
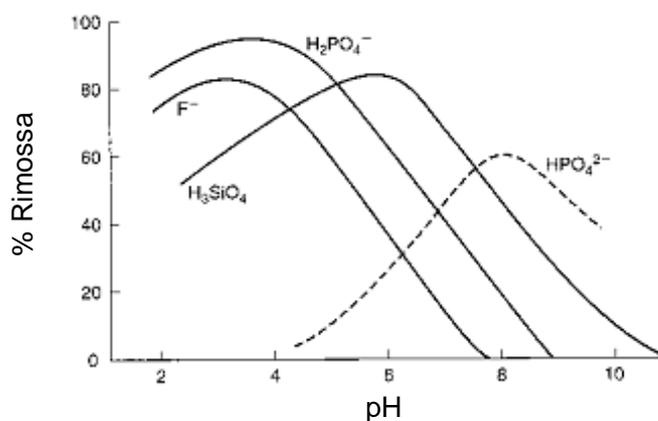


Figura II.1.2 – Adsorbimento di specie cationiche in funzione del pH (da Stumm e Morgan, 1986)



(a)



(b)

**Figura II.1.3** – Adsorbimento di specie metalliche anioniche in funzione del pH su diverso sorbente:  
a) Idrossido di ferro  $Fe(OH)_2$ ,  
b) Geotite  $\alpha-FeOOH$ . Concentrazione:  $5 \times 10^{-7} M$  (da Stumm e Morgan, 1986)

### II.1.3. Modelli interpretativi dell'adsorbimento di ioni metallici in soluzione acquosa

Nel caso di adsorbimento nei liquidi è necessario considerare la presenza di più specie chimiche adsorbibili su una stessa superficie. Infatti, il soluto da adsorbire può essere presente in diverse forme chimiche (si pensi ad esempio ai composti di dissociazione di un acido poliprotico) e la soluzione può contenere altri ioni in grado di fissarsi alla superficie determinando un meccanismo di competizione con il soluto da adsorbire. Per questa ragione i modelli di adsorbimento precedentemente descritti devono essere ora applicati a fenomeni di adsorbimento multicomponente. In

particolare è possibile un'estensione dei modelli di Henry, Freundlich e Langmuir a tali sistemi.

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

$$\omega^* = \sum_{i=1}^N H_i c_i^* \quad (II.1.3)$$

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

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

$$\frac{\omega_A^*}{\omega_{\max}} = \sum_{i=1}^N \left[ K_i c_i^* \left( \sum_{j=1}^M a_{ij} c_j^* \right)^{n_i-1} \right] \quad (II.1.4)$$

in cui  $c_i^*$  è la concentrazione della i-esima specie A,  $K_i$  è il coefficiente di Freundlich e  $a_{ij}$  è un parametro che tiene conto dell'interazione della specie i-esima con la j-esima specie delle M (con  $a_{ii}=1$ ) e con  $\omega_{\max}$ .

Per "specie chimiche del soluto A" si intendono le diverse forme sotto le quali può presentarsi il soluto A: ad esempio, nel considerare l'adsorbimento di mercurio su carbone attivo, il mercurio rappresenta proprio il soluto A, mentre le N specie chimiche che vengono adsorbite sono le specie presenti in soluzione, quali  $Hg^{++}$ ,  $HgOH^+$ ,  $HgCl^+$ , etc.

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

1. adsorbimento di N specie chimiche del soluto A su diversi siti attivi, in assenza, cioè, di fenomeni di competizione:

$$\omega_{TOT}^* = \sum_i \omega_i^* = \frac{\sum_i (\omega_{max_i} K_i c_i^*)}{1 + \sum_i K_i c_i^*} \quad (II.1.5)$$

in cui  $\omega_i^*$  è la  $\omega^*$  relativa alla sola specie A i-esima,  $K_i$  è la costante di Langmuir relativa alla specie i e  $c_i^*$  è la sua concentrazione.

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

$$\frac{\omega^*}{\omega_{max}} = \frac{\sum_i K_i c_i^*}{1 + \sum_i K_i c_i^*} \quad (II.1.6)$$

3. adsorbimento di N specie del soluto A, in competizione con altre Q specie chimiche per gli stessi siti attivi:

$$\frac{\omega^*}{\omega_{max}} = \frac{\sum_{i=1}^N (K_i c_i^*)}{1 + \sum_{i=1}^N (K_i c_i^*) + \sum_{j=1}^Q (K_j c_j^*)} \quad (II.1.7)$$

Un maggiore approfondimento del fenomeno si traduce nella formulazione di modelli che permettano di correlare i meccanismi di adsorbimento e le interazioni tra una superficie solida ed un mezzo elettrolitico.

Queste sono principalmente connesse alla presenza di cariche elettriche sulla superficie immersa. Tali cariche portano alla realizzazione di campi elettrici all'interno della soluzione elettrolitica e la teoria più accreditata per descriverne le caratteristiche è quella del *Triplo Layer (TLM)*, schematizzato in figura II.1.4. (Benjamin, 2002)

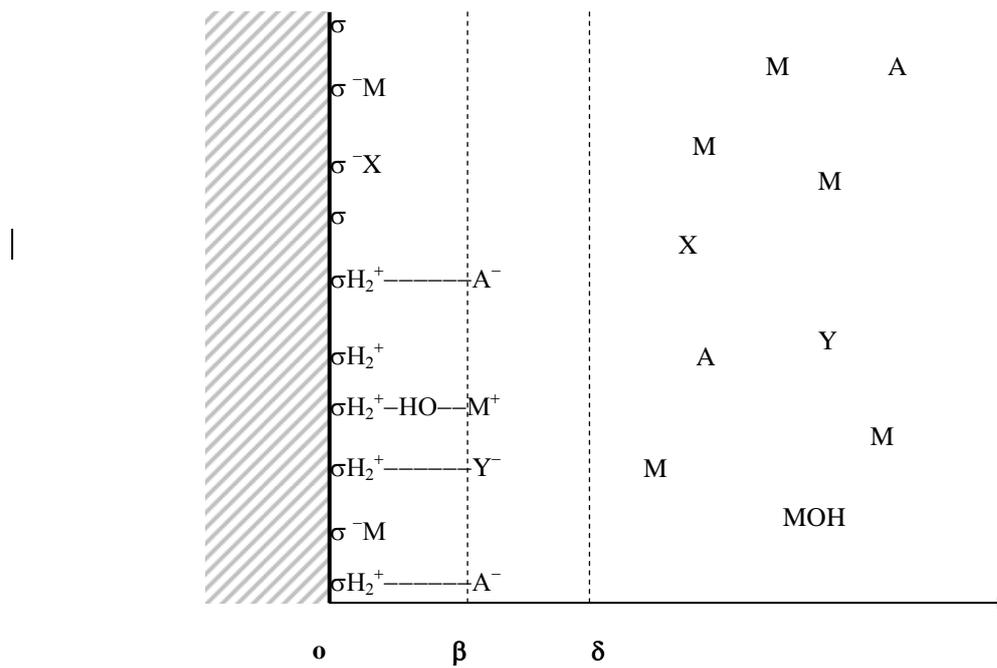
Supponiamo che la superficie sia carica negativamente (la situazione più comune nel caso di solidi sospesi nelle acque naturali), in tal caso, gli ioni di carica

positiva tendono a concentrarsi in prossimità dell'interfaccia solido-liquido: si realizza uno strato compatto (*inner sphere* o *layer-o*) che tende a neutralizzare la carica elettrica della superficie e a ridurre il valore del potenziale elettrico. Attorno al primo strato, di segno positivo, si vanno ad accumulare gli ioni di segno meno presenti in soluzione: il risultato è un secondo layer (*outer sphere* o *layer β*) la cui carica elettrica bilancia quella presente nel layer-o. I due layer creano una sorta di dipolo elettrico attorno alla superficie solida. A contatto con il secondo layer tendono a disporsi ioni di carica positiva, mentre quelli di carica negativa tendono ad esserne respinti. Si realizza un terzo strato, detto *layer diffuso*, che si esaurisce progressivamente al crescere della distanza dalla superficie, cioè al diminuire del potenziale da essa generato. I valori dei potenziali elettrici in corrispondenza dei tre layer o, β e d si definiscono rispettivamente  $\psi_o$ ,  $\psi_\beta$  e  $\psi_d$  (Figura II.1.4 a pagina successiva). Sussiste inoltre la seguente relazione tra o valori delle cariche dei tre layer:  $\sigma_\delta = -(\sigma_o - \sigma_\beta)$ .

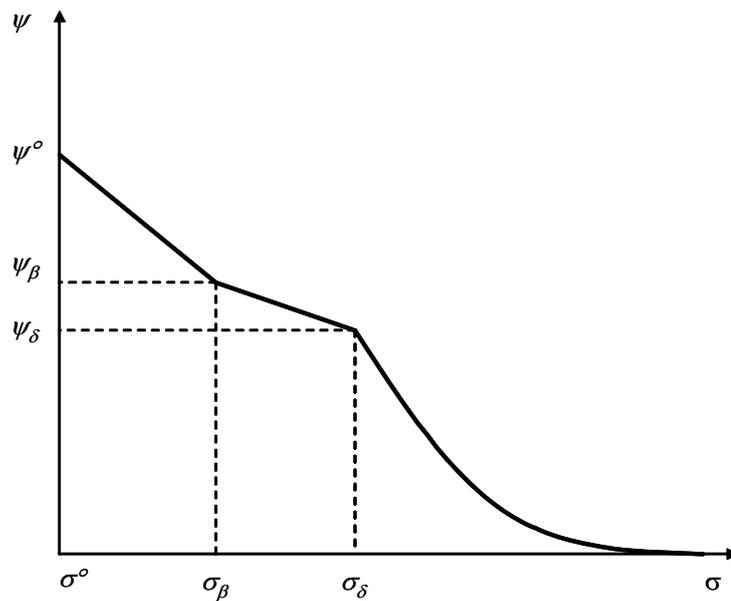
La presenza di una distribuzione superficiale di cariche elettriche è connessa sia all'esistenza di una carica elettrica netta sul solido dovuta alle sostituzioni isomorfe sia alle caratteristiche acido/base della superficie solida.

Infatti, sulla superficie di un carbone attivo sono presenti diversi gruppi funzionali la cui origine è da ricercarsi nella presenza di legami C-O . Questi presentano caratteristiche di acidità o di basicità differenti a seconda della tipologia di legame per cui avvengono le seguenti reazioni:





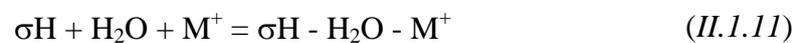
(a)



(b)

**Figura II.1.4** – Schematizzazione del modello del triplo layer superficiale:  
 (a) Struttura del triplo layer; (b) Andamento del potenziale elettrico  $\psi$  al variare della distanza dalla superficie (Benjamin, 2002)

L'accoppiamento dei fenomeni di interazione superficie/soluzione e di adsorbimento ha portato alla realizzazione di modelli teorico/sperimentali (Stumm e Morgan, 1996; Chen e Lin, 2001; Benjamin, 2002) che permettono di trattare l'adsorbimento di ioni metallici nella forma  $M^{+n}$ , ipotizzando che lo ione possa adsorbirsi alla superficie sia mediante un meccanismo di interazione chimica diretta con i gruppi funzionali superficiali (adsorbimento nel layer- $\alpha$  o *inner-sphere*), sia mediante interazione con una molecola d'acqua adsorbita (adsorbimento layer- $\beta$  o *outer-sphere*). I meccanismi di reazione ipotizzati sono schematizzabili come segue:



Per definire le condizioni di equilibrio occorre conoscere le caratteristiche del campo elettrico generato dalla superficie solida (in particolare, i valori del potenziale elettrico,  $\psi$ , alla superficie,  $\psi_\alpha$ , e nel layer- $\beta$ ,  $\psi_\beta$ ), le costanti di equilibrio dei gruppi funzionali superficiali (sia per la dissociazione acido/base,  $K_a$  e  $K_b$ , sia per l'equilibrio con gli elettroliti X, Y,  $K_X$ ,  $K_Y$ ) nonché le concentrazioni delle specie chimiche presenti in soluzione ed in equilibrio con la specie adsorbita.

Nella tabella II.1.3 viene presentato il modello di adsorbimento di ioni metallici proposto da Chen e Lin (2001)

<i>Reazioni</i>	<i>Espressioni di equilibrio</i>
<i>Reazioni di protolisi superficiale</i>	
$\sigma H_2^+ \Leftrightarrow \sigma H + H^+$	$\frac{[\sigma H_2^+]}{[\sigma H]\{H^+\}} = K_{H1} \exp\left(-\frac{e\psi_0}{kT}\right)$
$\sigma H \Leftrightarrow \sigma^- + H^+$	$\frac{[\sigma^-]\{H^+\}}{[\sigma H]} = K_{H2} \exp\left(-\frac{e\psi_0}{kT}\right)$
<i>Reazioni superficiali per l'elettrolita XY</i>	
$\sigma H + X^+ \Leftrightarrow \sigma^- X^+ + H^+$	$\frac{[\sigma^- X^+]\{H^+\}}{[\sigma H]\{X^+\}} = K_X \exp\left(-\frac{e(\psi_0 - \psi_\beta)}{kT}\right)$
$\sigma H + H^+ + Y^- \Leftrightarrow \sigma H_2^+ Y^-$	$\frac{[\sigma H_2^+ Y^-]}{[\sigma H]\{H^+\}\{Y^-\}} = K_Y \exp\left(-\frac{e(\psi_0 - \psi_\beta)}{kT}\right)$
<i>Adsorbimento dello ione metallico <math>M^{m+}</math> nell'outer-sphere<sup>a</sup></i>	
$n\sigma H + M^{m+} + lH_2O \Leftrightarrow (\sigma^-)_n M(OH)_l^{(m-l)+} + (n+l)H^+$	$\frac{[(\sigma^-)_n M(OH)_l^{(m-l)+}]\{H^+\}^{(n+l)}}{[\sigma H]^n \{M^{m+}\}} = K_{M(OH)_l}^n \exp\left(\frac{e(n\psi_0 - (m-l)\psi_\beta)}{kT}\right)$
<i>Adsorbimento dello ione metallico <math>M^{m+}</math> nell'inner-sphere<sup>a</sup></i>	
$n\sigma H + M^{m+} + lH_2O \Leftrightarrow (\sigma)_n M(OH)_l^{(m-l-n)+} + (n+l)H^+$	$\frac{[(\sigma)_n M(OH)_l^{(m-l-n)+}]\{H^+\}^{(n+l)}}{[\sigma H]^n \{M^{m+}\}} = K_{M(OH)_l}^n \exp\left(\frac{e(n+l-m)\psi_0}{kT}\right)$

<sup>a</sup> $n$  è il numero dei siti, espresso in moli/l, che reagiscono con 1 mole/l di  $M^{m+}$ ;  $n=1, 2, \dots, N$ .  $l$  definisce l' $l$ -mo prodotto di idrolisi di  $M^{m+}$ ;  $l=0, 1, \dots, L$ ;  $l=0$  corrisponde allo ione semplice

**Tabella II.1.3** - Modello di adsorbimento di ioni metallici proposto da Chen e Lin (2001).

Il modello è considerato come un set di equazioni da risolvere contemporaneamente ai bilanci di materia e di carica elettrica in soluzione nelle condizioni di equilibrio rappresentate dai punti dell'isoterma di adsorbimento sperimentale; la sua funzionalità è intimamente connessa alla disponibilità di accurati dati sperimentali per la valutazione di alcuni parametri, quali ad esempio, il valore del potenziale elettrico  $\psi$  nei layer  $\alpha$  e  $\beta$ , le costanti dielettriche del mezzo elettrolitico in prossimità della superficie,  $C_1$  e  $C_2$  e le costanti di equilibrio per le reazioni di idrolisi dei gruppi superficiali. La stima di questi parametri richiede la realizzazione di studi specifici sulle caratteristiche del materiale.

L'intrinseca eterogeneità nella struttura superficiale dei carboni attivi rende necessario uno studio specifico per ogni singolo tipo di carbone. Inoltre, a causa della presenza di differenti gruppi funzionali superficiali, l'ipotesi di una singola coppia di costanti acido/base può risultare riduttiva. Queste considerazioni limitano fortemente l'applicabilità del modello nel caso dei carboni attivi mentre esso è più ampiamente utilizzato per gli ossidi metallici.

In aggiunta a ciò è necessario ricordare che il modello è in grado di descrivere solo il caso di adsorbimento di uno ione in forma  $M^{+n}$ . Questa condizione si verifica solo in taluni casi mentre, in generale, la speciazione del sistema all'equilibrio ed i riscontri sperimentali evidenziano la necessità di considerare l'adsorbimento di più complessi ionici dei metalli con leganti diversi dalla sola acqua. Per questi motivi, l'estensione del modello ai sistemi carbone attivo/metallo/legante risulta complessa perché richiede di tener conto delle molteplici forme di interazione tra i tre componenti.

E' opportuno ricordare che l'individuazione delle specie adsorbite non è sempre di semplice realizzazione, in quanto l'adsorbimento di una specie rappresenta il suo allontanamento dalla soluzione ed implica lo spostamento dell'equilibrio verso la formazione della specie adsorbita. Di conseguenza, il fattore discriminante non può essere la concentrazione della specie in soluzione ma deve piuttosto collegarsi ad una specifica affinità con il carbone attivo.

Queste considerazioni trovano ampio riscontro nella letteratura scientifica, che presenta numerose indicazioni sulle possibili interazioni tra il carbone e le specie chimiche presenti in soluzione.

Recentemente Alfarra *et al.* (2004) hanno proposto un'interpretazione del fenomeno di adsorbimento di ioni metallici su carbone attivo mediante la teoria HSAB (Hard and Soft Acid and Basis) di Pearson (1963). Questa ritiene che le caratteristiche di una reazione acido-base dipendano sia dalla forza relativa dell'acido e della base ma anche da un'altra qualità dei composti che è definita *hardness* o, reciprocamente, *softness*.

In particolare, acidi e basi hard e soft sono definiti secondo le seguenti caratteristiche:

- Base soft: gli atomi donatori di elettroni hanno una bassa elettronegatività ed un'alta polarizzabilità e sono semplici da ossidare. Trattengono debolmente l'elettrone di valenza. Un tipico esempio è lo ione  $I^-$ .
- Base hard: gli atomi donatori di elettroni hanno un'alta elettronegatività ed una bassa polarizzabilità e sono difficili da ossidare. Trattengono fortemente l'elettrone di valenza. Esempio di questo tipo di base è lo ione  $F^-$ .
- Acidi soft: Gli atomi accettori di elettroni sono grandi, hanno bassa densità di carica e contengono doppietti elettronici liberi nei loro orbitali di valenza (di tipo p o d). Sono facilmente polarizzabili e hanno bassa elettronegatività. Esempi tipici sono gli ioni  $Hg^{++}$  e  $Cu^+$ .
- Acidi hard: Gli atomi accettori di elettroni sono piccoli, hanno alta densità di carica e non contengono doppietti elettronici liberi nei loro orbitali di valenza. Sono difficilmente polarizzabili e hanno bassa elettronegatività. Esempi tipici sono gli ioni  $H^+$  (quello per definizione più hard) e  $Cr^{+3}$ .

Ovviamente esistono dei comportamenti intermedi tra le due classi di composti.

La teoria HSAB permette di classificare gli ioni inorganici ed organici in funzione della loro *hardness* relativa. Una possibile schematizzazione di questa classificazione è riportata in tabella II.1.4

Basi <i>hard</i>	Basi <i>soft</i>	Basi <i>intermedie</i>
H <sub>2</sub> O, OH <sup>-</sup> , F <sup>-</sup> , CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> , Cl <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , RO <sup>-</sup> , RNH <sub>2</sub> , ROH, R <sub>2</sub> O	R <sub>2</sub> S, RSH, RS <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , (RO) <sub>3</sub> P, CO, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , H <sup>-</sup> , R <sup>-</sup>	ArNH <sub>3</sub> , piridina, NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
Acidi <i>hard</i>	Acidi <i>soft</i>	Acidi <i>intermedi</i>
H <sup>+</sup> , Li <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Mg <sup>+2</sup> , Ca <sup>+2</sup> , Al <sup>+3</sup> , Cr <sup>+3</sup> , Fe <sup>+3</sup> , BF <sub>3</sub> , AlCl <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub> , HX	Cu <sup>+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Pd <sup>+2</sup> , Pt <sup>+2</sup> , Hg <sup>+2</sup> , I <sub>2</sub>	Fe <sup>+2</sup> , Co <sup>+2</sup> , Cu <sup>+2</sup> , Zn <sup>+2</sup> , Cd <sup>+2</sup> , Sn <sup>+2</sup> , Sb <sup>+3</sup> , Bi <sup>+3</sup>

**Tabella II.1.4** – Classificazione di Pearson (1963) di acidi e basi.

Pearson (1963), in base ad un'analisi delle reazioni acido-base di numerosi composti inorganici ed organici, sostiene che le interazioni sono più favorite tra composti appartenenti ad una stessa classe (secondo il vecchio adagio “*Il simile scioglie il suo simile*”). Inoltre, egli ritiene che, per molecole complesse, sia possibile considerare una *hardness* locale dei singoli gruppi funzionali e ritenere valida la teoria HSAB applicata alle interazioni tra i singoli gruppi funzionali presenti sui due reagenti.

In base a questi risultati Alfara *et al.* (2004) hanno interpretato il fenomeno di adsorbimento di specie ioniche su carboni attivi prendendo in considerazione la *hardness* relativa della specie ionica e dei gruppi funzionali presenti sul carbone. Similmente ai modelli di Chen e Lin (2001) e di Benjamin (2002), gli autori riguardano il meccanismo di adsorbimento come una serie di reazioni di complessazione tra gruppi superficiali e specie ioniche, in competizione con tutti gli altri possibili leganti presenti in soluzione acquosa. E' interessante osservare che la molecola di acqua è classificata come una base *hard* e H<sup>+</sup> come un acido dello stesso tipo. I gruppi funzionali superficiali che presentano legami carbonio-ossigeno sono, in base alla teoria di Pearson, tutti di tipo *hard*. Viceversa, i legami C-C e C=C risultano di tipo *soft*.

Come conseguenza, i cationi di tipo *hard* tendono a formare complessi preferenzialmente con i gruppi funzionali contenenti ossigeno, dando origine a reazioni di addizione o di sostituzione, come già descritto da Chen e Lin (2001) e Benjamin (2002). In tal caso l'adsorbimento risulta essere proporzionale al numero di gruppi funzionali presenti sul carbone mentre la superficie specifica riveste un ruolo secondario sulla capacità di adsorbimento del materiale Burns *et al.* (1999).

Viceversa, i siti *soft* del carbone attivo sembrano essere rappresentati dalla stessa struttura grafitica che compone il cosiddetto *basal plane* del carbone. In questo caso, l'adsorbimento è favorito da una superiore area superficiale del carbone (Alfara

*et al.*, 2004). In particolare, in questo caso, il meccanismo di adsorbimento favorito sembra considerare meccanismi di riduzione superficiale che avvengono sul *basal plane*.

## ***II.2.Aspetti cinetici***

### ***II.2.1. Generalità***

I processi di adsorbimento sono caratterizzati da cinetiche complesse che coinvolgono diversi fenomeni elementari di trasferimento di materia dal fluido al solido e cinetiche di reazioni superficiali tra soluto e siti attivi. In particolare, il fenomeno può schematizzarsi come segue:

- Trasporto del soluto dal fluido alla superficie della particella mediante fenomeni convettivi diffusivi
- Trasporto del soluto all'interno dei pori della particella adsorbente tramite fenomeni di diffusione
- Reazione chimica tra soluto e siti attivi

Questi fenomeni sono fortemente dipendenti dalle caratteristiche fluidodinamiche del sistema, dalle proprietà del sorbente e dalla forza spingente, rappresentata dalla differenza di concentrazione di soluto tra la soluzione ed il sito attivo.

La tipica configurazione impiantistica utilizzata per i processi di adsorbimento prevede l'impiego di colonne a letto fisso, in cui un reattore tubolare è riempito di materiale sorbente ed è attraversato da una corrente fluida da trattare. In questi sistemi non è possibile assicurare il raggiungimento di condizioni di equilibrio termodinamico tra il sorbente e l'intero volume trattato.

La corrente da trattare posta a contatto col sorbente viene via via impoverita del soluto riducendo così la forza spingente del processo e rallentando le cinetiche di adsorbimento, realizzando un profilo di concentrazione in colonna variabile nel tempo.

La determinazione della concentrazione della sostanza da adsorbire in ogni punto della colonna ed in ogni istante è quindi punto di partenza per comprendere l'evoluzione dinamica di una colonna di adsorbimento; a tale scopo è necessario affiancare all'equazione di trasferimento di materia sul solido, una equazione di bilancio di massa della sostanza da adsorbire.

Si consideri un sistema a simmetria cilindrica in cui sia disposto materiale granulare adsorbente ed una corrente fluida che percorre la colonna attraversando il materiale adsorbente. Siano  $x$  e  $r$  gli assi di un sistema di riferimento cilindrico con l'asse  $x$  orientato positivamente nel verso del moto e sia fissato come volume di controllo un elementino con sezione a corona circolare limitata da due raggi posti a distanza infinitesima  $dr$  e altezza infinitesima  $dx$ .

La figura II.2.1 mostra il sistema di assi di riferimento, il volume di controllo e i flussi di materia che lo attraversano, in particolare:

$$\bar{q}_{c(x)} = v_x \cdot c_x \cdot \hat{i}$$

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

- $\hat{i}$  è il versore dell'asse  $x$ ;
- $v_x$  è la velocità apparente del fluido;
- $c_x$  è la concentrazione dell'inquinante;

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

$$\bar{q}_{dax(x)} = -\varepsilon \cdot D_{ax} \cdot \left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_x \cdot \hat{i}$$

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

- $D_{ax}$  è la diffusività in direzione assiale;
- $\varepsilon$  è il grado di vuoto del letto di carbone;

$$\bar{q}_{dr(r)} = -\varepsilon \cdot D_r \cdot \left. \frac{\partial c}{\partial r} \right|_r \cdot \hat{r}$$

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

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

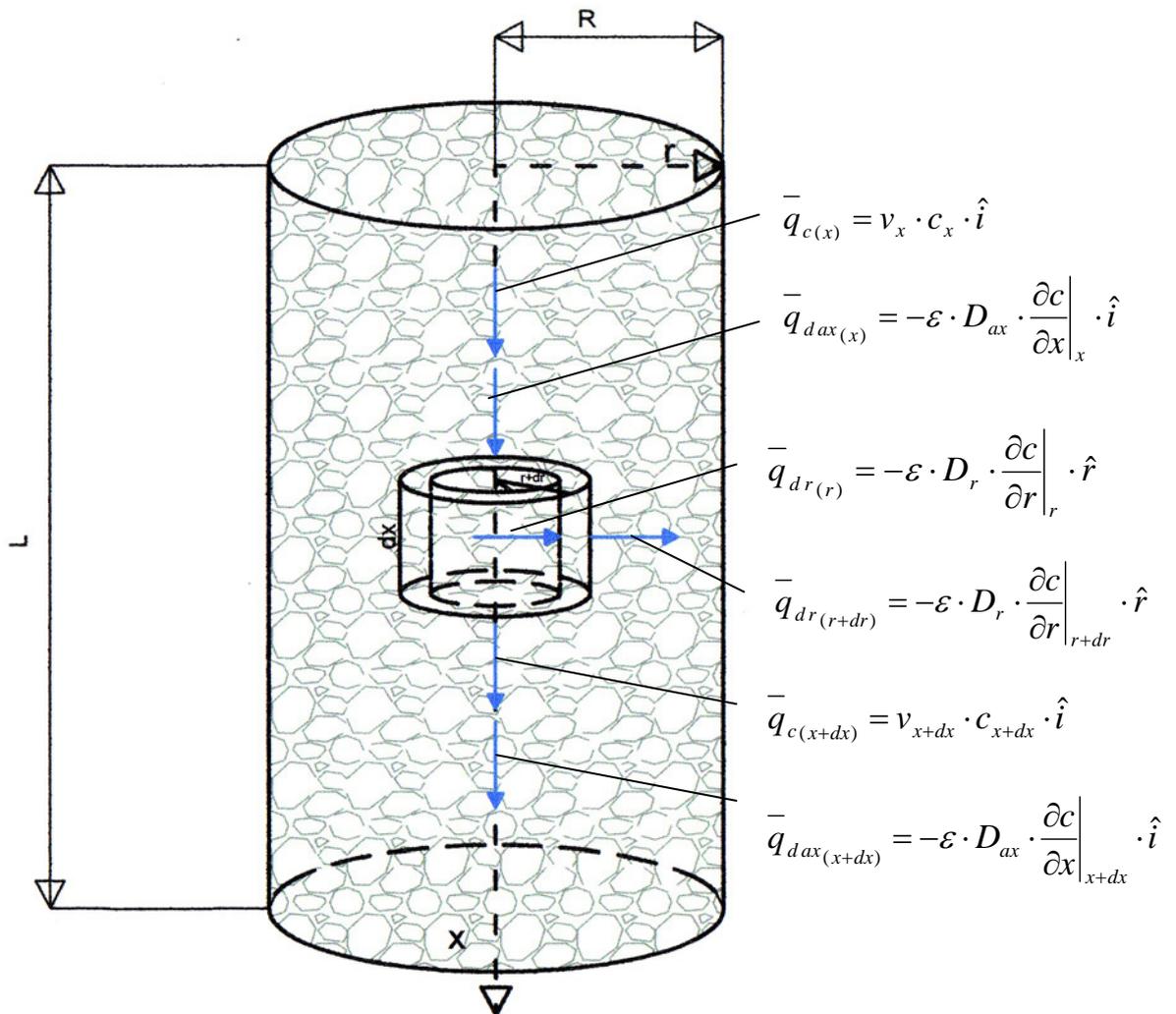


Figura II.2.1 Flussi di materia che attraversano il volume di controllo.

Si effettui ora il bilancio di materia nel volume di controllo:

$$\begin{aligned}
 & q_{c(x)} \cdot 2\pi r dr \cdot dt - q_{dax(x)} \cdot 2\pi r dr \cdot dt - q_{dr(r)} \cdot 2\pi r dx \cdot dt + \\
 & - q_{c(x+dx)} \cdot 2\pi r dr \cdot dt + q_{dax(x+dx)} \cdot 2\pi r dr \cdot dt + q_{dr(r+dr)} \cdot 2\pi (r+dr) dx \cdot dt = \\
 & 2\pi r dr (1-\varepsilon) \cdot \rho_p \cdot \omega \Big|_{t+dt} \cdot dx + \varepsilon \cdot 2\pi r dr c \Big|_{t+dt} \cdot dx + \\
 & - 2\pi r dr (1-\varepsilon) \cdot \rho_p \cdot \omega \Big|_t \cdot dx - \varepsilon \cdot 2\pi r dr c \Big|_t \cdot dx
 \end{aligned} \tag{II.2.1}$$

Al secondo membro dell'equazione (II.2.1) compaiono i termini di accumulo in fase fluida e in fase solida, in cui:

- $\rho_p$  è la densità apparente dei grani di carbone attivo;
- $\omega$  è la concentrazione di inquinante sul solido.

Definita con  $L$  la lunghezza del letto adsorbente e con  $R$  il raggio della colonna, le condizioni al contorno sono:

$$x = 0 \quad v \cdot c_o = v \cdot c - \varepsilon \cdot D_{ax} \cdot \frac{\partial c}{\partial x}$$

in cui  $c_o$  è la concentrazione iniziale;

$$x = L \quad \frac{\partial c}{\partial x} = 0$$

$$r = 0 \quad \frac{\partial c}{\partial r} = 0$$

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

come riportate da Peev e Tzibranska (1997).

La condizione iniziale, nel caso di materiale adsorbente nuovo, è:

$$t = 0 \quad \omega = 0 \quad c = 0$$

In genere, risulta possibile trascurare sia i fenomeni di trasporto radiali che l'accumulo di soluto in soluzione (Kawazoe and Sugiyama, 1967) semplificando l'equazione II.2.1 e ricondursi al cosiddetto modello di flusso a pistone con dispersione assiale:

$$(1-\varepsilon) \cdot \rho_p \cdot \frac{\partial \omega}{\partial t} = -v \cdot \frac{\partial c}{\partial x} + \varepsilon \cdot D_{ax} \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (II.2.2)$$

in cui  $v$  è la velocità apparente del fluido all'interno del reattore valutata come rapporto tra la portata e la sezione.

Nell'equazione (II.2.2) si è ipotizzato che la concentrazione sia uniforme su tutta la sezione trasversale e che il rimescolamento assiale sia valutabile tramite un singolo coefficiente di dispersione assiale.

Modelli più dettagliati che includono anche l'effetto di una dispersione radiale in genere non sono necessari se non nel caso di reattori con rapporto diametro/lunghezza elevati, poco diffusi nella pratica industriale. Inoltre è bene notare che l'equazione (II.2.2) è formulata nell'ipotesi che il soluto adsorbito sia contenuto in basse concentrazioni in un solvente inerte e che quindi la portata volumetrica sia costante lungo la colonna. Pertanto la velocità risulta costante.

L'equazione (II.2.2) può essere agevolmente adimensionalizzata ponendo:

$$\varpi = \frac{\omega}{\omega^*}; \quad \text{dove } \omega^* \text{ è il massimo valore della capacità di adsorbimento, cioè}$$

il valore in equilibrio con la massima concentrazione,

$$\xi = \frac{c}{c_o};$$

$$\theta = \frac{t}{\tau}; \quad \text{dove } \tau \text{ è il tempo di permanenza della corrente fluida in colonna,}$$

$$\bar{x} = \frac{x}{L}; \quad \text{dove } L \text{ è la lunghezza del letto adsorbente,}$$

$$n = \frac{L}{d_p}; \quad \text{dove } d_p \text{ è il diametro delle particelle solide,}$$

$$Pe = \frac{v \cdot d_p}{D_{ax}}; \quad \text{dove con } Pe \text{ si è indicato il numero di Peclet,}$$

$$\frac{L}{v \cdot c_o} \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \rho_p \cdot \frac{\omega^*}{\tau} \frac{\partial \varpi}{\partial \theta} = - \frac{\partial \xi}{\partial x} + \frac{\varepsilon}{Pe \cdot n} \cdot \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} \quad (II.2.3)$$

Il numero di Peclet, ampiamente impiegato negli schemi di flusso a pistone con dispersione assiale, indica l'importanza relativa del trasporto convettivo e di quello

dispersivo, ed è il parametro che caratterizza la curva di risposta di un reattore ad una sollecitazione ad impulso.

In un reattore a letto fisso, ci sono due principali meccanismi che contribuiscono alla dispersione assiale: la diffusione molecolare e il rimescolamento turbolento dovuto al distacco e alla ricombinazione del flusso attorno ai grani del solido. Sebbene il coefficiente di diffusione che compare nel numero di Peclet sia rappresentativo di tutti i meccanismi che contribuiscono al rimescolamento assiale, in letteratura si trovano numerose relazioni sperimentali nelle quali vengono valutati separatamente i contributi della diffusione molecolare e della turbolenza; esse esprimono la variazione del numero di Peclet in funzione del numero di Reynolds e Schmidt sia per flussi liquidi che gassosi (Langer *et al.* (1978), Edwards and Richardson (1968), Hsu and Haynes (1981)). Da questi studi si evince che il numero di Peclet assume il valore limite massimo di 2 in corrispondenza di alti valori del numero di Reynolds, cioè nella regione in cui il flusso può essere considerato puramente turbolento, mentre nella zona di transizione valgono le relazioni sopraccitate. Nei liquidi, a differenza dei gas, i valori delle diffusività molecolari sono troppo piccoli per dare un contributo significativo alla dispersione assiale, anche per bassi valori del numero di Reynolds.

I risultati delle sperimentazioni sul fenomeno della dispersione assiale in assenza di adsorbimento sono stati tacitamente assunti validi anche in presenza di solido reattivo; comunque è bene notare che nel caso in cui l'adsorbimento sia molto rapido e forte, può generare una distribuzione non uniforme di concentrazione al contorno della particella e quindi un ulteriore gradiente nella direzione del moto che incrementa il rimescolamento assiale. Tale effetto è importante solo per bassi valori del numero di Reynolds in quanto in caso contrario una sufficiente turbolenza assicura una uniforme concentrazione al contorno della particella. Wakao (1978) ha espresso il numero di Peclet in funzione di Reynolds e Schmidt nel caso di adsorbimento descritto da una isoterma rettangolare ( $\omega = \omega_{\max}$ ):

$$Pe = \frac{D}{v \cdot d_p} = \frac{20}{\varepsilon} \left( \frac{D_m}{v \cdot d_p} \right) + \frac{1}{2} = \frac{20}{Re \cdot Sc} + \frac{1}{2} \quad (II.2.4)$$

dove  $D$  e  $D_m$  indicano rispettivamente il coefficiente di dispersione e la diffusività molecolare.

Per quanto concerne il trasporto di materia nei pori, occorre osservare che ogni grano di carbone attivo presenta una struttura interna caratterizzata da micropori che si trovano in uno scheletro macroporoso. Dunque esso offre due differenti resistenze interne al trasferimento di materia che si sommano a quella esterna dovuta al film di fluido che circonda la particella; tale resistenza esterna è sempre presente eccetto quando la fase fluida è costituita da un unico componente. Intorno ad ogni particella di solido esiste un sottile strato di fluido in cui il trasporto convettivo e quello diffusivo sono comparabili; la condizione che non esista scorrimento in corrispondenza della superficie della particella, impone che il trasferimento di materia sul solido avvenga solo per diffusione molecolare.

In generale, il flusso di materia verso la superficie del solido per unità di volume viene descritto mediante il prodotto fra un coefficiente di trasporto globale, una superficie specifica ed una forza spingente:

$$(1 - \varepsilon) \cdot \rho_p \cdot \frac{\partial \omega}{\partial t} = K_f \cdot a \cdot (c - c^*) \quad (II.2.5)$$

in cui:

- $a$  è la superficie specifica esterna delle particelle costituenti il mezzo poroso (non si tiene conto di una eventuale porosità interna alle particelle solide);
- $K_f$  è il coefficiente di trasferimento globale;

La (II.2.5) può essere riscritta in termini adimensionali:

$$(1 - \varepsilon) \cdot \rho_p \cdot \frac{\omega^*}{\tau} \frac{\partial \varpi}{\partial \theta} = K_f \cdot a \cdot c_o \cdot (\xi - \xi^*) \quad (II.2.6)$$

Il raggruppamento adimensionale che caratterizza il trasferimento di materia all'interno del film di fluido è il numero di Sherwood definito come:

$$Sh = \frac{d_p \cdot K_f}{D_m} \quad (II.2.7)$$

Esistono in letteratura numerose relazioni sperimentali che esprimono il numero di Sherwood in funzione dei numeri Reynolds e Schmidt, alcune delle quali sono citate nella seguente tabella:

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

**Tabella II.2.1** - Relazioni sperimentali del numero di Sh in funzione di Re e Sc

Queste relazioni sono state ampiamente utilizzate negli studi sul fenomeno di trasferimento di materia tra letto fisso e fluido. Lancia *et al.* (1997), studiando il fenomeno della dissoluzione del calcare in soluzioni acide hanno raccolto e interpretato dati sperimentali sviluppando un modello diffusivo basato sulla teoria del film e valutando il coefficiente di trasferimento di materia liquido-solido con la relazione proposta da Chu *et al.*, (1953).

La relazione di Ranz-Marshall (1952), ricavata da studi sperimentali sullo scambio termico tra una particella e fluido in movimento, è stata ampiamente utilizzata

nello studio dei letti fissi. Mankad *et al* (1997) hanno dimostrato che la relazione suddetta è in grado di interpretare in maniera soddisfacente i risultati sperimentali ottenuti per letti fissi solo quando il numero di Reynolds locale ( $Re_l$ ), definito in tabella, assume valori minori di 100.

### ***II.2.2 Velocità di adsorbimento in soluzione acquosa***

Come già discusso nel paragrafo II.1, lo studio del processo di adsorbimento in soluzione acquosa è reso ancora più complesso da una serie di fattori:

- impossibilità di conoscere a priori le specie chimiche realmente adsorbite;
- influenza del pH e della forza ionica sulla presenza di diverse specie in soluzione e possibili competizioni tra ioni  $H^+$  e  $OH^-$  e cationi o anioni da adsorbire.

In una colonna di adsorbimento che lavora con soluzione acquosa, sono possibili variazioni di pH notevoli con l'avanzare del processo dovute all'adsorbimento delle specie  $H^+$  e  $OH^-$ , che avviene simultaneamente all'adsorbimento della specie che si vuole adsorbire; ciò comporta inevitabilmente continui cambiamenti dell'equilibrio in soluzione e quindi delle specie predominanti. Dunque la forza spingente che compare nell'equazione (II.2.5) varia non solo in funzione dello spazio e del tempo lungo tutta la colonna, ma anche in funzione della composizione della soluzione acquosa anch'essa variabile nello spazio e nel tempo durante l'evoluzione del fenomeno.

### ***II.2.3. Dinamica delle colonne di adsorbimento in soluzioni acquose.***

Bisogna porre l'attenzione su un importante fattore che influenza il fenomeno dell'adsorbimento su letto fisso, la caratteristica monocomponente o multicomponente del sistema. Se il sistema è interessato da una singola specie, questa avrà a disposizione l'intero volume del letto per poter adsorbire, se, invece, il sistema è interessato da 2 o più specie, il volume del letto sarà sottoposto ad una zonazione per effetto della diversa

affinità tra le varie specie nei confronti del carbone attivo (Suzuki M. Adsorption Engineering, Elsevier, 1990).

***Dinamica nei sistemi monocomponente.***

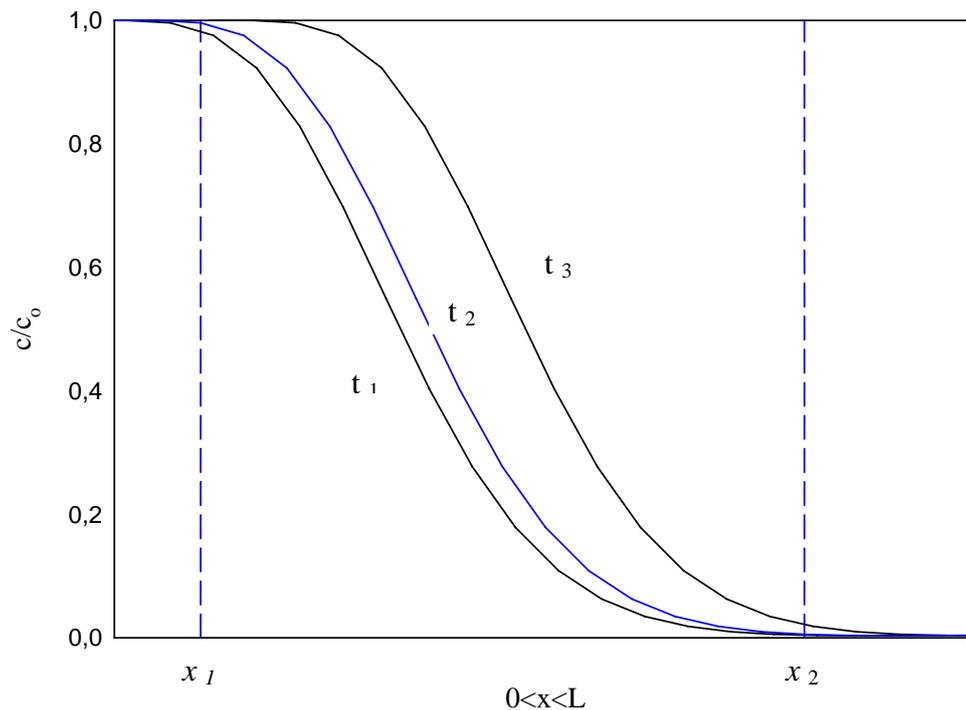
Il sistema di equazioni costituito dalle (II.2.3) e (II.2.6) di seguito riproposte:

$$\frac{L}{v \cdot c_o} \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \rho_p \cdot \frac{\omega^*}{\tau} \frac{\partial \varpi}{\partial \theta} = - \frac{\partial \xi}{\partial x} + \frac{\varepsilon}{Pe \cdot n} \cdot \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} \quad (II.2.3)$$

$$(1 - \varepsilon) \cdot \rho_p \cdot \frac{\omega^*}{\tau} \frac{\partial \varpi}{\partial \theta} = K_f \cdot a \cdot c_o \cdot (\xi - \xi^*) \quad (II.2.6)$$

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

L'integrazione delle equazioni sopraccitate, consente di ottenere le curve di *breakthrough* del letto adsorbente. I tipici profili di concentrazione in colonna sono riportati in figura II.2.2 che riporta la concentrazione adimensionalizzata dello ione adsorbito in relazione alla lunghezza del letto adsorbente.



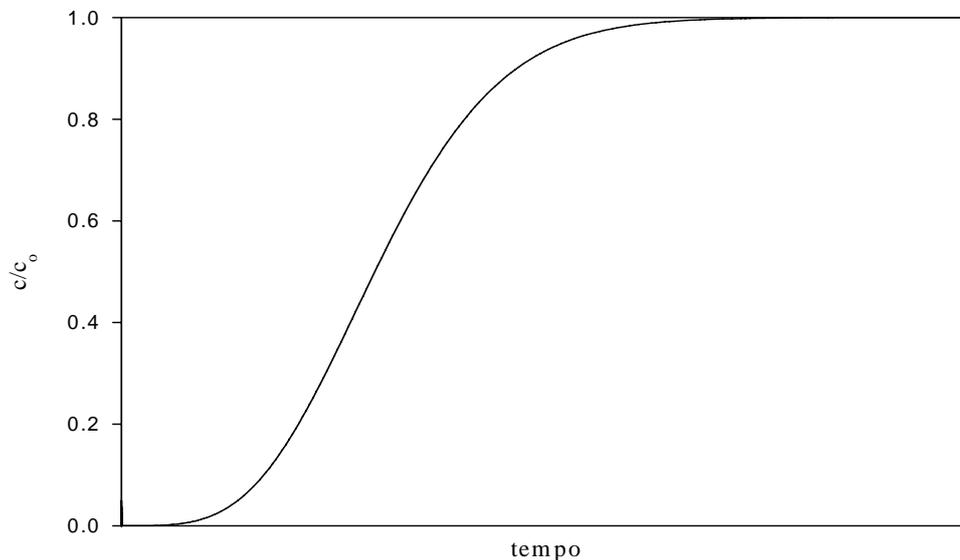
**Figura II.2.2** Andamento caratteristico delle curve di concentrazione del letto adsorbente.

L'analisi di tale figura mostra che, in ogni istante, l'intero trasferimento di materia avviene in una zona ristretta del letto adsorbente (eg. riferendoci all'istante  $t_2$  tale zona è compresa tra le ascisse  $x_1$  e  $x_2$ ) e che essa si mantiene praticamente invariata con il procedere del tempo. Tale zona è detta "zona di trasferimento di materia".

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

In particolare, è stato dimostrato (De Vault, 1943) che per i sistemi nei quali l'isoterma di equilibrio è lineare o sfavorevole, la zona di trasferimento di materia, durante l'evoluzione del fenomeno, si propaga lungo la colonna assumendo un comportamento chiamato "dispersivo o proporzionale" con la lunghezza della zona di trasferimento di materia che cresce in maniera proporzionale alla distanza percorsa nella colonna; al contrario se l'isoterma è favorevole la zona di trasferimento di materia tende ad assumere una lunghezza costante.

Si consideri l'ascissa  $x$  fissata in corrispondenza della sezione finale della colonna ( $x=L$ ); la figura II.2.3 riporta l'andamento della concentrazione adimensionale uscente dalla colonna in funzione del tempo, tale curva è stata introdotta precedentemente e prende il nome di curva di breakthrough.



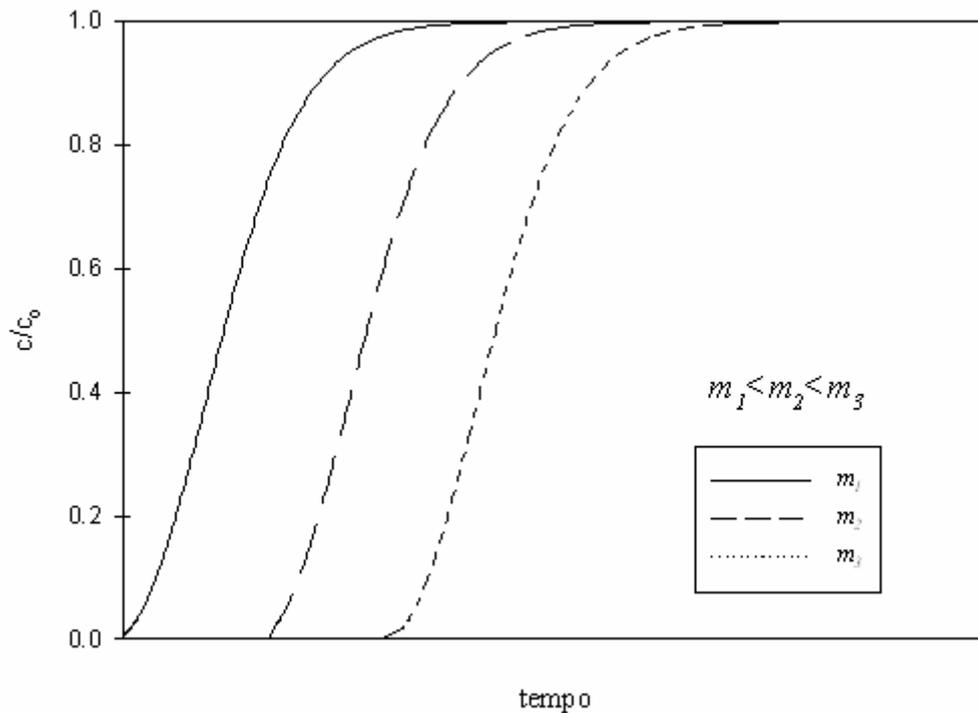
**Figura II.2.3.** Andamento caratteristico della curva di breakthrough del letto adsorbente.

La figura II.2.3 mostra che la concentrazione in uscita dal reattore è crescente con andamento sigmoideale.

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

E'importante ora evidenziare esplicitamente la dipendenza della curva di *breakthrough* da alcune grandezze che caratterizzano il fenomeno e che in campo applicativo ne rappresentano i gradi di libertà.

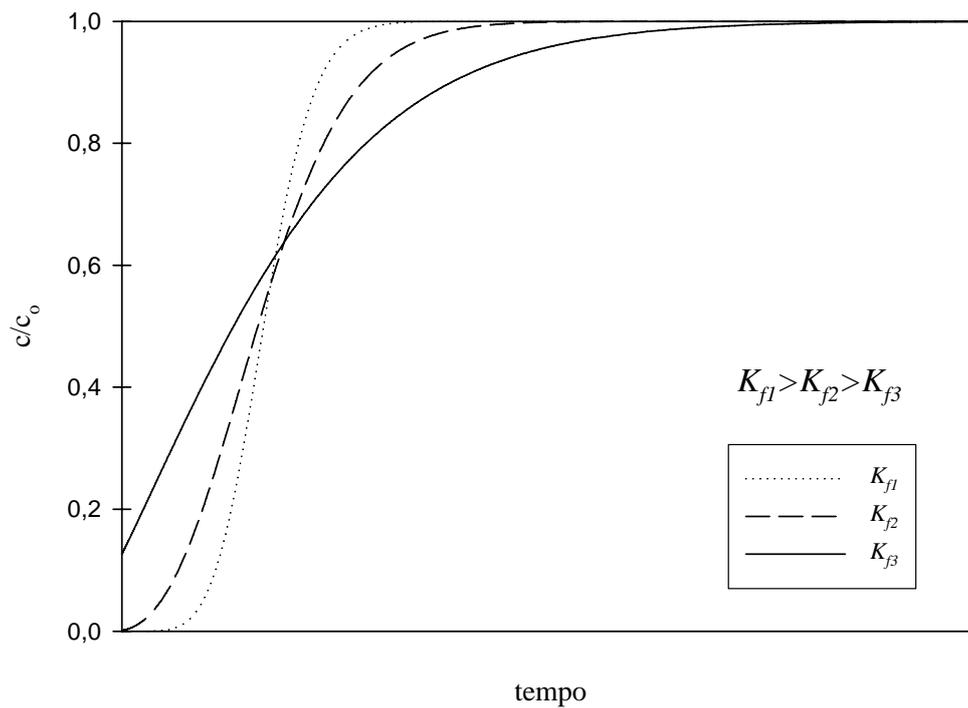
La figura II.2.4 mostra la variabilità della curva di *breakthrough* in funzione della massa di solido adsorbente ( $m$ ); ovvero le curve tracciate si riferiscono a sistemi che differiscono solo per la quantità di solido immesso nel reattore.



**Figura II.2.4.** Variabilità delle curve di breakthrough con la massa.

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

La figura II.2.5 mostra la variabilità della curva di *breakthrough* in funzione del coefficiente di trasferimento di materia  $K_f$  che compare nell'equazione (II.2.6);

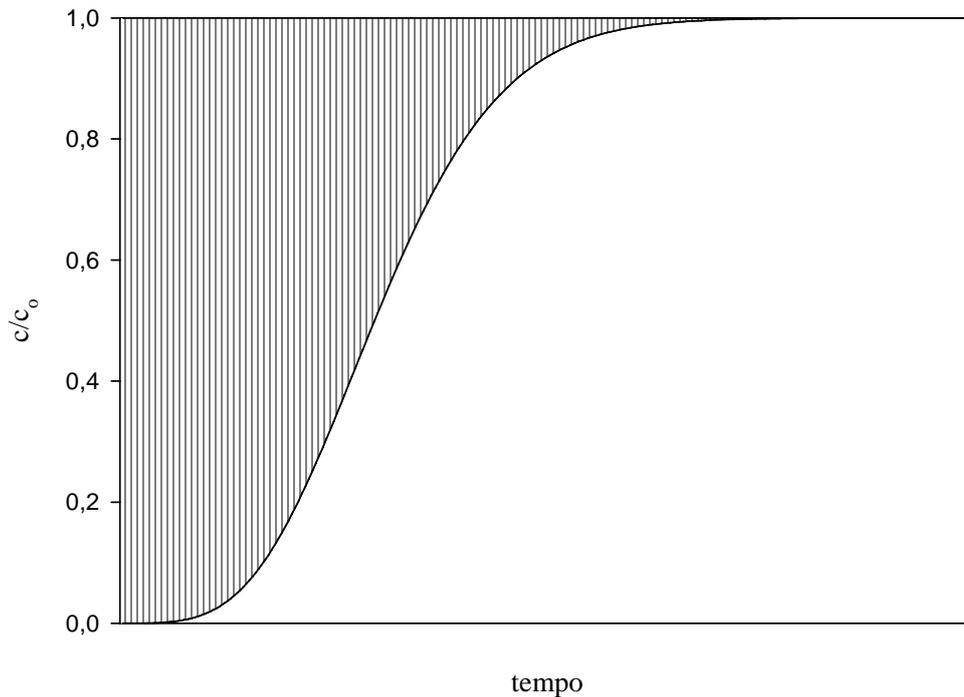


**Figura II.2.5.** Variabilità delle curve di breakthrough con il coefficiente di scambio globale.

Come si nota, al crescere del valore di  $K_f$  le curve di *breakthrough* arrivano prima a saturazione, l'ampiezza della zona di trasferimento di materia si riduce e il punto di inizio salita delle curve risulta ritardato.

Tali andamenti possono essere spiegati correlando il coefficiente  $K_f$  al tempo di evoluzione del fenomeno di adsorbimento, infatti dall'equazione (II.2.6) si evince che il flusso di materia verso il solido risulta essere proporzionale a  $K_f$  e quindi il meccanismo di trasporto è tanto più veloce quanto maggiore è il valore di  $K_f$ .

La quantità di materia adsorbita dal letto completamente saturo risulta proporzionale all'area tratteggiata compresa tra l'asse delle ordinate e la curva di *breakthrough* riportata in figura II.2.6.



**Figura II.2.6.** Curva di breakthrough e metodo per il calcolo della massima quantità adsorbibile.

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

$$Q \cdot c_o \cdot dt - Q \cdot c \cdot dt = m \cdot d\varpi$$

in cui  $Q$  è la portata liquida; in tale bilancio il termine di accumulo rappresenta la quantità adsorbita nell'intervallo di tempo infinitesimo  $dt$ .

Integrando da zero fino all'istante in cui si raggiunge la condizione di completa saturazione del letto, per la quale  $\varpi = \varpi^*(C_o)$  si ottiene la massima quantità adsorbibile:

$$\omega^* = \frac{Qc_o \cdot \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{c}{c_o}\right) \cdot dt}{m} \quad (II.2.7)$$

Si supponga ora che il funzionamento della colonna sia interrotto per un valore fissato del rapporto  $c/c_o$  a cui corrisponde un tempo  $t_b$  (figura II.2.7); in tal caso al termine del processo, il letto non risulta completamente saturo.

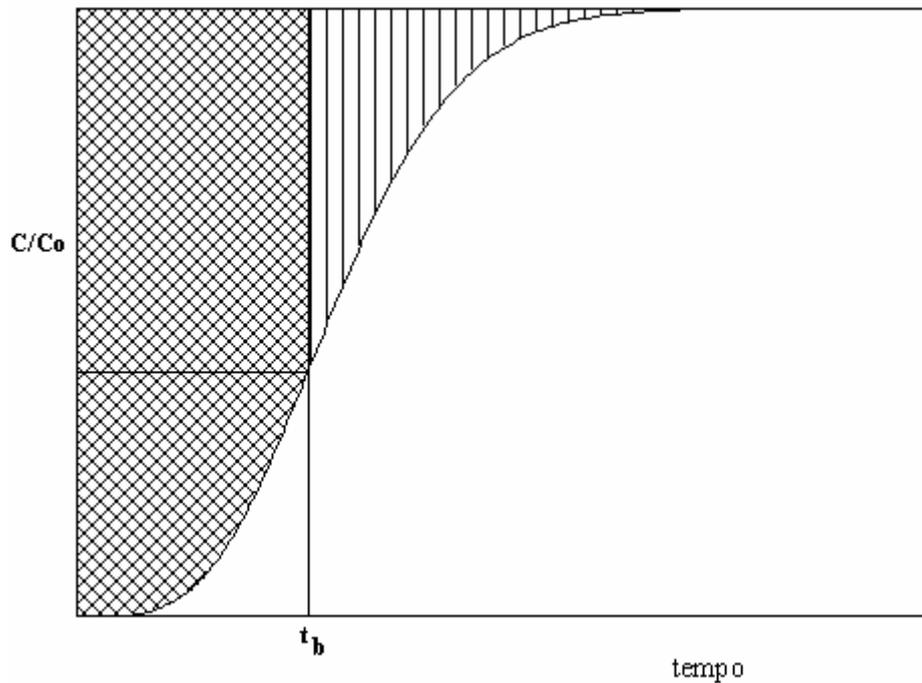


Figura II.2.7. Curva di breakthrough metodo per il calcolo di LUB.

Le due aliquote di aree indicate in figura, si possono suddividere in due parti di letto quella quasi satura e quella poco utilizzata .

La quantità di materia effettivamente adsorbita è proporzionale all'area a sinistra di  $t_b$  tramite la relazione:

$$\varpi(t_b) \cdot m_{tot} = Qc_o \int_0^{t_b} \left(1 - \frac{c}{c_o}\right) dt$$

Nota la quantità adsorbita e il valore di  $\omega^*$  calcolato dalla (II.2.7) , si valutano i grammi di carbone saturo, al tempo  $t_b$ , come:

$$m_s(t_b) = \frac{Qc_o \cdot \int_0^{t_b} \left(1 - \frac{c}{c_o}\right) \cdot dt}{\omega^*} \quad (II.2.8)$$

Il termine  $t_b$ , nel caso in cui il valore corrispondente di  $c/c_o$  è uguale a 0.05, viene definito tempo di *breakpoint*, in tali condizioni si definisce LUB, ossia lunghezza del letto non utilizzato, quella corrispondente alla differenza tra la massa di carbone immesso nel reattore e quello saturo, definito dall'equazione (II.2.8)

Definita in questo modo, la LUB dipende dalla velocità del fluido e ovviamente dal tipo di sorbente e di soluto, ma essa è indipendente dalla lunghezza del letto. Infatti, aumentando la quantità di solido, la curva di *breakthrough* trasla rigidamente di modo che l'area a sinistra di  $t_b$  si amplia, l'altra rimane inalterata. E' bene osservare esplicitamente che la quantità di sostanza adsorbita cresce linearmente col crescere della lunghezza del letto di materiale adsorbente.

Dunque la lunghezza di letto non utilizzato, per una fissata velocità del fluido, può essere valutata in laboratorio con una piccola colonna e poi, passando a scala reale, si aggiunge la lunghezza di letto necessaria per il corretto funzionamento della colonna fino all'istante prestabilito.

Da quanto detto inoltre si evince che un sistema efficiente è caratterizzato da una curva di *breakthrough* molto ripida in quanto prevede un maggiore sfruttamento del letto e quindi una diminuzione della lunghezza di letto poco utilizzato.

### ***Dinamica nei sistemi multicomponenti.***

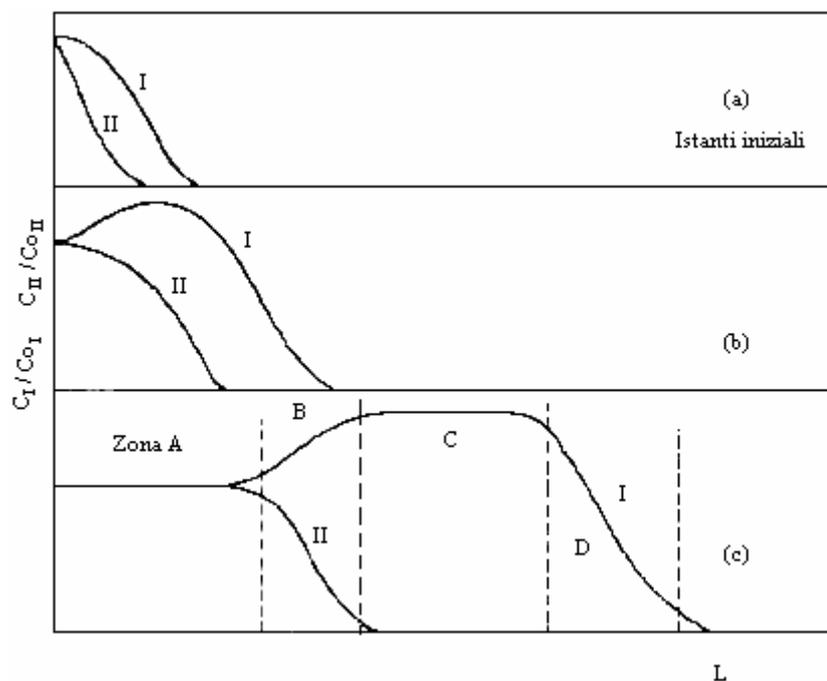
Nel caso dei sistemi multicomponenti i fenomeni di adsorbimento devono considerarsi il risultato della sovrapposizione degli effetti connessi alla presenza di ogni specie, che non si riduce alla sovrapposizione semplice delle curve di *breakthrough*, ma deve considerare l'insieme dei fenomeni di interazione tra le specie presenti, questi si traducono anche in influenze sui fenomeni diffusivi.

Per semplicità espositiva, in seguito si descrive il caso di sistemi bicomponente.

Quando in una soluzione sono contenuti un componente I debolmente adsorbibile e dotato di una cinetica più rapida ed un componente II fortemente

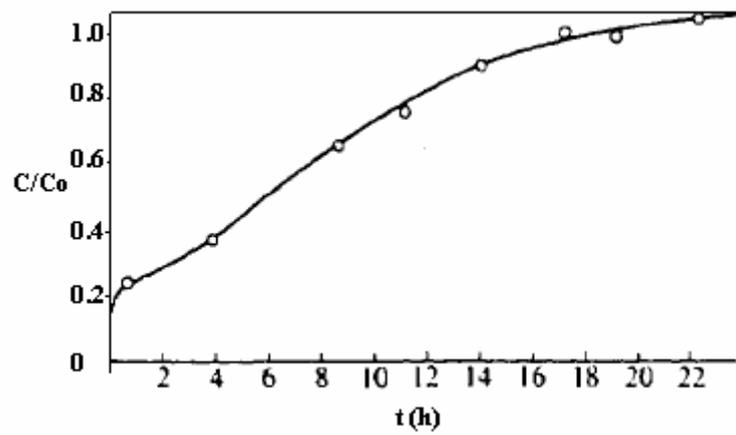
adsorbibile, può capitare che, per effetto di una forte competizione, il componente debole I venga sostituito dal componente forte II (Suzuki M. Adsorption Engineering, Elsevier, 1990). In questo caso, la concentrazione del profilo assume una forma particolare come mostrato in figura II.2.8.a-c, da cui si nota la formazione di quattro zone (A, B, C e D).

Nella zona A, la quantità dei due componenti è praticamente in equilibrio rispetto alla loro concentrazione iniziale. Nella zona B, il componente debole I viene spinto verso la parte terminale della colonna e parzialmente sostituito dal componente forte II. Quindi, nelle zone C e D, si sviluppa un profilo di concentrazione tipico dei sistemi a componente singolo come esposto precedentemente.



**Figura II.2.8.** –Sviluppo della zonazione nell'adsorbimento in sistemi bicomponente.  
(Suzuki M. Adsorption Engineering, Elsevier, 1990)

In figura II.2.9 si riporta una curve di *breakthrough* per questa tipologia di sistemi, si nota che hanno una forma particolare, che differisce in modo più o meno significativo dalla classica forma a sigmoide.



**Figura II.2.9.** –Curva di breakthrough per acque contenenti un sistema multicomponente di ioni adsorbibili. (Kawazoe, K, Kagahu Kogaiu, 1975)