

**La necessità di limitare la presenza delle sostanze inquinanti comporta spesso l'utilizzo di svariati sistemi di abbattimento**

- Adsorbimento:** è un fenomeno che consiste nell'adesione e nel concentramento di sostanze disciolte o aerodisperse a ridosso della zona superficiale di un corpo.

## L'adsorbimento

Il termine generale  
assorbimento include:

### □ l'adsorbimento

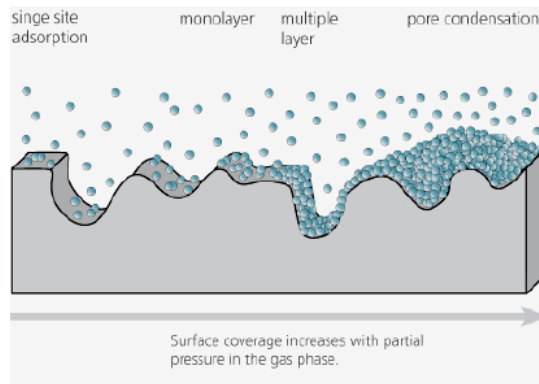
□ processo per cui il soluto aderisce ad una superficie solida

### □ l'assorbimento

□ processo per cui il soluto si diffonde in un solido poroso ed aderisce alle superfici interne

### □ chemioassorbimento

□ l'assorbimento del soluto è compiuto per mezzo di una reazione chimica con il solido, il processo è denominato.

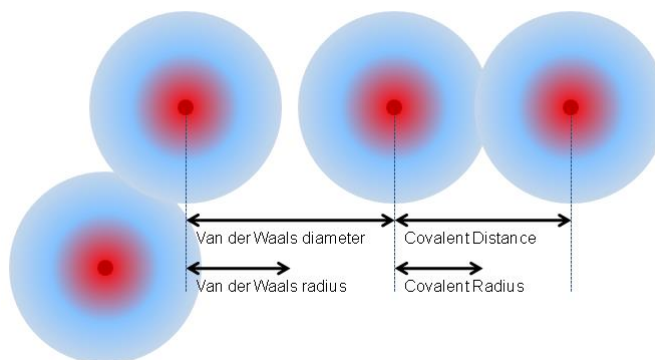


Antonio Licciulli Scienza e tecnologia dei materiali

## Che cos'è l'adsorbimento

L'**assorbimento fisico** è un fenomeno di superficie, che comporta un legame relativamente debole tra le specie chimica della fase liquida ed il [sito attivo](#) della superficie solida (ad esempio [forze di Van der Waals](#)).

L'**assorbimento chimico** indica una più forte interazione, che implica [legami chimici](#) di natura [ionica](#) e/o [covalente](#).



## Che cos'è l'adsorbimento

### Adsorbimento fisico

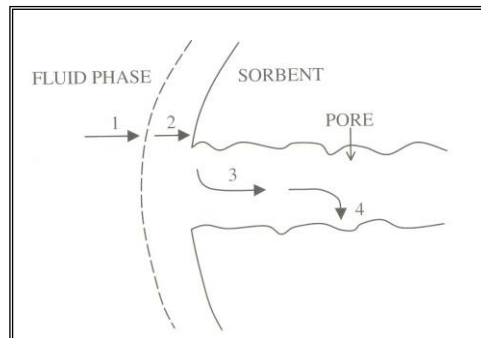
- forze di dispersione di Van Der Waals
- forze elettrostatiche dipolo-dipolo
- reversibile
- dipendente dalla temperatura
- relativamente non specifico
- cineticamente veloce
- possibilità di formazione di diversi strati di adsorbato sulla superficie del solido

### Adsorbimento chimico

- legami covalenti
- reazione chimica
- irreversibile
- specifico
- cineticamente più lento
- consente la formazione di un solo strato di adsorbato sulla superficie adsorbente



## Processi di trasporto



1. trasferimento dell'adsorbato dal bulk di fase fluida al film superficiale che riveste le particelle di adsorbente;
2. trasferimento dell'adsorbato attraverso il film superficiale delle particelle di adsorbente;
3. trasferimento dell'adsorbato dalla superficie delle particelle all'interno dell'adsorbente, attraverso la rete dei pori;
4. legame fisico o chimico dell'adsorbato alla superficie interna dell'adsorbente

La quantità di molecole che può essere adsorbita dipende da molti fattori, tra cui (mod. R. Iannelli, D. Nesti ed Al., 2004):

- Caratteristiche chimiche del solido adsorbente e delle molecole adsorbite (**peso molecolare**);
- Struttura del solido adsorbente e natura fisica della superficie esposta all'adsorbimento;
- Affinità tra adsorbente e molecole da adsorbire (**polarità**);
- Saturazione in idrocarburi;
- Temperatura;
- Concentrazione idrogenionica (**pH**);
- Concentrazione della sostanza adsorbita (c.d. adsorbato).

## La superficie specifica

- La superficie specifica è l'area superficiale per unità di massa espressa in  $\text{m}^2/\text{g}$
- E' importante misurarla
  - sulle polveri per valutare il grado di reattività durante la sinterizzazione
  - sui sinterizzati per valutare il grado di densificazione
  - per valutare la qualità di materiali assorbenti, filtranti, catalizzatori (zeoliti, carbone attivo, gel di silica)
- Superficie specifica di un cubetto:

$$S/P = S/(d \cdot V) = 6x^2 / (x^3 d) = 6 / x \cdot d$$

□ S= superficie totale, P= peso X= lato del cubo (oppure  $\Phi$ ) d= densità

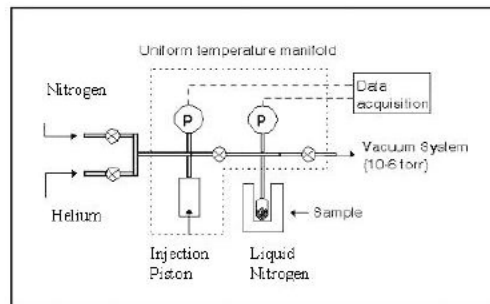


## Il metodo BET

- Il metodo principale di misura della superficie specifica di un materiale microporoso è per adsorbimento dei gas (metodo BET) sviluppato da Brunauer Emmett e Teller.
- La misura si effettua a basse temperature e pressioni ( $-200^{\circ}\text{C}$ ) e consiste nella valutazione del volume  $V$  di gas ( $\text{N}_2$ ) adsorbito dal solido a varie pressioni ( $P$ ) inferiori alla pressione di saturazione  $P_s$ , da cui si calcola il volume adsorbito ( $V_m$ )

Equazione di BET:

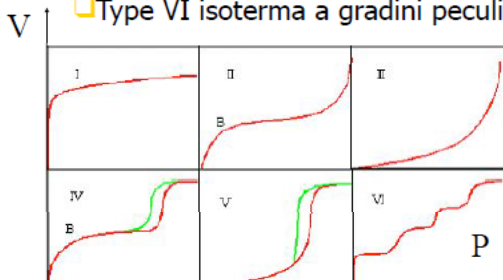
$$P/(V(P_s - P)) = 1/V_m C + (C-1)P/V_m C P_s$$

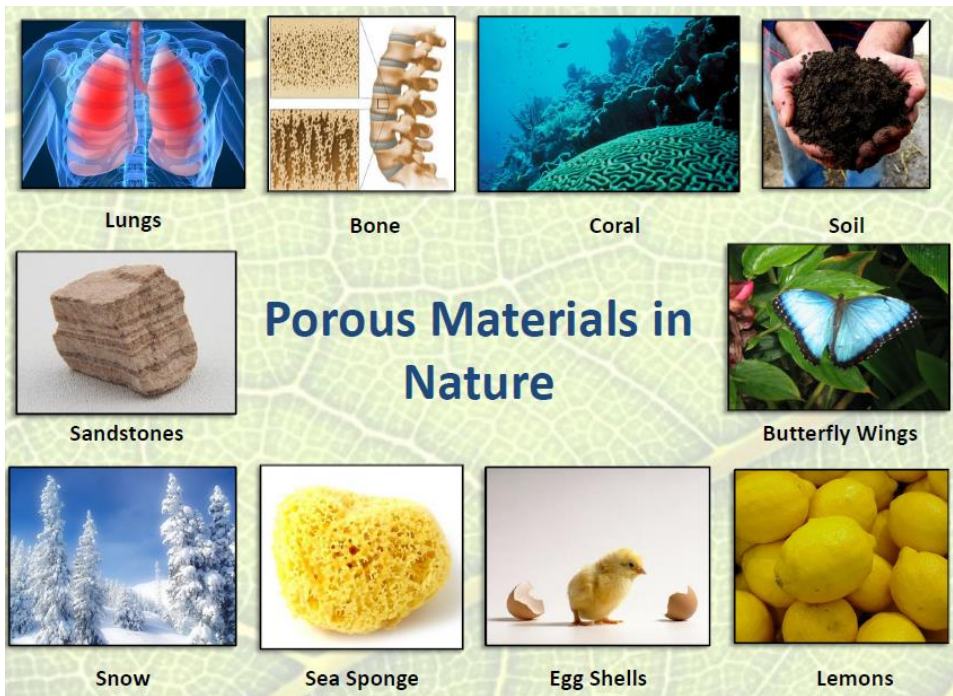


## Isoterme di assorbimento desorbimento

- Type I isoterma tipica dei solidi microporosi e delle isoterme di chemisorbimento
- Type II is shown by finely divided non-porous solids.
- Type III and type V are typical of vapor adsorption (i.e. water vapor on hydrophobic materials).
- Type VI and V isteresi generata da condensazione capillare dell'adsorbato nei mesopori

Type VI isoterma a gradini peculiare di alcuni carboni attivi

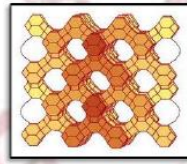




## Zeolites

– Micropores are part of their crystal structure:

- Most are synthetic
- Alumino-silicates
- Silicalite = no aluminum
- Cation can be  $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $NH_4^+$ , etc
- Pore shape needs to be incorporated into pore size calculation for accurate results
- Some adsorbates are better than others



*Inorganic, ordered structure*

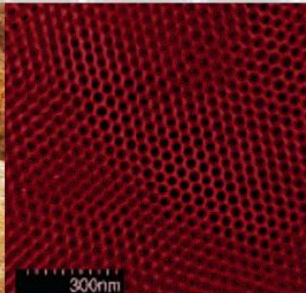
## Pore Type (size)

Micropores (< 2 nm)



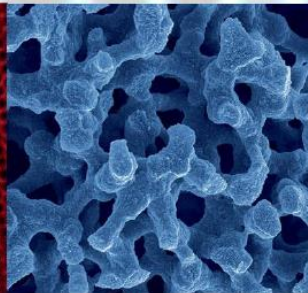
Surface of a chicken egg shell

Mesopores (2-50 nm)



Carbon membrane

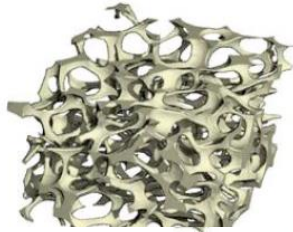
Macropores (< 50 nm)



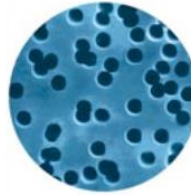
Monolithic column

## Pori chiusi e aperti

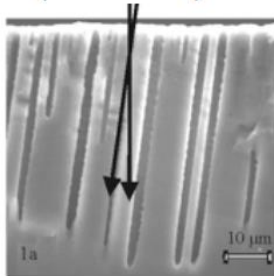
□ Pori aperti e permeabili



□ Pori chiusi



□ Pori aperti e non permeabili



## Classificazione delle porosità di un materiale

□ **Micropori** fino a 20 Å

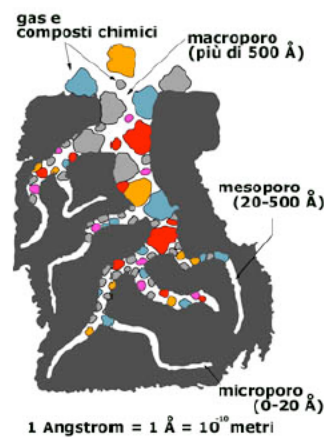
□ interamente microporosi sono le zeoliti

□ **Mesopori** da 20Å fino a 500Å

□ tipici nei materiali non cristallini (carboni attivi, gel di silice)

□ **Macropori** da 500Å fino a 1000Å suddivisi in

- microcapillarità
- capillarità
- macrocapillarità



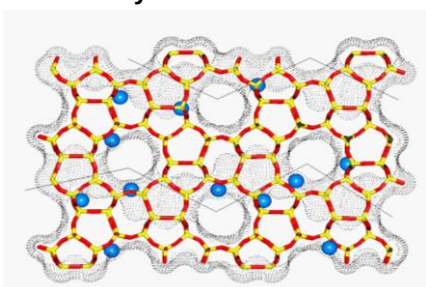
Capacità di adsorbimento di un materiale  
Micro-meso-macro poroso (carbone attivo)

## Definizione IUPAC di materiali porosi

- microporosi: diametro dei pori fino a 2 nm
  - mesoporosi: diametro dei pori da 2 a 50 nm
  - macroporosi: diametro dei pori oltre i 50 nm
- ➡ Dimensioni molecolari

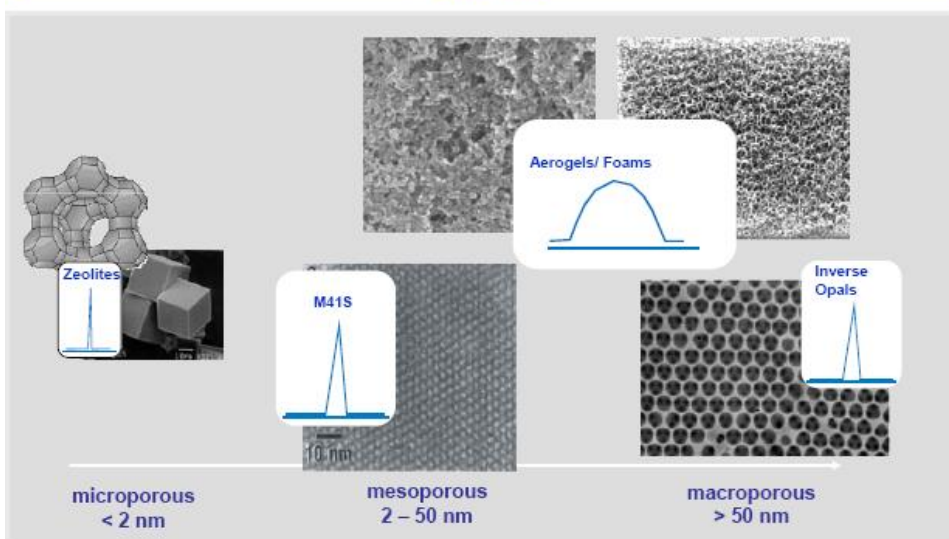
Microporous= **ZEOLITES**

porosity is controlled by the crystalline structure



**Shape-selectivity**  
**Molecular sieves**

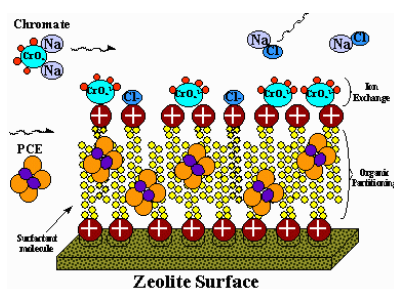
## Pore Sizes



## SURFACTANT-MODIFIED ZEOLITE (SMZ) FOR REMOVING CONTAMINANTS FROM WATER

A Research and Development Program Under the Direction of  
[Professor Robert S. Bowman](#)

Charge-balancing cations present on the raw zeolite surface (typically  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , and  $\text{Mg}^{2+}$ ) can be replaced by high-molecular-weight quaternary amines (also known as **cationic surfactants**) such as hexadecyltrimethylammonium (HDTMA).



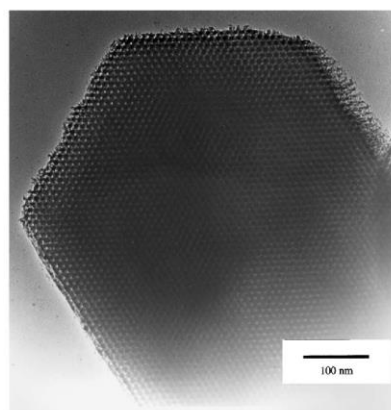
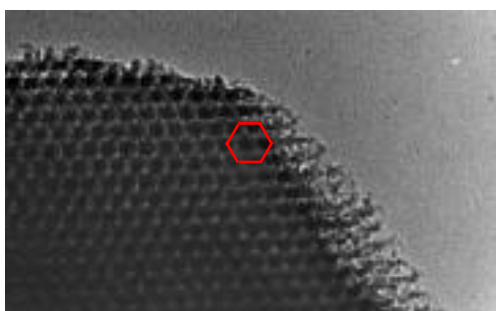
These quaternary amines exchange irreversibly with cations on the external surface of the zeolite. Sorption of the quaternary amine profoundly alters the chemistry of the zeolite's external surface; a bilayer-like structure is formed, causing the charge on the surface to change from negative to positive.

The quaternary amines are too large to enter the internal pore structure of the zeolite, and the internal or zeolitic exchange sites potentially remain available to sorb smaller inorganic cations. The positive surface charge provides sites for sorption of anions such as chromate and nitrate.

## MCM (Mobil Composite of Matter)

Nel 1991, gli scienziati della Mobil Oil Corporation sintetizzarono la prima silice mesostrutturata ('mesoporous templated silicas', acronimo MTS), denominata M41S, basata su un meccanismo definito come 'liquid crystal templating' (LCT).

Seguendo questo metodo sono stati preparati solidi altamente porosi con pori  $> 2$  nm ed aree superficiali che raggiungono valori  $> 1000$  m<sup>2</sup>/g. I materiali appartenenti alla famiglia M41S sono denominati MCM (Mobil Composite of Matter).



## MCM-type Materials

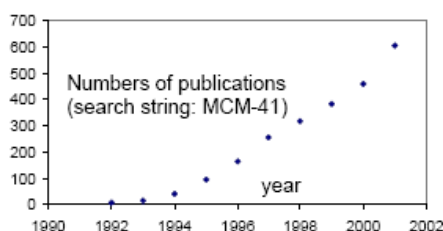
**1971:** US Patent 3,556,725 (Sylvania Electric Products)  
Synthesis of porous  $\text{SiO}_2$  from TEOS und surfactant.  
However, no characterization of the material!

**1991** Patent: Mobil Oil Co. (J. S. Beck et al., WO 91/11390)

Kresge et al., *Nature* **1992**, 359, 710.

Beck et. al., *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10834.

Characterization via  
X-ray, TEM, adsorption



**MCM 41, 48, 50 =  
Mobil Composition  
of Matter**

**1994** the first non-silica based mesoporous materials

**1999** the first mesoporous carbons

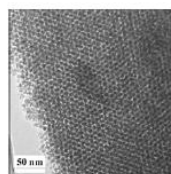
## Sntesi di materiali MCM (Mobil41S)

Questi materiali mesoporosi hanno struttura regolare con diametro dei pori variabile tra i 2 ed i 10 nm. **Per la loro sintesi si utilizza una fonte di silicio che, in soluzione acquosa, subisce un'idrolisi ed una successiva condensazione.** La presenza di surfattanti organici (o tensioattivi) durante l'idrolisi del silicato determina la formazione di un materiale composito organico-inorganico (Beck et al., 1994).

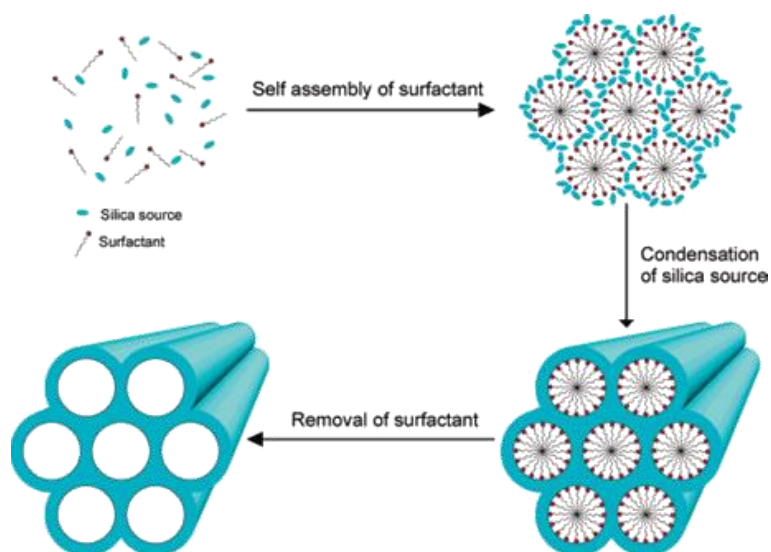
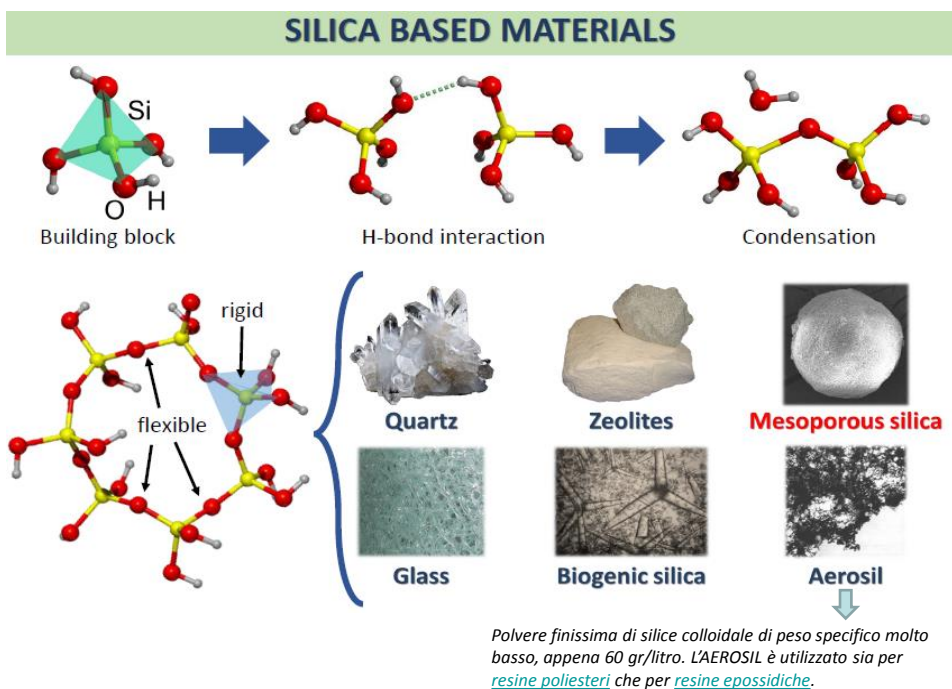
Le molecole organiche, fungenti da strutturanti, non sono singole molecole organiche ma sono autoassemblate in cristalli liquidi. La formazione dei composti inorganici-organici è basata su interazioni elettrostatiche tra i surfattanti caricati positivamente e le specie silicatiche in soluzione caricate negativamente.



Alcuni tensioattivi in elevata concentrazione formano strutture tubolari impaccate



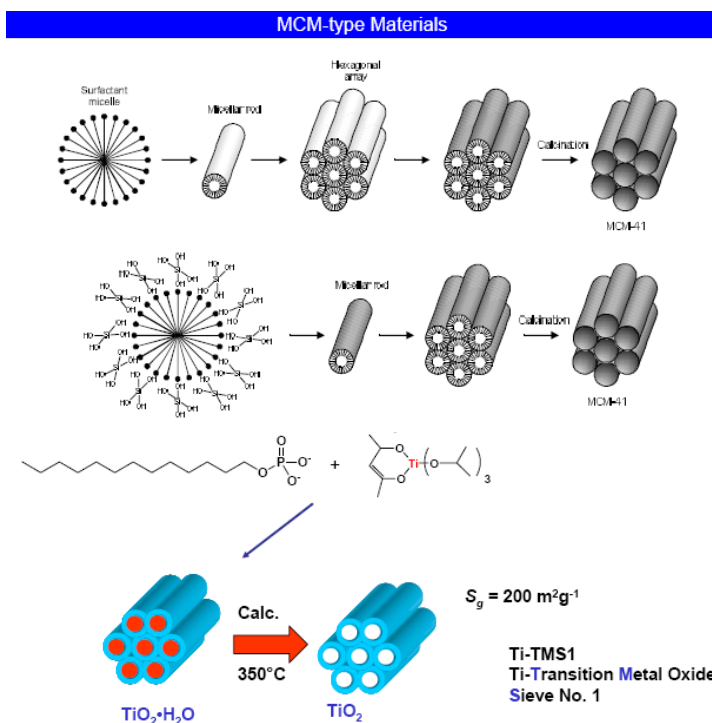
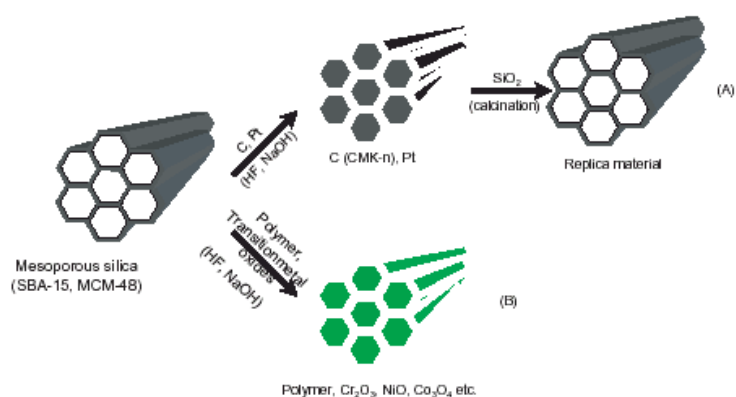
Tali strutture funzionano come stampi per la produzione di materiali mesoporosi



Una più rapida formazione dell'MCM-41 si ottiene con surfattanti a catena più lunga. La sintesi degli M41s è molto versatile e permette, variando opportunamente alcuni parametri sintetici (pH, temperatura) e il tipo e la concentrazione di alcuni reagenti (tensioattivo, sorgente di silice), di ottenere sistemi mesoporosi ordinati caratterizzati da diverse proprietà morfologiche e strutturali.

Not only silicas...

- ▶ other sol-gel oxides ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,...)
- ▶ replica materials by casting

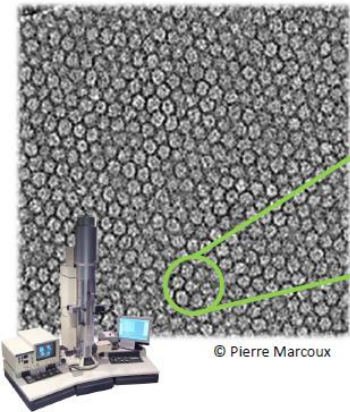
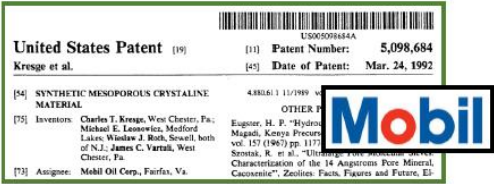


| Nome mesofase | Sorgente di silice                            | Strutturante                                            | Condizioni di reazione                                    | Ambiente       | Intervallo delle dimensioni dei pori (diametro/nm) |
|---------------|-----------------------------------------------|---------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|----------------|----------------------------------------------------|
| MCM-41        | Silicato di sodio o fumo di silice            | Alogenuri di alchiltrimetilammonio                      | Sintesi idrotermale/373 K per x giorni                    | Alcalino       | 2-10                                               |
| MCM-48        | Tetraetilortosilicato (TEOS) o fumo di silice | Alogenuri di cetiltrimetilammonio o surfattanti gemelli | Sintesi idrotermale/373 K per x giorni                    | Alcalino       | 2-10                                               |
| HMS           | TEOS                                          | Ammine primarie                                         | Temperatura ambiente/18 h                                 | Acido/Alcalino | 2-10                                               |
| MSU-n         | Tetraetil- o tetrametilortosilicato           | Poli (ossidi di etilene)                                | Temperatura ambiente/ageing per x giorni                  | Neutro         | 2-15                                               |
| SBA-15        | Tetraetilortosilicato o metasilicato di sodio | Copolimeri a blocchi a base di ossido di etilene        | Sintesi idrotermale / 24 h                                | Acido          | 5-30                                               |
| SBA-16        | TEOS                                          | Copolimeri a blocchi a base di ossido di etilene        | Sintesi idrotermale / 24 h                                | Acido          | 5-30                                               |
| FSM-16        | Silicato con struttura a strati (Kanemite)    | Alogenuri di alchiltrimetilammonio                      | Temperatura ambiente/6 h                                  | Alcalino       | 2-10                                               |
| PCH           | Argille e TEOS                                | Alogenuri di alchiltrimetilammonio e alchilammine       | Temperatura ambiente/9 h                                  | Alcalino       | 1.5-3                                              |
| KIT-1         | Silice colloidale                             | Alogenuri di alchiltrimetilammonio                      | Sintesi idrotermale/373 K per x giorni / aggiunta di EDTA | Alcalino       | 2-10                                               |

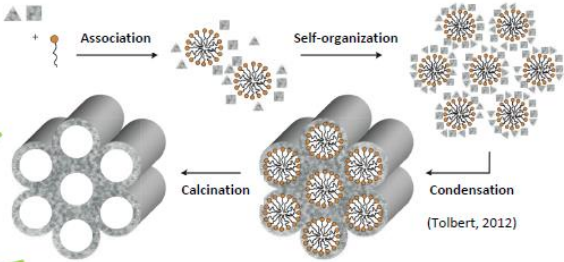
MESOPOROUS SILICA MATERIALS

FIRST SYNTHESIZED IN 1990s

- **Ordered** arrangement of cylindrical pores
- Pores: **mesoporous** size (2-10 nm)
- **High surface area**: up to 1000 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>
- **Functionalizable**
- **Cheap and easily synthesizable**



© Pierre Marcoux



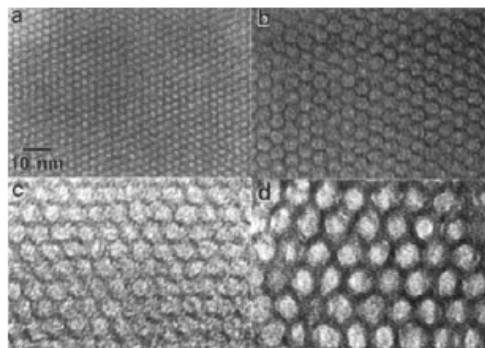
Ordered at the *long* range - Amorphous at the *short* range

APPLICATIONS

Separation - Catalysis – Sensors – Drug Delivery

## MCM-type Materials

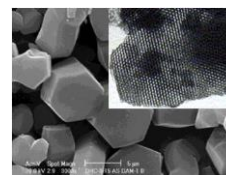
- High specific surface area ( $> 800 \text{ m}^2/\text{g}$ )
- Control of pore size (1.5-30 nm)
- Narrow pore radii distribution
- Amorphous network with many Si-OH
- Flexible network chemistry  
(oxides, sulfides, doping)
- Control of pore dimension (1, 2, 3-D)
- Various templates (neutral, ionic)



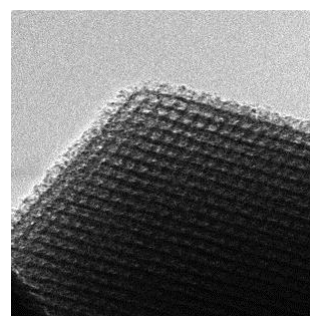
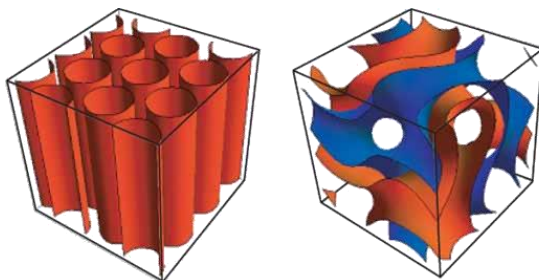
## Tipologie di silici mesostrutturate

Le tipologie sono classificate con i seguenti acronimi:

- Hexagonal Mesoporous Silica (HMS);
- Michigan State University (MSU);
- Korea Advanced Institute of Science and Technology (KIT);
- Santa Barbara Amorphous (SBA);
- Porous Clay Heterostructure (PCH);
- Folded-Sheet Mesoporous Material (FSM).



HMS

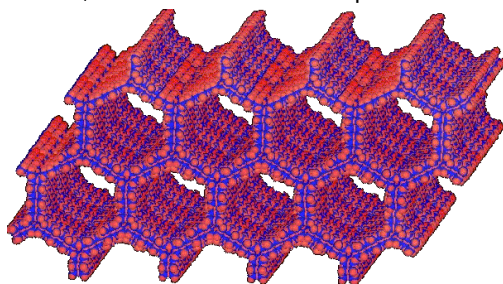


SBA

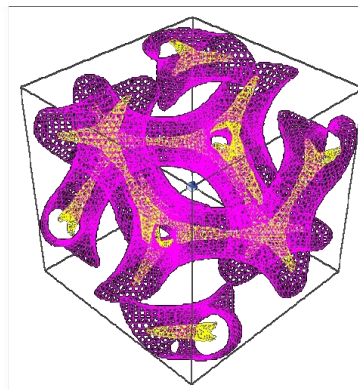
## MCM (Mobil Composite of Matter)

Alla famiglia di materiali M41S appartengono:

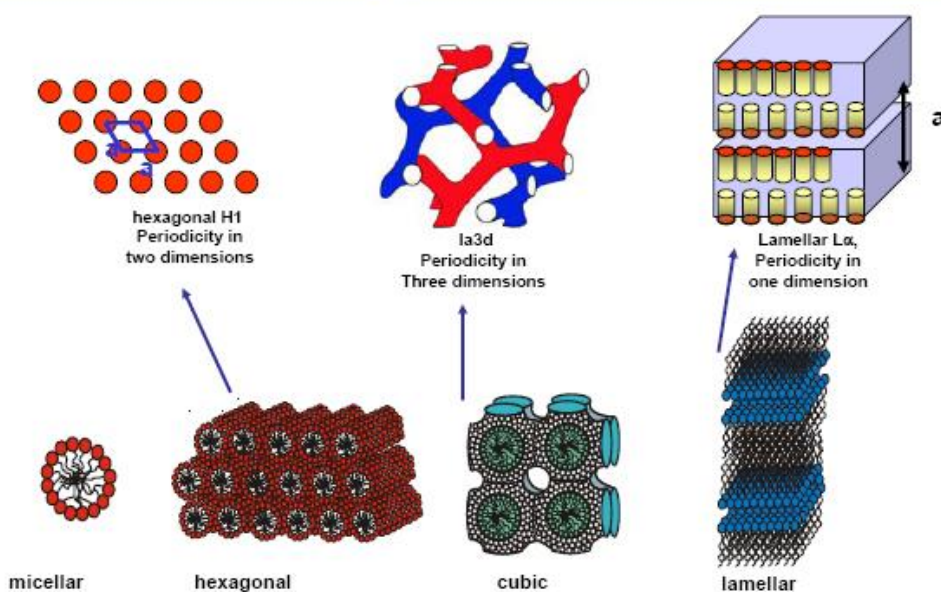
MCM-41, che ha una struttura dei pori monodimensionale, ordinata esagonale



MCM-48, con struttura tridimensionale giroidale a simmetria cubica.

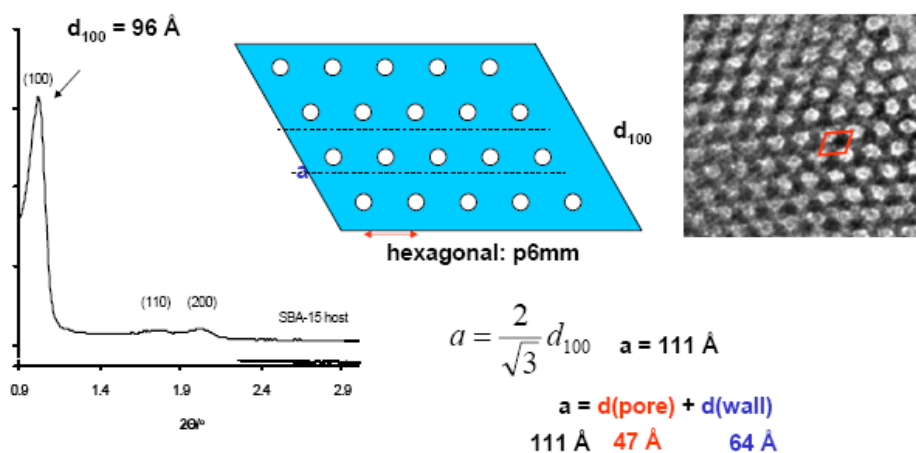


## MCM-type Materials

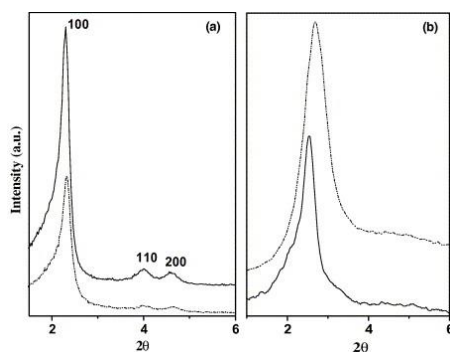


## MCM-type Materials

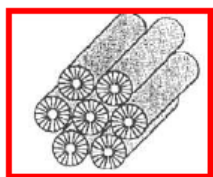
## SBA-15



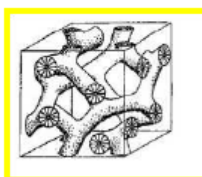
Zhao et al., *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 6024.



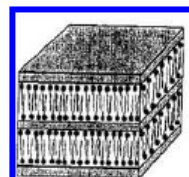
Tutti questi materiali vengono definiti semi-cristallini in quanto presentano pori con pareti amorphe ma organizzati in una struttura porosa caratterizzata da ordine a lungo raggio. Ognuno di essi presenta un profilo di diffrazione ben definito indicativo della propria mesofase ordinata.



MCM-41 ( $p6mm$ )

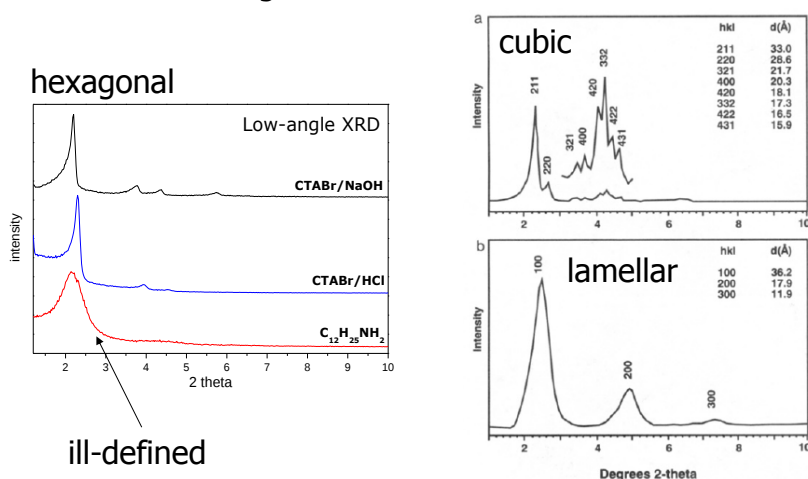


MCM-48 ( $la3d$ )



Lamellare

The mesophase symmetry may be revealed by X-ray diffraction at low angle



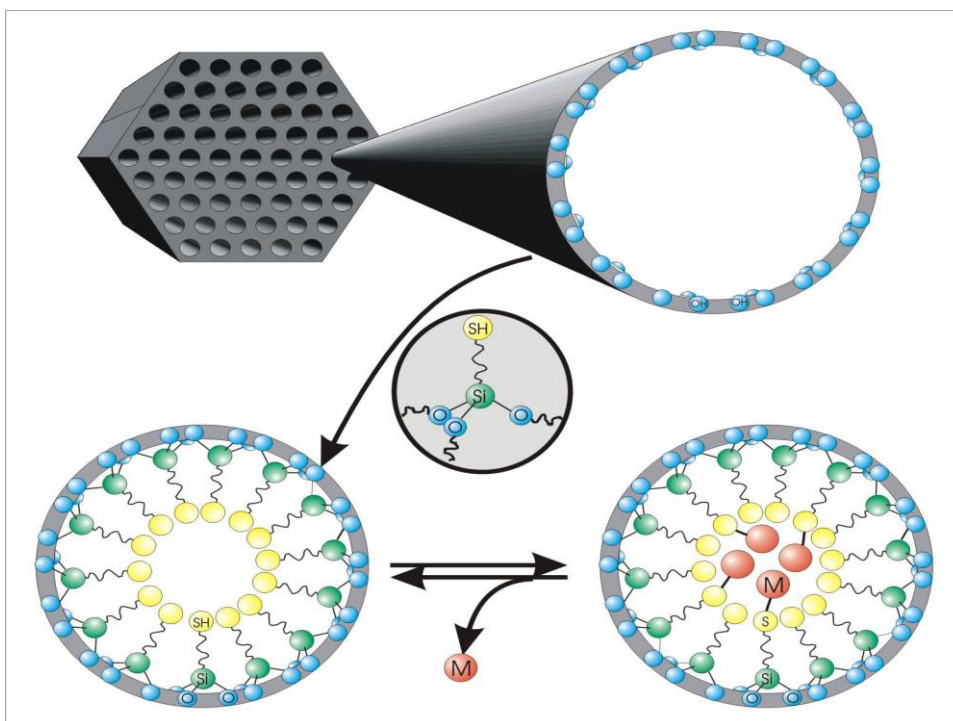
**I MATERIALI PURAMENTE SILICEI  
SONO CHIMICAMENTE INATTIVI**

ma

**POSSONO VENIR  
FUNZIONALIZZATI**

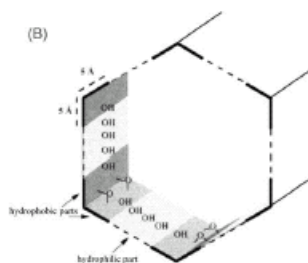


Attraverso processi chimici, più o meno complessi, che avvengono in fase di sintesi della matrice o anche post-calcinazione, si può innestare sulla superficie del materiale una tipologia pressoché infinita di molecole che ne funzionalizzano la superficie. In altri casi, le porosità vengono sfruttate come contenitori (assorbimento selettivo di molecole, rilascio controllato di enzimi).



In silica-based materials the surface may be covered by

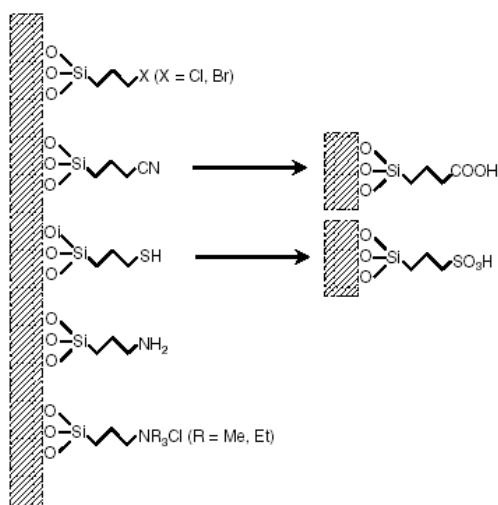
- Silanols (Si-OH)
- Si-O-Si bridges
- Physisorbed water



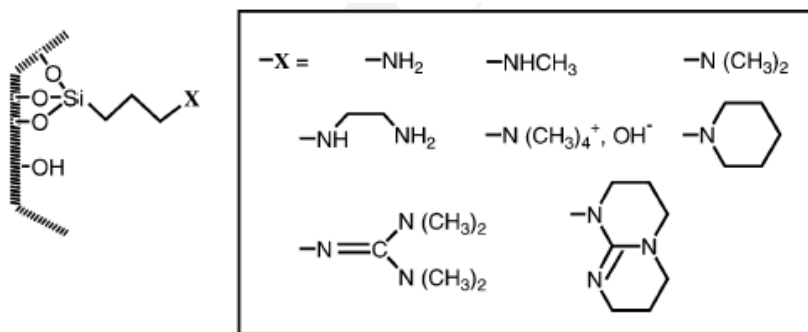
- The amount and distribution of these species affect the hydrophobic/hydrophilic properties of the surface
- Si-OH species are reactive functionalities for the incorporation of catalytic active species

D. Brunel, A. Cauvel, F. Di Renzo, F. Fajula, B. Fubini, B. Onida and E. Garrone,  
*New J. Chem.*, **24** (2000) 807.

Frequently used alkylsilanes for anchoring molecules. These functional groups can also be used as active catalytic sites by themselves.



### Organic BASES anchored to MCM-41 surface

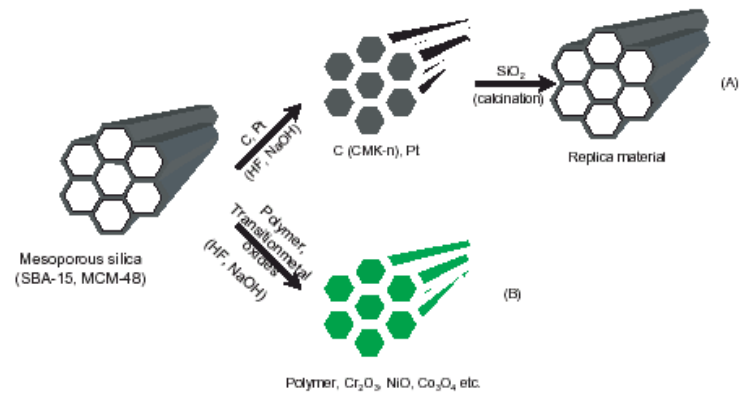


Post-synthesis grafting

Brunel *et al.* *Catalysis Today* 2629 (2002) 1–14

Not only silicas...

- ▶ other sol-gel oxides ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,...)
- ▶ replica materials by casting



Ordered mesoporous silicas used as:

- catalyst
- sensors
- hosts for immobilized molecules (enzymes)
- hosts for mobile molecules (drug release)

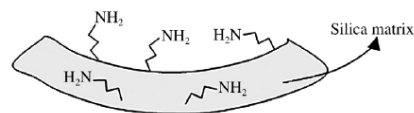
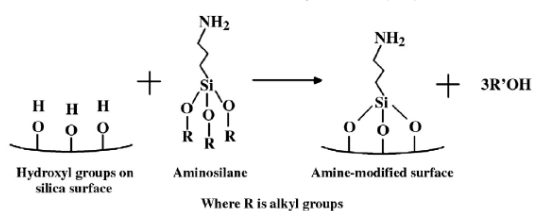


## Ordered mesoporous silica (OMS) as an adsorbent and membrane for separation of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>)

Thiam-Leng Chew, Abdul L. Ahmad, Subhash Bhatia \*

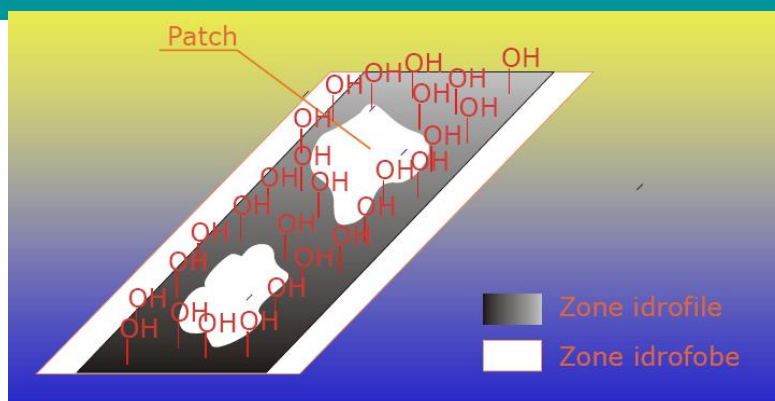
School of Chemical Engineering, Engineering Campus, Universiti Sains Malaysia, Seri Ampangan, 14300 Nibong Tebal, Pulau Pinang, Malaysia

| Aminosilane / polymer                                                                                                                                                                                                                                                                 | Molecular structure |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| 3-Aminopropyltriethoxysilane<br>(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> Si(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>                                                                                                                                                    |                     |
| N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltriethoxysilane @<br>N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxymethylsilane<br>(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> Si(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>                                       |                     |
| 3-Aminopropyltrimethoxysilane<br>(CH <sub>3</sub> O) <sub>3</sub> Si(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>                                                                                                                                                                   |                     |
| Aminoethylaminopropyltrimethoxysilane @<br>N-[3-(trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamine @<br>[1-(2-aminoethyl)-3-aminopropyl]trimethoxysilane<br>(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> Si(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> |                     |
| 3-[2-(2-Aminoethylamino)ethylamino]propyltrimethoxysilane @ 1-[3-(trimethoxysilyl)propyl]diethylenetriamine<br>(CH <sub>3</sub> O) <sub>3</sub> Si(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>                 |                     |
| 3-(methoxymethyl)propyltriethoxysilane<br>(Alkoxy)silane) <sub>3</sub> Si(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NHCH <sub>3</sub>                                                                                                                                                            |                     |
| 3-(phenylamino)propyltriethoxysilane<br>(Alkoxy)silane) <sub>3</sub> Si(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                                                                                                                                                |                     |



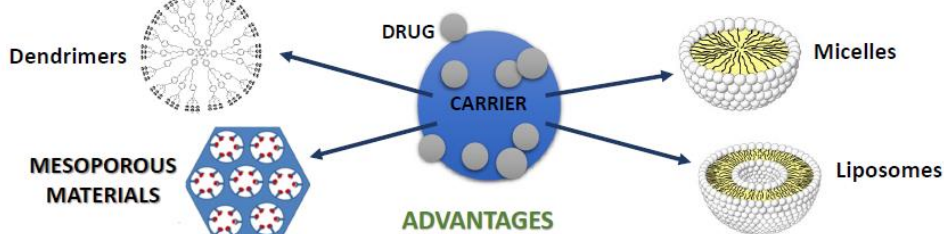
## Applicazioni:

1. Catalisi → Conversione di molecole organiche tossiche
2. Setacci molecolari → Separazione di molecole inquinanti
3. Elettronica
4. Nanotecnologie

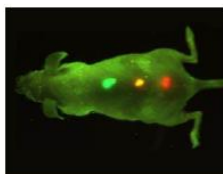
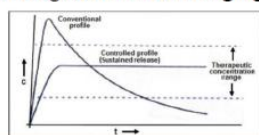


## DRUG DELIVERY SYSTEM

Pharmaceutical formulation that can control the dissolution rate of the active principle in the body and/or target specific organs.



- **enhance the therapeutic activity** (prolonging drug half-life, improving solubility, reducing immunogenicity);
- release drugs in a **sustained or stimuli-triggered** fashion;
- **active targeting** (through modification of carriers with ligands) to enhance the therapeutic efficacy and reduce the side effects;
- allow **targeted in-vivo imaging**.

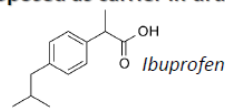


## MESOPOROUS SILICA for DRUG DELIVERY

Mesoporous silica (MCM-41) has been proposed as carrier in drug delivery system in 2001

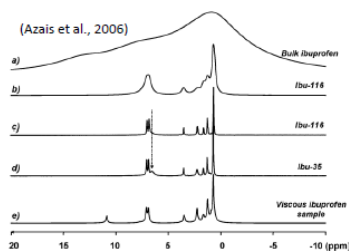
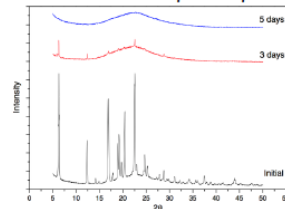
(Vallet-Regi et al., 2001)

- ✓ Its morphological and chemical features can be easily tuned → can host a great variety of compounds.
- ✓ Functionalization possible.
- ✓ Mesoporous Silica Nanoparticles → intracellular delivery.

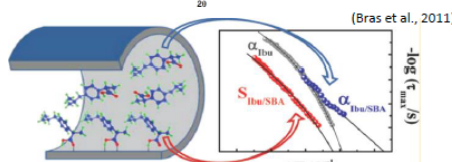


Confinement in mesoporous materials can stabilize the amorphous phase of molecules

(Mellaerts et al., 2007)  
(Qian et al., 2012)



CP-MAS-NMR  
Ibuprofen in a liquid like state (high mobility)

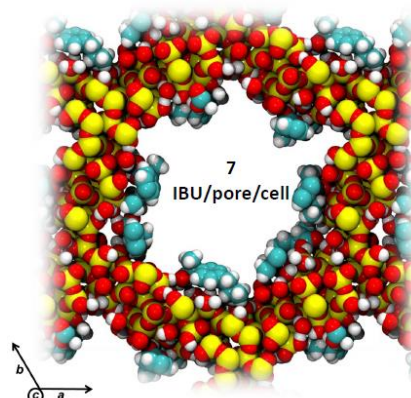
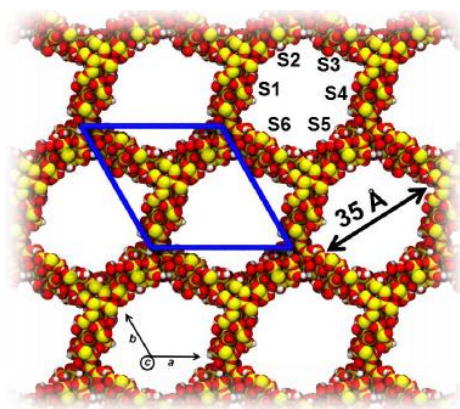
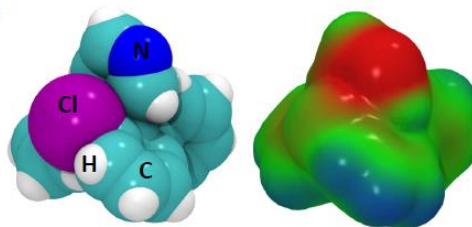


RELAXATION DIELECTRIC SPECTROSCOPY  
Ibuprofen in two families: interacting and free

Mesoporous silica can act as a reservoir to keep drug level in the therapeutic range also with only one application.



**Clotrimazole:**  
popular anti-fungal compound



la Repubblica.it

Ambiente

Inserisci il t

Home Pubblico Affari&Finanza Sport Spettacoli&Cultura Motori Viaggi Moda Casa  
Repubblica TV Cronaca Esteri Scienze Tecnologia **Ambiente** Scuola&Giovani Repubblica@Scuola

INQUINAMENTO

## Droga e troppi farmaci i pesci diventano ermafroditi

Il caso dei gobioni nel tratto francese della Dora: a causa degli scarichi nei fiumi, la maggior parte degli esemplari hanno sia i tratti sessuali maschili che quelli femminili. Ma non è un caso isolato. E la contaminazione delle acque mette sempre più a rischio anche gli essere umani

di ELENA DUSI



Un gobione

ORMONI, cocaina, antibiotici: per le droghe e i farmaci consumati dagli umani, tutte le strade portano ai fiumi. Dopo essere state espulse dal nostro organismo, queste sostanze finiscono così col rinnovare la loro azione nell'organismo dei pesci. A farne le spese in questo momento sono i gobioni del tratto francese della Dora, che imbottiti di anticoncezionali hanno perso la loro identità sessuale.

A valle del villaggio di Vertolay, che ospita uno stabilimento della Sanofi, il 60 per cento degli esemplari è ermafrodito e presenta livelli fuori norma di una proteina che si chiama vitellogenina ed è localizzata soprattutto nelle uova. A monte dell'impianto invece i ricercatori dell'Istituto nazionale francese per i rischi industriali e ambientali hanno osservato solo il 5 per cento di esemplari con i tratti sessuali sia maschili che femminili.

Se l'origine dei problemi dei gobioni francesi sta in un'industria, i pesci del Po si riforniscono dei cataboliti della cocaina direttamente dalle fognature della valle Padana. L'Istituto di ricerca farmaceutica Mario Negri misurò nel 2005 enormi livelli di residui di droga, concludendo che nel più grande fiume italiano scorrono ogni giorno quattro chili di cataboliti della cocaina (cioè di molecole leggermente differenti dalla droga vera e propria, trasformate dal passaggio nell'organismo umano).

"Per ogni mille giovani adulti - hanno scritto i ricercatori sulla rivista *Environmental Health* - si consumano quotidianamente almeno 27 dosi da cento milligrammi. Il consumo complessivo sarebbe di 40mila dosi al giorno, un valore molto più elevato rispetto alle stime delle fonti istituzionali".

La repubblica del 02/09/11

News

## News



**naturenews** [Login](#)

[nature news home](#) [news archive](#) [specials](#) [opinion](#) [features](#) [news blog](#) [nature journal](#)

Published online 16 February 2011 | Nature | doi:10.1038/news.2011.46

**Comments on this story**

**Stories by subject**

- Cell biology
- Chemistry
- Developing world
- Health and medicine
- Molecular biology
- Microbiology

**Stories by keywords**

- Antibiotic resistance
- drugs
- environment
- India
- pharmaceutical waste

**This article elsewhere**

[Blogs linking to this article](#)

[Add to Connotea](#)

[Add to Diigo](#)

[Add to Facebook](#)

[Add to Newsvine](#)

[Add to Del.icio.us](#)

[Add to Twitter](#)

**News**

## Dumped drugs lead to resistant microbes

A continual discharge of antibiotic-contaminated water has created a hotspot of bacterial antibiotic resistance in an Indian river.

Naomi Lubick

High levels of antibiotic resistance have been found in bacteria that live downstream from a wastewater treatment plant in Patancheru, near Hyderabad in India<sup>1</sup>.

Two years ago, Joakim Larsson of the University of Gothenburg, Sweden, and his colleagues reported that the treatment plant released drugs in its effluent water at levels sometimes equivalent to the high doses that are given therapeutically<sup>2</sup>. The antibiotic-containing water reaching the plant came from 90 bulk pharmaceutical manufacturers in the region, near Hyderabad, they determined. The researchers wondered what might be happening to bacteria in the environment exposed to these drugs.

**Serendipitous resistance**

Bacteria can trade bundles of drug-resistance genes in mobile 'cassettes' carried, for example, on small circles of DNA called plasmids, which can replicate themselves independently of the

Antibiotics discharged from a wastewater plant in India have created a hotspot of bacterial resistance.

AP Photo/Mahesh Kumar A

**most recent** **commented**

- Oil-spill research funds begin to trickle down  
01 September 2011
- Chinese science ministry increases funding  
01 September 2011
- Stone tools shed light on early human migrations  
31 August 2011
- Lizard genome unveiled  
31 August 2011
- Work ethic: The 24/7 lab  
31 August 2011

**Related stories**

- India's drug problem  
04 February 2009
- Antibacterial resistance worldwide: causes, challenges and responses  
30 November 2004
- Call of the wild: antibiotic resistance genes in natural environments  
01 March 2010

**Naturejobs**

**Research Fellow – Neuroscience**  
Mayo Clinic

**Faculty Position in the Molecular and Behavioral Neuroscience Institute (MBNI) at the University of Michigan**  
University of Michigan

[More science jobs](#)

## Occurrence

Journal of Hazardous Materials 179 (2010) 1042–1048

Contents lists available at ScienceDirect

**Journal of Hazardous Materials**

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jhazmat](http://www.elsevier.com/locate/jhazmat)

Source occurrence and fate of pharmaceuticals in the Italian environment

> 70000 manuscripts published on international journals

Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environment, a case study: Höje River in Sweden

David Bendz<sup>a,\*</sup>, Nicklas A. Paxéus<sup>b</sup>, Timothy R. Ginn<sup>c</sup>, Frank J. Loge<sup>c</sup>

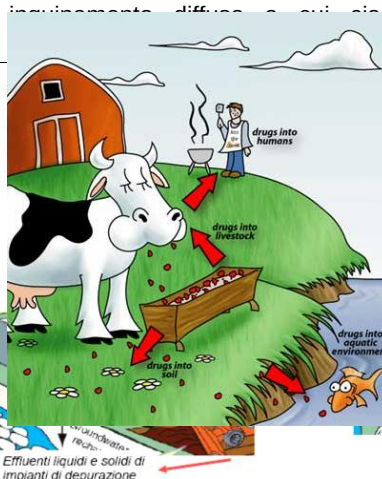
**ELSEVIER** journal homepage: [www.elsevier.com/locate/scitotenv](http://www.elsevier.com/locate/scitotenv)

Occurrence and concentrations of pharmaceutical compounds in groundwater used for public drinking-water supply in California

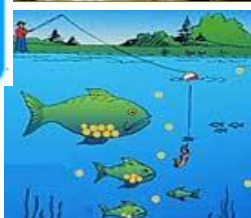
Miranda S. Fram<sup>a,\*</sup>, Kenneth Belitz<sup>b</sup>

## I farmaci: inquinanti ambientali ubiquitari

L'inquinamento da farmaci casalinghi è cessato, se l'inquinamento ambientale, come quello degli scarichi dell'industria e lo smaltimento illegale.



Le concentrazioni di farmaci sono particolarmente alte in prossimità delle linee fognarie di ospedali ed allevamenti zootecnici ed ittici



Halling-Sorensen B, Nielsen SN, Lanzky PF, et al. *Chemosphere* 1998;36:357-93.

Zuccato E, Castiglioni S, Fanelli R, et al. In: *Pharmaceuticals in the environment. Second edition. K Kummer Ed. Berlin, Springer-Verlag, 2004.*

## I farmaci: contaminanti emergenti

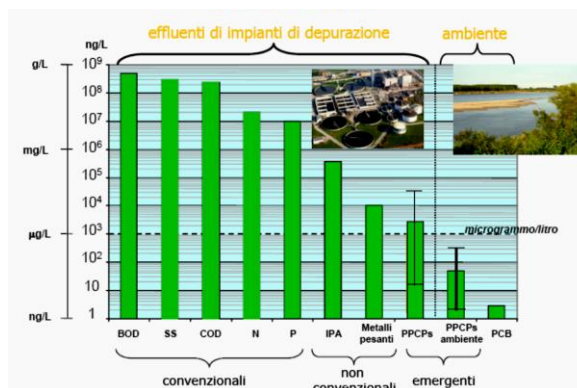


In nessun caso un farmaco riconosciuto pericoloso per l'ambiente sarà eliminato.

Inoltre, per ora nulla è previsto per quanto riguarda i farmaci già in commercio all'entrata in vigore del regolamento, soprattutto in materia di inquinamento dei corpi idrici.

### Tipologie di inquinanti

|                   |                                                                                                                                                                    |
|-------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Convenzionali     | Solidi sospesi totali<br>Solidi colloidali<br>BOD, COD, COT<br>Ammoniaca, nitrati, nitriti, azoto totale<br>Fosforo<br>Batteri, cisti, oocisti di protozoi, virus  |
| Non convenzionali | Sostanze organiche refrattarie<br>Composti organici volatili<br>Tensioattivi<br>Metalli<br>Solidi disciolti totali                                                 |
| Emergenti         | Farmaci prescritti e non prescritti<br>Prodotti per la cura e l'igiene personale<br>Antibiotici a uso umano e animale<br>Interferenti endocrini<br>Droghe illecite |



Halling-Sorensen B, Nielsen SN, Lanzky PF, et al. *Chemosphere* 1998;36:357-93.

Zuccato E, Castiglioni S, Fanelli R, et al. In: *Pharmaceuticals in the environment. Second edition. K Kummer Ed. Berlin, Springer-Verlag, 2004.*

## I farmaci: contaminanti emergenti

Molti farmaci assunti sia per terapia umana sia veterinaria vengono escreti senza essere metabolizzati oppure come metaboliti attivi, non distrutti dai depuratori. Rimangono da accertare i possibili effetti avversi per la salute umana derivanti dall'esposizione cronica, ad esempio le allergie, oppure l'antibiotico-resistenza.



### Possibili rimedi?

Una volta nell'ambiente, il farmaco a seconda delle sue caratteristiche chimico-fisiche, viene degradato, oppure può persistere a lungo, accumulandosi.



**Migliorare efficienza degli impianti di depurazione: introduzione di uno step di depurazione, diretto alla rimozione di inquinanti recalcitranti come i farmaci**

## SISTEMI DI RECUPERO AMBIENTALE

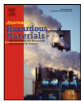
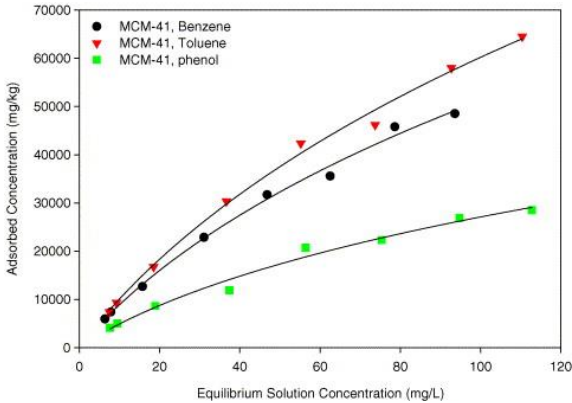
AGIRE ALLA FONTE DELL'INQUINAMENTO





Equilibrium isotherm studies for the sorption of benzene, toluene, and phenol onto organo-zeolites and as-synthesized MCM-41

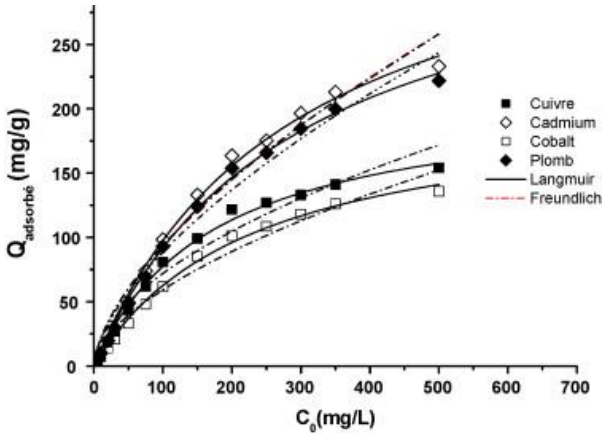
M. Ghiaci<sup>a,\*</sup>, A. Abbaspur<sup>a</sup>, R. Kia<sup>a</sup>, F. Seyedeyn-Azad<sup>b</sup>



Aqueous heavy metals removal on amine-functionalized Si-MCM-41 and Si-MCM-48

A. Benhamou<sup>a,b,\*</sup>, M. Baudu<sup>b</sup>, Z. Derriche<sup>a</sup>, J.P. Basly<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Université des Sciences et Technologie d'Oran "M. Boudiaf", Faculté des Sciences, Département de Chimie, B.P. 1505, Oran El M'Nouer, Algeria  
<sup>b</sup> Université de Limoges, EA 4330 GRESE, 123 Avenue Albert Thomas, Limoges 87060 Cedex, France



### Microporous materials

Zeolites

Metal-organic frameworks (MOF)

### Mesoporous materials

Aerogels

M41S-type materials

### Macroporous materials

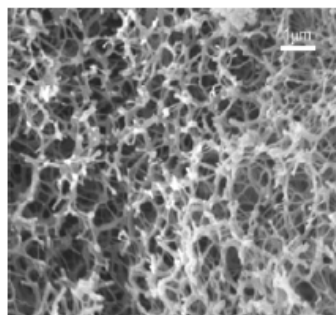
Inverse opals

Foams

### Hybrid porous materials

Incorporation of organic compounds

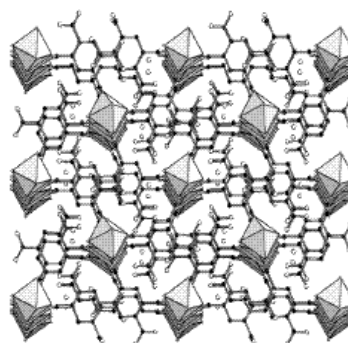
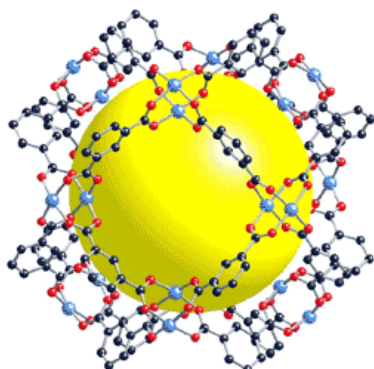
PMOs



## MOF: METAL-ORGANIC FRAMEWORK

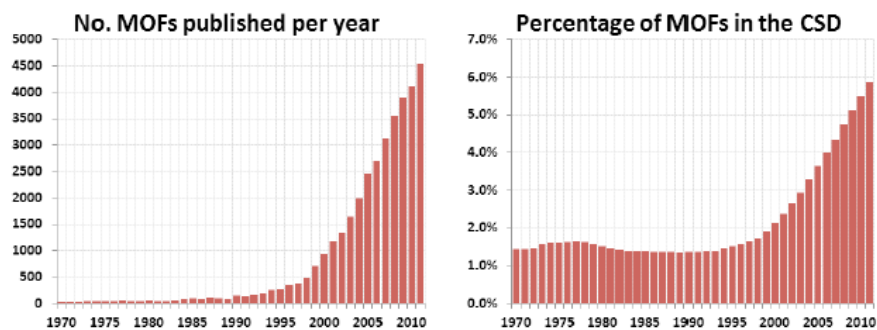
Nel 1999, Yaghi (uno dei più noti studiosi di strutture metallo-organiche) e il suo gruppo di ricerca ha scoperto una classe di strutture chiamate strutture metallo-organiche (**metal organic-frameworks, o MOF**), che posso presentare **un'area superficiale superiore a 3000 m<sup>2</sup> per grammo**.

La ricerca su questi materiali ha fornito un'ampia gamma di MOF con varie caratteristiche.



## The Explosive Growth of Metal-Organic Frameworks

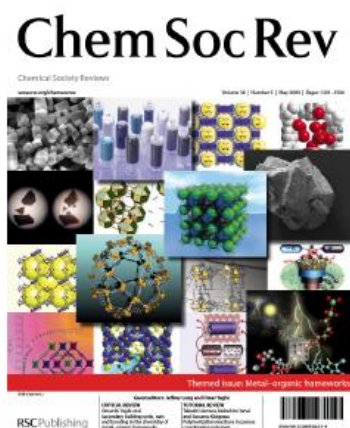
- The number of reported MOF structures has increased dramatically over the past 40 years



Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) Blog, Pete Wood, 9th January 2013  
Cambridge Structural Database (1970-2010)

- The number of reported MOF structures has increased dramatically over the past 40 years
- The field of MOF chemistry has already warranted several thematic journal issues:

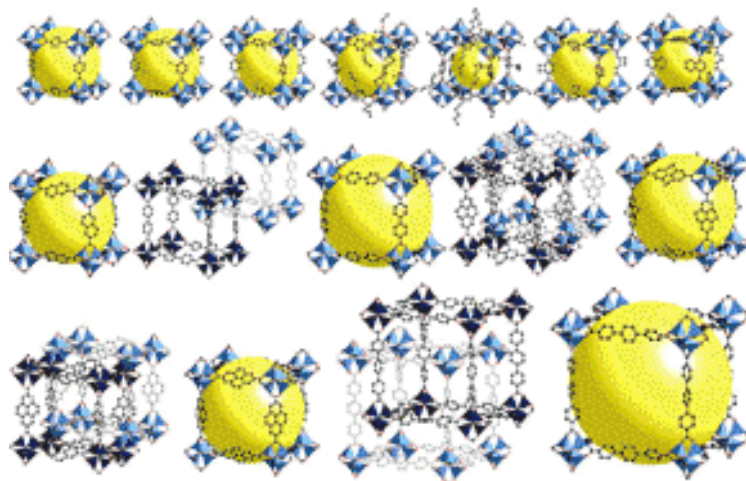
*Chemical Society Reviews* **2009**, Vol. 38, Iss. 5



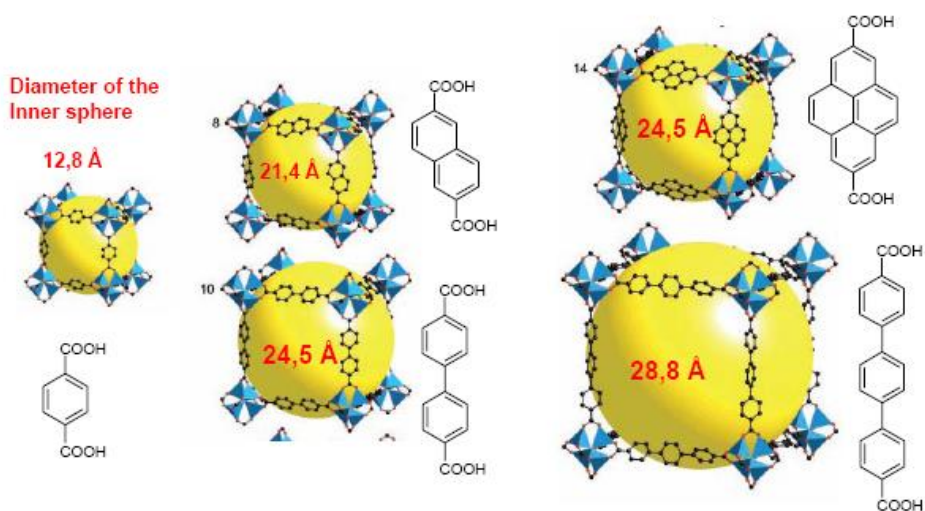
*Chemical Reviews* **2012**, Vol. 112, Iss. 2



I MOF (Metal Organic Framework) sono una classe emergente di materiali messi a punto presso l'Università del Michigan (Rosi et al., 2003). La loro struttura a gabbia permette una densità molto bassa (0,59 g/cm<sup>3</sup>) e un'area superficiale molto elevata (3.000 m<sup>2</sup>/g); appaiono perciò idonei allo stoccaggio di gas, in particolare H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>.

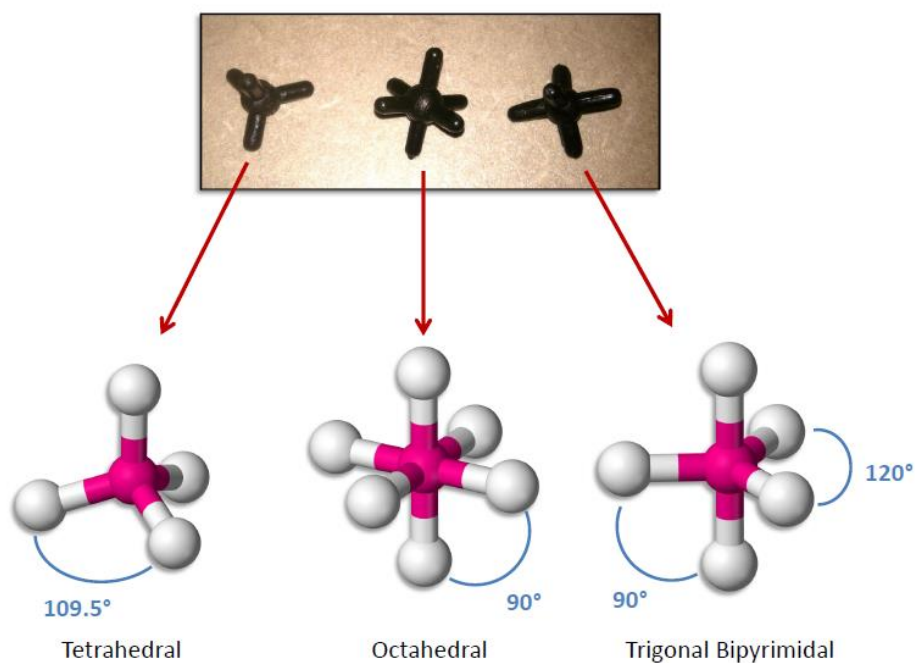
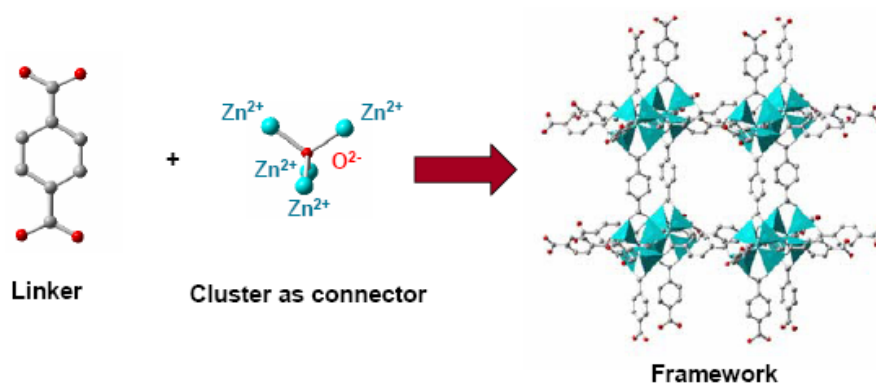


### Metal-Organic Frameworks

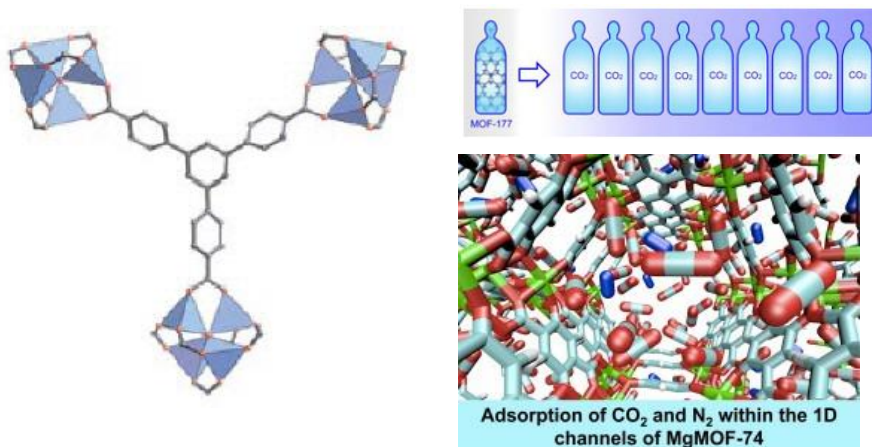


## MOF: SINTESI

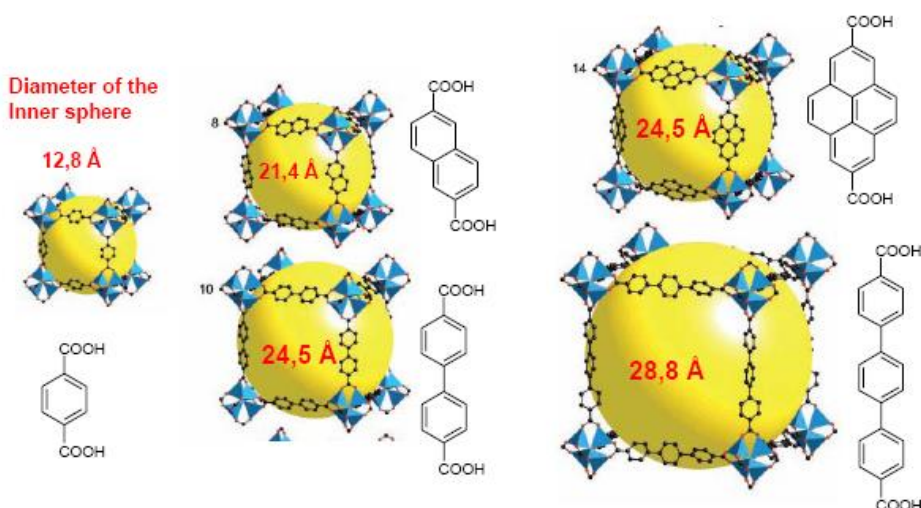
Per produrre queste strutture si miscela opportunamente un metallo di transizione con composti organici che posseggono catene più o meno lunghe di anelli benzenici (scelti opportunatamente) i quali andranno a costituire la dimensione delle celle porose. Le condizioni di reazione dipendono dal metallo usato e dalla parte organica che si vuole miscelare.



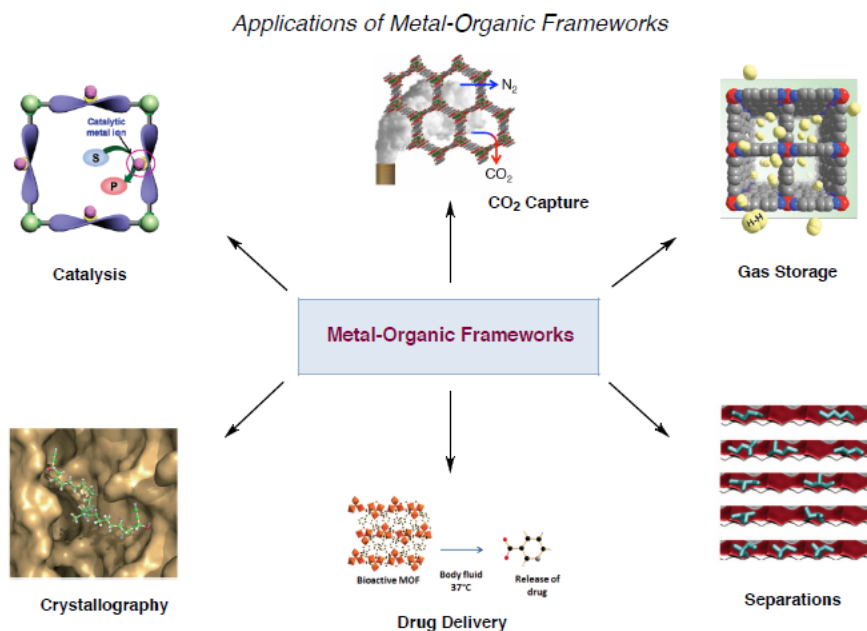
Qui è riportata la struttura del MOF 177. Gli ioni metallici, in questo caso lo zinco, si trovano all'interno dei poliedri colorati di blu coordinati tridimensionalmente tramite ponti di ossigeno (di colore rosso) a strutture di carbossilato, semplici o variamente funzionalizzate. Le dimensioni e la natura di queste ultime determinano il volume delle celle porose. Il diametro di queste può variare da 0,38 a 2,8 nm e il volume dei pori può superare il 90% del volume totale del solido



### Metal-Organic Frameworks



La principale prerogativa dei MOF consiste nella possibilità di progettare la gabbia, modulando così la nanoporosità, e quindi la capacità di adsorbimento di gas, e scegliendo i centri metallici a diversa coordinazione e i leganti organici. I risultati della ricerca fanno prevedere che nuovi MOF con leganti organici di dimensioni maggiori potranno avere prestazioni superiori.



## Idrogeno **come** VETTORE ENERGETICO

• Jules Verne *L'isola Misteriosa* (1874).

"... l'idrogeno e l'ossigeno dell'acqua usati da soli o combinandoli tra loro, forniranno una fonte inesauribile di luce e di calore..."

• Max Pemberton *Il Pirata di Ferro* (1893).

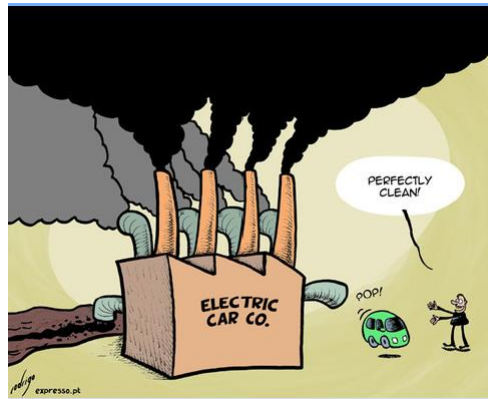
L'idrogeno dal Carbone "...alimenta i motori più potenti che mai siano stati usati su una nave da guerra ..."

## Produzione dell'Idrogeno

Contenuto energetico di 3.8L benzina ~ 1Kg of  $H_2$

~  $12 \times 10^3$  L

Bruciando **3.8L di benzina** si producono ~ **9Kg** of  $CO_2$

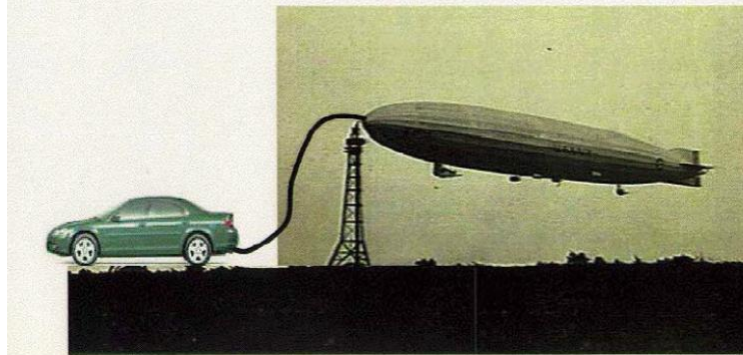


## Stoccaggio dell'Idrogeno per applicazioni nel trasporto

(automotive applications)

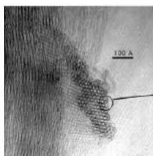
Un problema **molto** complesso

### Proposed $H_2$ Storage Concept

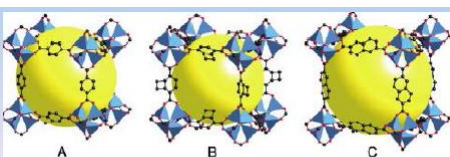
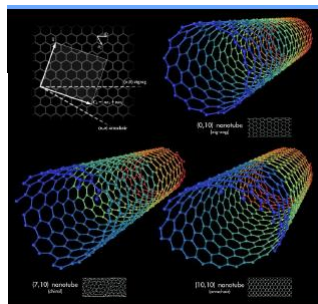
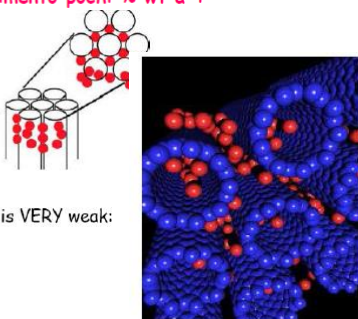


## Materiali Nanoporosi per "H<sub>2</sub> Storage"

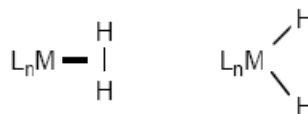
Capacità di assorbimento pochi % wt a T :



Carbon-H<sub>2</sub> interaction is VERY weak:

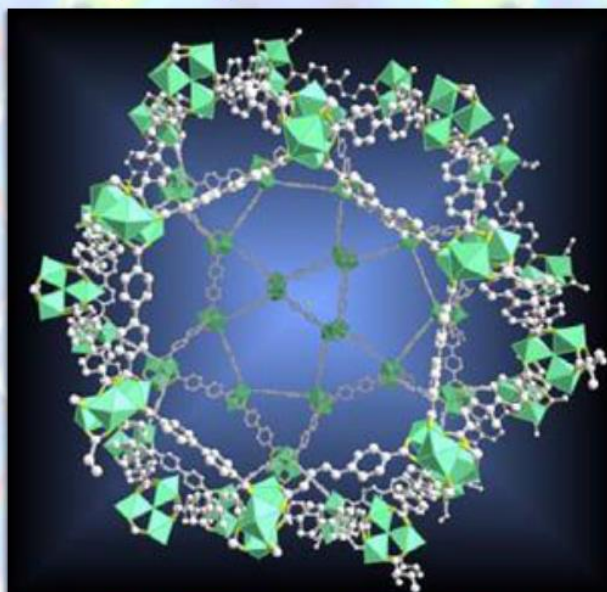


Metal Organic Frameworks (MOFs)



**Creazione di Interazioni più Forti ...**

## MOFs as hydrogen storage materials



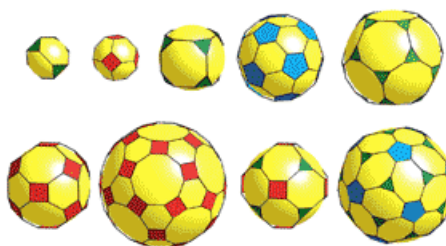
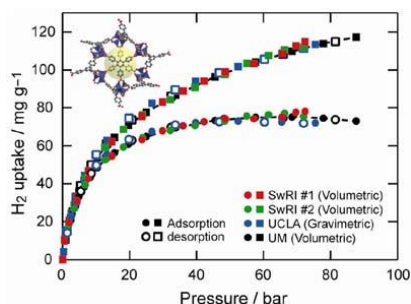
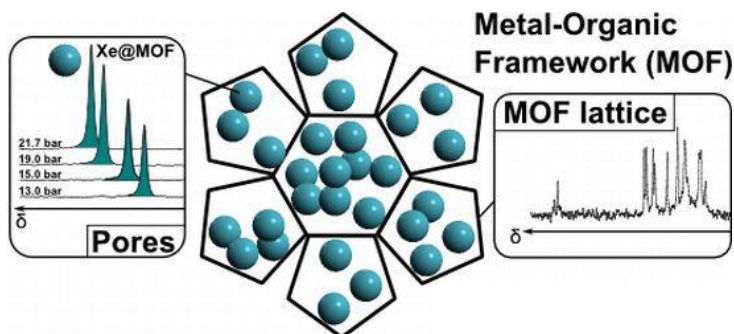
~ 3% wt @ 77 K, 1 atm

**“Abbiamo creato cristalli tridimensionali, sintetici, simili al DNA”** spiega il professore di chimica e biochimica dell’UCLA, Omar M. Yaghi, un membro del California Institute NanoSystems (CNSI) e dell’UCLA-Department of Energy Institute of Genomics and Proteomics. “Abbiamo preso le unità organiche e inorganiche e le abbiamo combinate in un cristallo sintetico che codifica le informazioni come il nostro DNA. Non è una catena sofisticata come il DNA ma è certamente una novità nel settore della chimica e della scienza dei materiali”. La scoperta potrebbe portare da una parte la produzione di energia pulita, dall’altra lo sviluppo di tecnologie che fabbriche e auto potrebbero utilizzare per [catturare CO<sub>2</sub>](#), prima che si liberi nell’atmosfera.

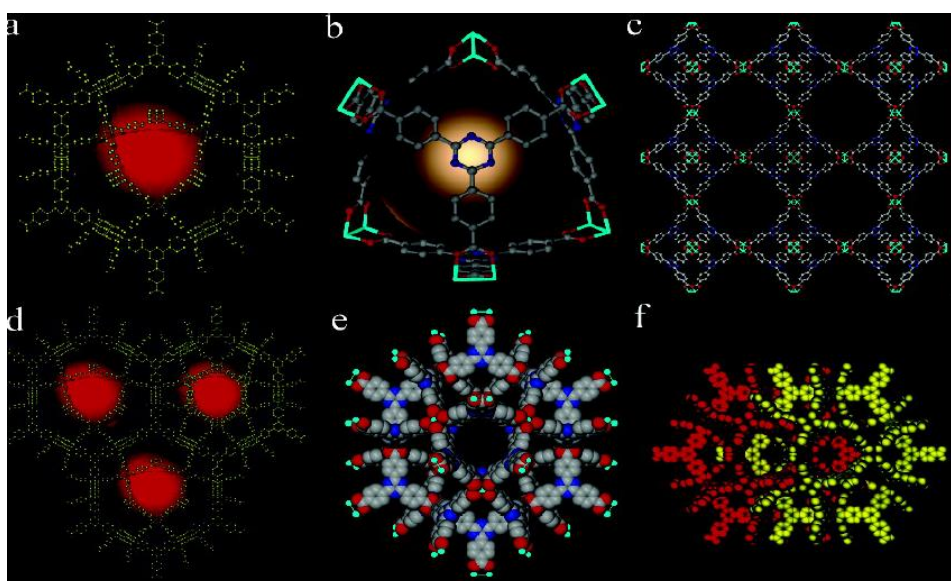
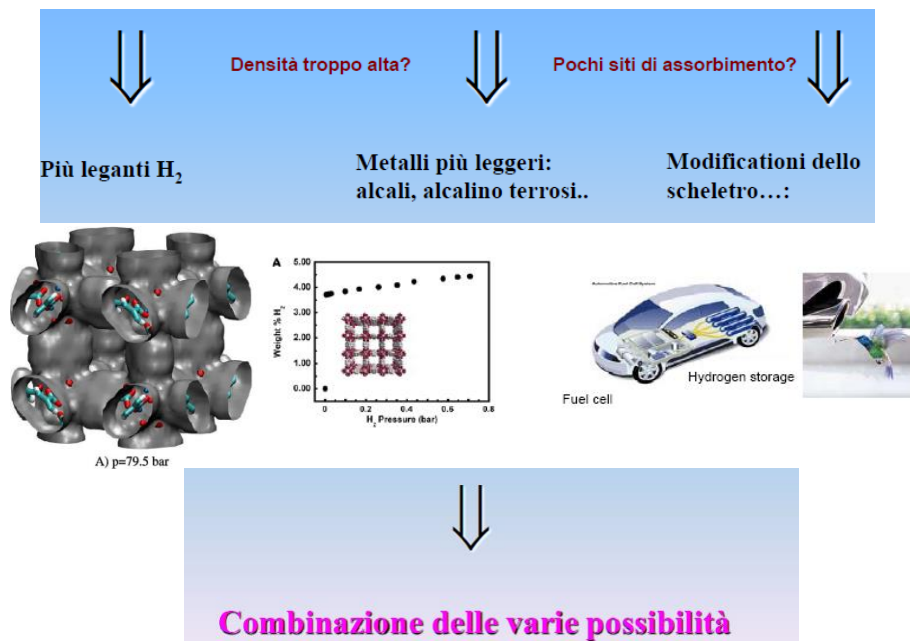
*«Potenzialmente, potremmo creare un materiale che può convertire l’anidride carbonica in un combustibile o di un materiale in grado di separare l’anidride carbonica con una maggiore efficienza»*



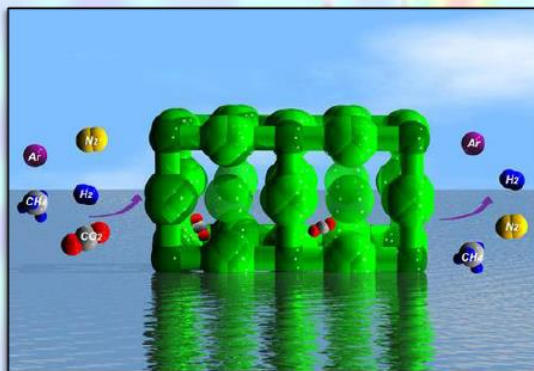
- Omar M. Yaghi, Chimico
- [Data di nascita](#): 1965, [Amman, Giordania](#)
- [Studi](#): [Università dell'Illinois](#)



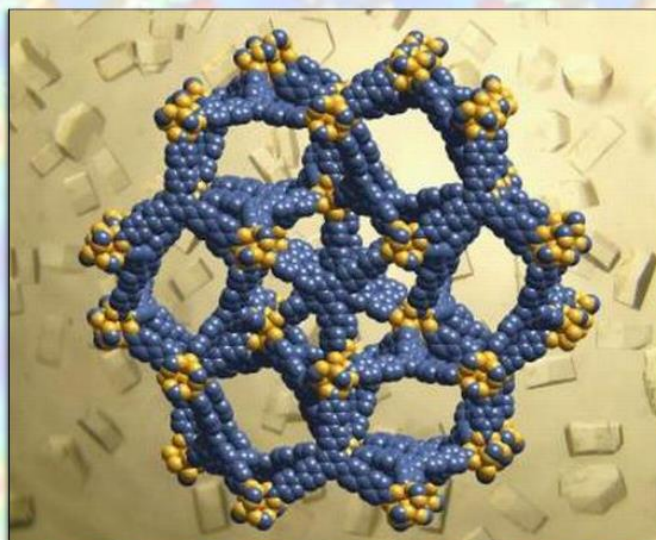
## Chemi-assorbimento su Metalli di Transizione



## CO<sub>2</sub> Sequestration



## MOFs as CO<sub>2</sub> storage materials

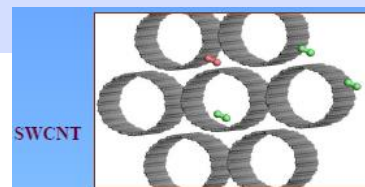
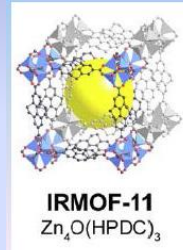


38.5 wt% @ 273 K, 1 atm

## Stoccaggio di H<sub>2</sub> per Applicazioni Mobili

I materiali attualmente disponibili non soddisfano **uno o più** di questi requisiti:

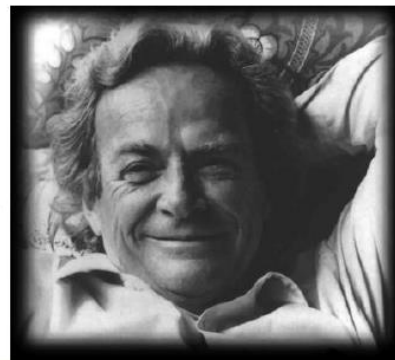
- capacità specifica (%wt)
- temperatura di utilizzo
- pressione di utilizzo
- riciclabilità
- tempo di rifornimento
- sicurezza
- costo



**C'è un sacco di spazio in fondo alla "scala"**

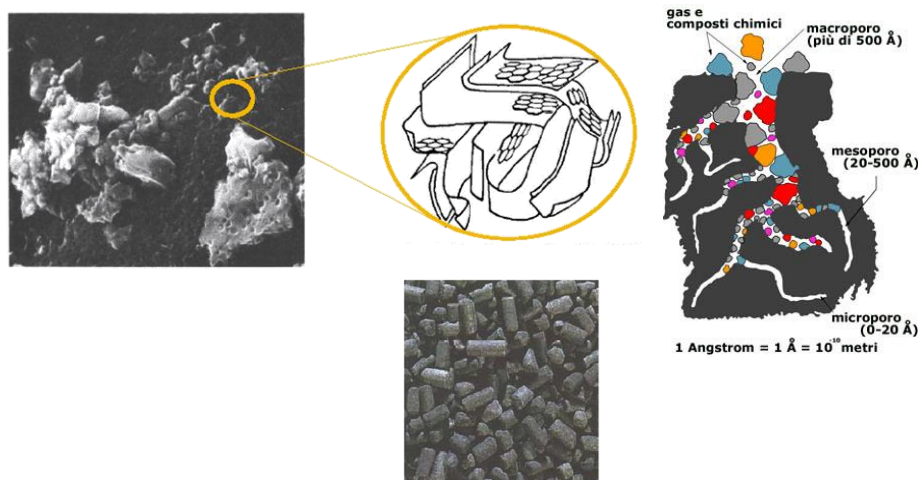
**"There's Plenty of Room at the Bottom"**

*E vero!  
C'è molto da fare "al fondo".  
E tecnologie sempre più  
s sofisticate ci aiuteranno  
a "scendere sempre più in basso"  
nel mondo delle dimensioni.  
Ma non basterà...*

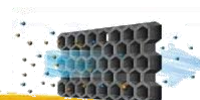


Richard Feynman – Premio Nobel per la fisica nel 1965

## CARBONI ATTIVI E LORO RUOLO NEI PROCESSI DI RECUPERO AMBIENTALE



### Cos' è il Carbone Attivo?



Per carbone attivo, secondo Bansal, s'intende "una vasta gamma di materiali a base di carbonio, amorfi, pronti ad esibire un alto grado di porosità e un'elevata area specifica".

In generale il carbone attivo è descritto come avente una superficie "sgualcita", in cui le lamiere piane sono rotte e curvate indietro su se stesse:

Il carbone attivo si può immaginare come una grafite "sgualcita", in cui le lamine piane sono rotte e curvate indietro e su se stesse:

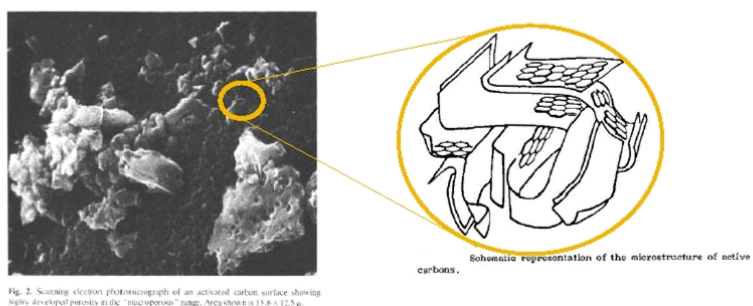
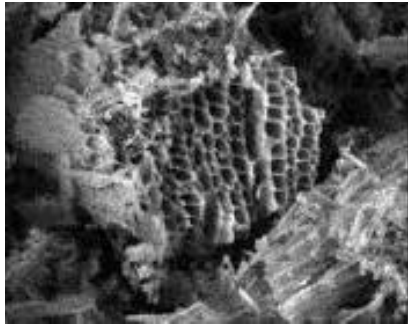
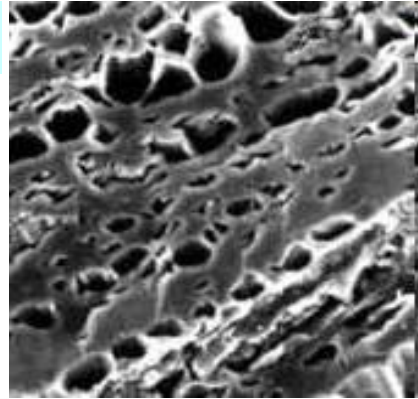
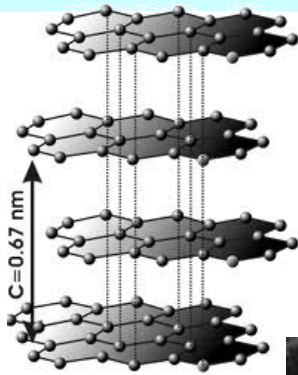


Fig. 2. Scanning electron photomicrograph of an activated carbon surface showing highly developed porosity in the "micropore" range. Area shown is 13.8 × 12.5 μm.

### Structure of activated carbon



## Activated Carbons

Made from a variety of materials:



Rice Husk



Nut Shells



Coconut Fiber



Biomass

***Organic, non-ordered structure***

## Classificazione del CA

Il carbone attivo è classificato sulla base di quattro test che valutano:

- ❑ **Superficie specifica (o area totale)**
  - ❑ misurata con il metodo BET (ossorbimento N<sub>2</sub>)
- ❑ **Densità del carbone**
  - ❑ Densità bulk
- ❑ **Distribuzione delle dimensioni delle particelle**
- ❑ **Capacità adsorbente**
  - ❑ l'efficacia del carbone attivo nella rimozione di un dato agente inquinante



## Materie prime nella produzione del CA

- ❑ Quasi tutta la materia organica ad elevata percentuale di carbonio può teoricamente essere attivata per aumentare le relative caratteristiche sorbenti.
  - ❑ può essere prodotto legno, carbone, torba, le coperture della noce di cocco, ecc.
- ❑ Il legno (130.000 tons/year) è di gran lunga la fonte più comune di carbone attivo, seguita dal carbone (100.000 tonnellate);
- ❑ I gusci delle noci di cocco (35.000 tonnellate) e la torba (35.000 tonnellate) sono più costose e meno prontamente disponibili.

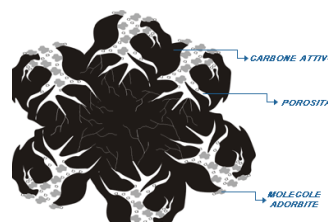
## Influenza delle materie prima

- ❑ La materia prima influenza la struttura e condiziona le applicazioni
  - ❑ Il CA per applicazioni alimentari deve provenire da materie prime organica

| Materia prima | Densità (kg/L) | Struttura del CA                       | Applicazioni                    |
|---------------|----------------|----------------------------------------|---------------------------------|
| Legno tenero  | 0,4 - 0,5      | molle, grande volume del poro          | adsorbimento di fase acquosa    |
| Lignite       | 1,00 - 1,35    | duro, piccolo volume del poro          | trattamento d'acqua scarico     |
| Nutshells     | 1,4            | duro, alta concentrazione di micropori | adsorbimento di fase del vapore |
| Antracite     | 1,5 - 1,8      | duro, volume grande del poro           | adsorbimento gas                |

## Breve storia del carbone attivo

- ❑ L'origine dell'uso del carbone è talmente antica da non poter essere documentata
- ❑ Il carbone di legna è stato usato nell'antichità in India per filtrare l'acqua potabile.
- ❑ Il legno carbonizzato è usato come adsorbente medico ed agente di purificazione dagli Egiziani fin da 1500 a.c.
- ❑ Il carbone attivo in polvere è stato prodotto commercialmente in Europa nel 19° secolo, usando il legno come materia prima. Questo carbone ha trovato uso molto diffuso nell'industria saccarifera.



## La storia .... continua

- ❑ Negli Stati Uniti, fu scoperto casualmente che la cenere nera era molto efficace per decolorare i liquidi. Da allora il carbone attivo è usato estesamente in particolare, per la rimozione delle tinture organiche dalle acque di scarico tessile.
- ❑ L'uso documentato di carbone attivo in un'applicazione di trattamento delle acque in grande scala risale al 19° secolo (in Inghilterra), dove è stato usato per rimuovere dall'acqua potabile gli odori indesiderabili e il gusto.
- ❑ Il carbone attivo è stato prodotto su scala industriale solo nella prima metà del ventesimo secolo, quando è stato prodotto da materia vegetale per essere utilizzato nella raffinazione dello zucchero.
- ❑ Negli ultimi anni, il carbone attivo è utilizzato per una gran varietà di scopi, tra cui: raffinazione dello zucchero della canna e del mais, adsorbimento dei gas, rimozione dei prodotti farmaceutici, del grasso e dell'olio di recupero di lavaggio a secco, ecc.

## Caratteristiche salienti del carbone attivo

Queste sono:

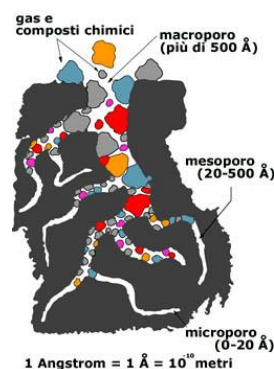
- **grande area specifica** (da 500 a 1400 m<sup>2</sup>/g fino a valori alti come 2500 m<sup>2</sup>/g)
- **alto grado reattivo della superficie**
- **effetto universale di adsorbimento**
- **formato favorevole dei pori**

## La classificazione delle porosità

- ❑ La complessa area interna dei CA è solitamente divisa in tre componenti:
- ❑ i pori con dimensioni inferiori a 2 nm (micropori); i micropori possiedono la maggiore frazione di area
- ❑ i pori con diametri compresi fra 2 e 50 nm (mesopori)
- ❑ i pori con diametri più grandi di 50 nm sono definiti macropori

## Formati commerciali di CA

- carbonio attivato granulare (**GAC**)
  - IL GAC, per definizione, si compone di particelle con formati per lo più di 0,8 millimetri (circa il formato della sabbia). Il GAC è richiesto se si desidera una più grande area interna e pori più piccoli
- carbonio attivato in polvere (**PAC**)
  - IL PAC, si compone di particelle più piccole. Il PAC si utilizza quando si vuole una più piccola area interna, e pori più grandi.



### I carboni attivi granulari (CAG)

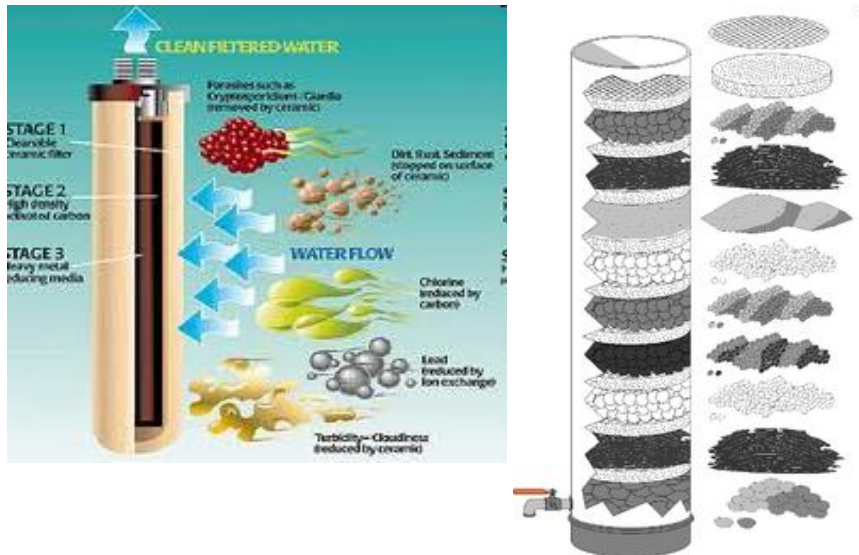


## Come si ottengono i CA?

I materiali sono sottoposti ad un processo di **CARBONIZZAZIONE**, ossia combustione, e **DECOMPOSIZIONE TERMICA** in condizioni di temperatura inferiori a 700°C, in difetto di ossigeno (per impedire la combustione del materiale organico interno e consentire la perdita dei composti volatili e dell'acqua).

Le particelle ottenute con questo processo **PIROLITICO** sono successivamente **ATTIVATE** mediante contatto con un gas ossidante costituito da **vapore acqueo e CO<sub>2</sub>** ad elevate temperature, comunque inferiori ai 900°C, in modo da farne aumentare la porosità

**Activated carbon is usually used in water filtration systems.**



### **Rimozione degli agenti inquinanti organici**

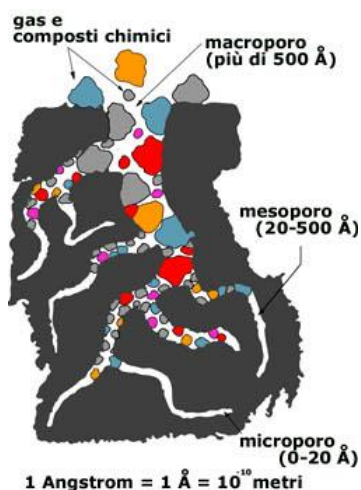
- L'affinità del carbone per i prodotti organici è dovuta alla relativa natura non polare
- l'efficacia del carbone attivo nell'adsorbimento del residuo organico è inversamente collegata con la solubilità del residuo in acqua, che è in se una funzione della polarità dei residui.
- l'affinità aumenta all'aumentare delle dimensioni del residuo (aumenta la superficie, e quindi aumentano le attrazioni intermolecolari conosciute come le forze di Van der Waals),
- all'aumentare dei gruppi funzionali delle molecole adsorbite

## CARBONI ATTIVI E LORO RUOLO NEI PROCESSI DI RECUPERO AMBIENTALE

L'ammontare di materiale che può essere adsorbito dal carbone attivo viene chiamato **retentività** o **capacità di adsorbimento** ed è espresso in peso percentuale o in Kg di contaminante organico adsorbito per 100 Kg di carbone utilizzato; in genere nelle applicazioni operative per ogni 100 Kg di carbone attivo possono essere adsorbiti da 10 a 30 Kg di contaminante.

La capacità di trattenere i contaminanti organici è influenzata da un gran numero di parametri fra i quali la temperatura, la pressione, il tipo e la concentrazione degli inquinanti, il loro peso molecolare e la presenza o meno di umidità e di particolato nel flusso da trattare. Fattori che condizionano l'adsorbimento sono anche l'area totale di materiale adsorbente impiegato, la dimensione e la forma dei pori, l'eventuale attività chimica, il tempo di contatto fra adsorbente e sostanza da adsorbire.

## EFFICACIA DEI CARBONI ATTIVI



A temperature più basse la ritenzione dei contaminanti organici è maggiore. A causa di questo motivo, gli adsorbitori al carbonio attivo operano di solito a temperature inferiori ai 50°C.

Anche l'umidità presente nel flusso d'aria può condizionare la ritenzione. L'acqua viene adsorbita all'interno del carbonio e compete con i contaminanti organici per i siti di adsorbimento.

Allo stesso modo, maggiore è la presenza del particolato nel flusso d'aria da trattare tanto più diminuisce l'adsorbimento; per questo motivo il particolato deve essere rimosso con opportuni filtri o sistemi di abbattimento

## Rimozione degli agenti inquinanti inorganici da adsorbimento del carbone attivo

- I carboni attivi sono sorprendentemente efficaci anche nella rimozione delle sostanze inquinanti inorganiche.
- Sia gli anioni sia i cationi sono stati rimossi dalle acque con carbone attivo. I ricercatori hanno trovato che il carbone esibisce l'adsorbimento preferenziale per la specie cationica ed è stato definito un ordine della preferenza:  $H^+ > Al^{3+} > Ca^{2+} > Li^+ > Na^+ > K^+$ . Per gli anioni, è  $NO_3^-$  lo ione preferito.
- Il pH svolge quindi un ruolo importante nell'assorbimento di questi ioni, perché il pH basso. È indice di grandi quantità dello ione preferito  $H^+$ , che può prendere lo spazio d'altri ioni sui luoghi potenziali d'adsorbimento.
- L'adsorbimento è compiuto soltanto alle concentrazioni molto basse di questi ioni. Per esempio i filtri in acqua potabile in carbone sono spesso utilizzati per ridurre le concentrazioni da 100 ppb sotto al livello di 15ppb.

## Rimozione degli agenti inquinanti inorganici da adsorbimento del carbone attivo

- I seguenti metalli sono spesso rimossi dalle acque industriali di scarico con CA

| Metalli rimossi<br>comunemente<br>con CA |
|------------------------------------------|
| Cadmio                                   |
| Bicromato di potassio                    |
| Zinco                                    |
| Mercurio                                 |
| Rame                                     |
| Cianuro                                  |

Il carbone attivo è capace del riciclaggio.

Questo processo offre vantaggi molto significativi ad un consumatore di CA:

- La **migliore opzione ambientale** disponibile
- **Rimozione dei costi** d'eliminazione dei rifiuti
- Il **materiale rigenerato** è spesso **meno costoso** dell'adsorbente vergine

Si possono riattivare CA industriali con **residui clorurati** fino al 50% in peso (misurato come tricloruro d'etilene). Lo scopo è di riattivare i carboni attivi spenti compresi quelli usati per la rimozione dei **residui alifatici, aromatici ed alogenati**.

**Effetti:**

La riattivazione ristabilisce il carbone attivo ad una condizione virtualmente identica a quella del precursore vergine.

**Cos'è?:**

E' una seconda attivazione in cui, per effetto dell'elevata temperatura, il materiale organico adsorbito è rimosso.

**Non è proprio così!**

## Riattivazione del CA spenti



*Impianto Di Riattivazione Termica*

- ❑ I CA sono gradualmente saturati, per effetto dell'aumento della concentrazione degli agenti inquinanti sulla superficie dell'adsorbente.
- ❑ Quando termine la capacità adsorbente i CA possono essere sostituiti o rigenerati e riutilizzati
- ❑ La riattivazione è una seconda attivazione in cui, per effetto dell'elevata temperatura, il materiale organico adsorbito è rimosso.

I carboni attivi possono essere rigenerati per via termica ma tale processo non è vantaggioso da un punto di vista economico e modifica le proprietà adsorbenti del carbone attivo. Infine, la non selettività di questo materiale li rende meno competitivi rispetto alle zeoliti

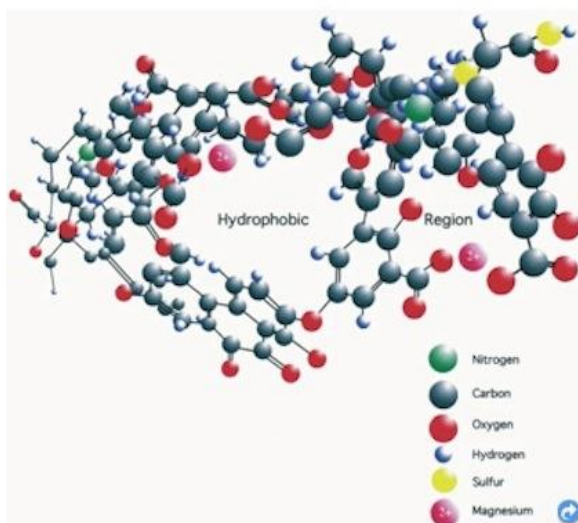
## Aspetti applicativi del carbone attivo granulare nel disinquinamento delle acque reflue

|                                                                                                                                                         |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Oli minerali e idrocarburi ad elevato peso molecolare (Gasolio, idrocarburi in Composti umici ed amminici)                                              |
| Solventi aromatici (Benzene, Toluene, Nitrobenzeni, Fenoli)                                                                                             |
| Composti aromatici polinucleari (Benzopireni, Acenafteene)                                                                                              |
| Composti clorurati non aromatici (Tetracloruro di carbonio, Eteri Cloroalchilici, Tricloroetano, Cloroformio, Bromoformio)                              |
| Composti aromatici clorurati (PCB, Clorofenoli)                                                                                                         |
| Pesticidi ed erbicidi (DDT, Atrazina, Aldrin, Clordano)                                                                                                 |
| Composti attivi (Tensioattivi cationici: Carbossilati, Solfonati; T. anionici: Ammonici, Piridinici; T. non ionici: Amminocarbossilici, Amminoetanolic) |
| Composti organoalogenati (Trielina, Dibenzofurani, Diossine)                                                                                            |

**Tabella 1 – Classi di composti organici adsorbibili dal CAG (mod. E. M. Froelich, 1978).**

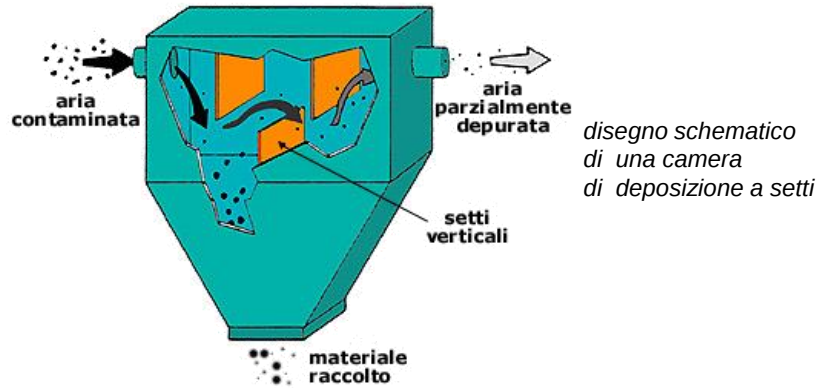
### Limite dei Carboni attivi:

- 1) non selettività
- 2) problemi della rigenerazione



### Camere a deposizione

Nelle camere a deposizione la causa principale che determina la rimozione delle particelle inquinanti è data dal prevalere della forza di gravità sull'azione di trascinamento del flusso d'aria, da qui il termine (improprio) di "sistemi di abbattimento per gravità".



il flusso d'aria in entrata incontra immediatamente un deflettore che lo fa deviare verso il basso. Il particolato più grossolano tende a depositarsi sul fondo per il movimento inerziale (ed in parte anche per l'azione della forza di gravità), mentre l'aria risale verso il condotto di uscita.