

**POLITECNICO DI TORINO**

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale in  
Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili**



Tesi di Laurea Magistrale

**Produzione e applicazione del biochar per la rimozione di  
contaminanti come il blu di metilene**

**Relatori**

*Prof.ssa Demichelis Francesca*

**Correlatori**

*Prof. Fabio Alessandro Deorsola*

*Ing. Edoardo Tito*

**Candidata**

*Valentina Maurizio*

Ottobre 2024



# Sommario

Indice delle figure	3
Indice delle tabelle	6
Introduzione	7
<b>CAPITOLO 1:</b>	<b>9</b>
<b>RIMOZIONE DI INQUINANTI</b>	<b>9</b>
<b>Introduzione</b>	<b>9</b>
<b>1.1 Tecniche per la rimozione del blu di metilene</b>	<b>9</b>
<b>CAPITOLO 2:</b>	<b>15</b>
<b>METODI PER LA PRODUZIONE DI BIOCHAR</b>	<b>15</b>
<b>2.1 Pirolisi</b>	<b>15</b>
<b>2.2 Carbonizzazione idrotermale (HTC)</b>	<b>17</b>
<b>2.3 Confronto tra biochar e hydrochar</b>	<b>18</b>
<b>2.4 Attivazione biochar e hydrochar</b>	<b>20</b>
<b>CAPITOLO 3: MATERIALI E METODI</b>	<b>22</b>
<b>3.1 Materiali</b>	<b>22</b>
<b>3.1.1 Adsorbenti</b>	<b>22</b>
<b>3.1.2 Adsorbato</b>	<b>27</b>
<b>3.2 Tecniche di caratterizzazione</b>	<b>30</b>
<b>3.2.1 Spettroscopia UV-Visibile</b>	<b>30</b>
<b>3.2.2 pH metro</b>	<b>33</b>
<b>3.3 Setup sperimentale</b>	<b>35</b>
<b>3.3.1 Effetto della concentrazione iniziale di inquinante</b>	<b>35</b>
<b>3.3.2 Effetto della concentrazione di adsorbente</b>	<b>36</b>
<b>3.3.3 Effetto dell'attivazione tramite un agente chimico</b>	<b>38</b>
<b>3.3.4 Effetto della temperatura</b>	<b>40</b>
<b>3.3.5 Effetto del tempo di contatto</b>	<b>41</b>
<b>3.3.6 Effetto della velocità di agitazione</b>	<b>43</b>
<b>3.3.7 Effetto del pH e del Punto di Carica Zero</b>	<b>43</b>
<b>3.3.8 Condizioni operative utilizzate nel lavoro di tesi</b>	<b>46</b>
<b>3.4 Procedura</b>	<b>48</b>
<b>3.5 Analisi dei dati</b>	<b>50</b>
<b>3.5.1 Modelli cinetici</b>	<b>51</b>
<b>3.5.2 Tecniche di verifica</b>	<b>56</b>
<b>3.5.3 Modelli termodinamici</b>	<b>60</b>

3.5.4 Rilevatore di valori anomali _____	61
3.6 Progetto Batch per il processo di adsorbimento _____	63
<b>CAPITOLO 4: RISULTATI E DISCUSSIONE _____</b>	<b>66</b>
4.1 Caratteristiche dei materiali _____	66
4.2 Esperimenti di adsorbimento _____	68
4.2.1 Effetto della concentrazione di adsorbente _____	68
4.2.2 Effetto del tempo di contatto e dell'attivazione tramite KOH _____	70
4.2.3 Effetto del pH _____	82
4.3 Modellazione _____	84
4.3.1 Cinetica _____	87
4.3.2 Verifica del modello _____	95
4.3.4 Termodinamica _____	108
4.3.5 Confronto tra tutti i materiali _____	112
4.4 Scale up _____	115
Conclusioni e sviluppi futuri _____	117
Bibliografia _____	119

## Indice delle figure

Figura 1: schema delle tecnologie di rimozione del BM [1] .....	11
Figura 2: diverse tipologie di adsorbenti a basso costo [1] .....	14
Figura 3: classificazione dei processi idrotermali basata sul diagramma di fase pressione-temperatura dell'acqua [9] .....	17
Figura 4: trattamenti per la produzione di biochar e hydrochar [10].....	18
Figura 5: impianto di pirolisi.....	24
Figura 6: sospensione (lolla di riso 20 % in peso in acqua) .....	25
Figura 7: reattore HTC .....	26
Figura 8: campioni di hydrochar, biochar N <sub>2</sub> e biochar CO <sub>2</sub> .....	27
Figura 9: strutture di risonanza del BM [19].....	28
Figura 10: blu di metilene da Alquera .....	29
Figura 11: principio di funzionamento di uno spettrofotometro [21].....	31
Figura 12: Spettrofotometro DR 5000.....	32
Figura 13: curva di calibrazione per il DR 5000 .....	33
Figura 14: pH metro .....	34
Figura 15: soluzioni iniziali di BM a 50 mg/L .....	46
Figura 16: postazione per le misure del pH.....	47
Figura 17: calcolo del PZC.....	48
Figura 18: centrifuga CAPP CR1512 .....	49
Figura 19: esempio di cuvette riempite con soluzione di BM a diversi tempi di contatto .....	50
Figura 20: influenza della presenza di un'anomalia sull'interpretazione dei residui [48].....	62
Figura 21: Influenza di un'anomali sul grafico di casualità [48] .....	62
Figura 22: schema di un adsorbitore batch a singolo stadio [42] .....	64
Figura 23: calcolo del PZC per tutti i differenti materiali .....	67
Figura 24: effetto del dosaggio dell'adsorbente sull'efficienza di rimozione .....	68
Figura 25: effetto del dosaggio di adsorbente sulla capacità di adsorbimento .....	69
Figura 26: andamento della concentrazione normalizzata in funzione del tempo per il carbone attivo	71
Figura 27: Efficienza di rimozione in funzione del tempo per il carbone attivo .....	71
Figura 28: capacità di adsorbimento in funzione del tempo per il carbone attivo.....	72
Figura 29: concentrazione normalizzata del BM in funzione del tempo per l'hydrochar (a) attivato e (b) non attivato .....	73
Figura 30: efficienza di rimozione in funzione del tempo per l'hydrochar (a) attivato e (b) non attivato .....	74
Figura 31: capacità di adsorbimento in funzione del tempo per l'hydrochar (a) attivato e (b) non attivato.....	75
Figura 32: concentrazione normalizzata in funzione del tempo per il biochar CO <sub>2</sub> (a) attivato e (b) non attivato.....	76
Figura 33: efficienza di rimozione in funzione del tempo per il biochar CO <sub>2</sub> (a) attivato e (b) non attivato.....	77
Figura 34: capacità di adsorbimento in funzione del tempo per il biochar CO <sub>2</sub> (a) attivato e (b) non attivato.....	78
Figura 35: concentrazione normalizzata in funzione del tempo per il biochar N <sub>2</sub> (a) attivato e (b) non attivato.....	79
Figura 36: efficienza di rimozione in funzione del tempo per il biochar N <sub>2</sub> (a) attivato e (b) non attivato.....	80
Figura 37: capacità di adsorbimento in funzione del tempo per il biochar N <sub>2</sub> (a) attivato e (b) non attivato.....	81

Figura 38: effetto del pH sull'efficienza di rimozione.....	82
Figura 39: effetto del pH sulla concentrazione normalizzata in funzione del tempo per 1 g/L di hydrochar KOH.....	83
Figura 40: effetto del pH sulla concentrazione normalizzata in funzione del tempo per 0,5 g/L di hydrochar KOH.....	83
Figura 41: effetto del pH sulla concentrazione normalizzata in funzione del tempo per 0,25 g/L di hydrochar KOH.....	84
Figura 42: grafico di probabilità normale con la presenza di un'anomalia.....	85
Figura 43: grafico di probabilità normale senza l'effetto dell'anomalia.....	85
Figura 44: grafico di casualità con la presenza di un'anomalia.....	86
Figura 45: grafico di casualità senza l'effetto dell'anomalia.....	86
Figura 46: adattamento dei dati sperimentali usando i modelli di pseudo 1° e 2° ordine per 1 g/L di hydrochar KOH.....	88
Figura 47: adattamento dei dati sperimentali usando i modelli di pseudo 1° e 2° ordine per 0,5 g/L di hydrochar KOH.....	88
Figura 48: adattamento dei dati sperimentali usando i modelli di pseudo 1° e 2° ordine per 0,25 g/L di hydrochar KOH.....	89
Figura 49: adattamento dei dati sperimentali usando i modelli di pseudo 1° e 2° ordine per 1 g/L di biochar CO <sub>2</sub> KOH.....	90
Figura 50: adattamento dei dati sperimentali usando i modelli di pseudo 1° e 2° ordine per 0,5 g/L di biochar CO <sub>2</sub> KOH.....	90
Figura 51: adattamento dei dati sperimentali usando i modelli di pseudo 1° e 2° ordine per 0,25 g/L di biochar CO <sub>2</sub> KOH.....	91
Figura 52: adattamento dei dati sperimentali usando i modelli di pseudo 1° e 2° ordine per 1 g/L di biochar N <sub>2</sub> KOH.....	92
Figura 53: adattamento dei dati sperimentali usando i modelli di pseudo 1° e 2° ordine per 0,5 g/L di biochar N <sub>2</sub> KOH.....	92
Figura 54: adattamento dei dati sperimentali usando i modelli di pseudo 1° e 2° ordine per 0,25 g/L di biochar N <sub>2</sub> KOH.....	93
Figura 55: adattamento dei dati sperimentali usando i modelli di pseudo 1° e 2° ordine per 1 g/L di carbone attivo.....	94
Figura 56: adattamento dei dati sperimentali usando i modelli di pseudo 1° e 2° ordine per 0,5 g/L di carbone attivo.....	94
Figura 57: adattamento dei dati sperimentali usando i modelli di pseudo 1° e 2° ordine per 0,25 g/L di carbone attivo.....	95
Figura 58: grafici di probabilità normale dei modelli di pseudo (a) 1° ordine e (b) 2° ordine - Hydrochar KOH 1g/L.....	96
Figura 59: grafici di casualità per i modelli di psuedo (a,c) 1° ordine e (b,d) 2° ordine - Hydrochar KOH 1 g/L.....	97
Figura 60: grafici di probabilità normale dei modelli di pseudo (a) 1° ordine e (b) 2° ordine - Hydrochar KOH 0,5 g/L.....	97
Figura 61: grafici di casualità per i modelli di psuedo (a,c) 1° ordine e (b,d) 2° ordine - Hydrochar KOH 0,5 g/L.....	98
Figura 62: grafici di probabilità normale dei modelli di pseudo (a) 1° ordine e (b) 2° ordine - Hydrochar KOH 0,25 g/L.....	98
Figura 63: grafici di casualità per i modelli di psuedo (a,c) 1° ordine e (b,d) 2° ordine - Hydrochar KOH 0,25 g/L.....	99
Figura 64: grafici di probabilità normale dei modelli di pseudo (a) 1° ordine e (b) 2° ordine - Biochar CO <sub>2</sub> KOH 1 g/L.....	99

Figura 65: grafici di casualità per i modelli di pseudo (a,c) 1° ordine e (b,d) 2° ordine - Biochar CO <sub>2</sub> KOH 1 g/L.....	100
Figura 66: grafici di probabilità normale dei modelli di pseudo (a) 1° ordine e (b) 2° ordine - Biochar CO <sub>2</sub> KOH 0,5 g/L.....	100
Figura 67: grafici di casualità per i modelli di pseudo (a,c) 1° ordine e (b,d) 2° ordine - Biochar CO <sub>2</sub> KOH 0,5 g/L.....	101
Figura 68: grafici di probabilità normale dei modelli di pseudo (a) 1° ordine e (b) 2° ordine - Biochar CO <sub>2</sub> KOH 0,25 g/L.....	101
Figura 69: grafici di casualità per i modelli di pseudo (a,c) 1° ordine e (b,d) 2° ordine - Biochar CO <sub>2</sub> KOH 0,25 g/L.....	102
Figura 70: grafici di probabilità normale dei modelli di pseudo (a) 1° ordine e (b) 2° ordine - Biochar N <sub>2</sub> KOH 1 g/L.....	102
Figura 71: grafici di casualità dei modelli di pseudo (a,c) 1° ordine e (b,d) 2° ordine - Biochar N <sub>2</sub> KOH 1 g/L.....	103
Figura 72: grafici di probabilità normale dei modelli di pseudo (a) 1° ordine e (b) 2° ordine - Biochar N <sub>2</sub> KOH 0,5 g/L.....	103
Figura 73: grafici di casualità dei modelli di pseudo (a,c) 1° ordine e (b,d) 2° ordine - Biochar N <sub>2</sub> KOH 0,5 g/L.....	104
Figura 74: grafici di probabilità normale dei modelli di pseudo (a) 1° ordine e (b) 2° ordine - Biochar N <sub>2</sub> KOH 0,25 g/L.....	104
Figura 75: grafici di casualità dei modelli di pseudo (a,c) 1° ordine e (b,d) 2° ordine - Biochar N <sub>2</sub> KOH 0,25 g/L.....	105
Figura 76: grafici di probabilità normale dei modelli di pseudo (a) 1° ordine e (b) 2° ordine - Carbone attivo 1 g/L.....	105
Figura 77: grafici di casualità dei modelli di pseudo (a,c) 1° ordine e (b,d) 2° ordine - Carbone attivo 1 g/L.....	106
Figura 78: grafici di probabilità normale dei modelli di pseudo (a) 1° ordine e (b) 2° ordine - Carbone attivo 0,5 g/L.....	106
Figura 79: grafici di casualità dei modelli di pseudo (a,c) 1° ordine e (b,d) 2° ordine - Carbone attivo 0,5 g/L.....	107
Figura 80: grafici di probabilità normale dei modelli di pseudo (a) 1° ordine e (b) 2° ordine - Carbone attivo 0,25 g/L.....	107
Figura 81: grafici di casualità dei modelli di pseudo (a,c) 1° ordine e (b,d) 2° ordine - Carbone attivo 0,25 g/L.....	108
Figura 82: andamento dei dati sperimentali tramite le isoterme di Langmuir e Freundlich per (a) Hydrochar KOH, (b) Biochar CO <sub>2</sub> KOH, (c) Biochar N <sub>2</sub> KOH e (d) Carbone attivo.....	110
Figura 83: confronto tra i diversi materiali adoperati con lo stesso dosaggio (a) 1 g/L, (b) 0,5 g/L, (c) 0,25 g/L.....	114
Figura 84: progetto di scale up per un adsorbitore a singolo stadio, in riferimento al biochar CO <sub>2</sub> attivato e non, con rimozione del (a) 70%, (b) 75%, (c) 80%, (d) 85% e (e) 90%.....	116

## Indice delle tabelle

Tabella 1: vantaggi e svantaggi di metodi implementati per il trattamento di coloranti [2].....	11
Tabella 2: caratteristiche adsorbenti di vari composti del carbonio [1].....	13
Tabella 3: diversi processi di pirolisi, con annesse condizioni e prodotti [8].....	16
Tabella 4: confronto tra biochar e hydrochar [10].....	20
Tabella 5: caratteristiche porose di carboni attivi preparati con diversi agenti chimici [11].....	21
Tabella 6: spettro FTIR del BM [19].....	29
Tabella 7: effetto della concentrazione iniziale di inquinante .....	35
Tabella 8: intervallo di concentrazioni di blu di metilene .....	36
Tabella 9: applicazione di diversi agenti chimici, acidi e basi [].....	39
Tabella 10: caratteristiche fisiche di carboni preparati tramite attivazione chimica e fisica .....	39
Tabella 11: effetto dell'attivazione chimica sulla struttura porosa e sulle proprietà del biochar ottenuto .....	40
Tabella 12: effetto della temperatura sull'adsorbimento.....	41
Tabella 13: effetto del pH sull'adsorbimento.....	44
Tabella 14: condizioni operative adoperate nella rimozione del blu di metilene .....	46
Tabella 15: stima dei parametri dei modelli e valutazione delle prestazioni per l'hydrochar KOH .....	87
Tabella 16: stima dei parametri del modello e valutazione delle prestazioni per il biochar CO <sub>2</sub> attivato con KOH .....	89
Tabella 17: stima dei parametri dei modelli e valutazione delle prestazioni per il biochar N <sub>2</sub> attivato con KOH .....	91
Tabella 18: stima dei parametri del modello e valutazione delle prestazioni per il carbone attivo .....	93
Tabella 19: stima dei parametri e valutazione del modello per le isoterme di Freundlich e Langmuir .	111
Tabella 20: confronto dei risultati per i modelli cinetici e termodinamici ottenuti con la letteratura .	111
Tabella 21: confronto tra le efficienze di rimozione dei materiali utilizzati.....	114



## Introduzione

Negli ultimi anni il biochar ha acquisito particolare interesse per via del suo utilizzo nella rimozione di diversi inquinanti derivanti da un'eccessiva urbanizzazione e industrializzazione. In particolare, la produzione di coloranti sintetici è incrementata per via dell'uso in varie industrie, come, ad esempio, quella tessile, della carta, di cosmetici e quelle farmaceutiche. Ciò ha portato a diversi problemi ambientali a causa delle acque effluenti provenienti da queste industrie, soprattutto da quelle tessili. La produzione globale di coloranti sintetici si aggira intorno ai  $7 \cdot 10^5$  tonnellate annue, le quali si depositano nelle acque. Il quantitativo ingente di questi inquinanti porta alla produzione di grandi volumi di acque di scarico [1].

Tuttavia, non si possono utilizzare i trattamenti biologici che vengono comunemente adoperati nel caso di acque di scarico, poiché i coloranti sintetici risultano difficili da biodegradare a causa della loro struttura complessa e della loro natura aromatica. Infatti, se non vengono trattati correttamente, persistono nell'ambiente anche a causa della loro alta stabilità nei confronti di diversi fattori, quali luce solare, temperatura, acqua ed altre sostanze (ad esempio, detersivi e saponi).

Tra i coloranti sintetici più utilizzati si trova il blu di metilene (BM), un colorante cationico organico principalmente usato nelle industrie della carta e tessili. In particolare, viene usato maggiormente nell'ultima, la quale prende circa il 67% del mercato dei coloranti, generando 120 metri cubi di acque di scarico inquinate per tonnellate di fibre, le quali, per essere immesse nel bacino idrico, devono essere trattate fino al raggiungimento dei limiti di legge [1].

La percentuale maggiore del mercato dei coloranti è legata ai due settori citati sopra, ovvero quello della carta e quello delle fibre, ma il blu di metilene viene è presente, in quantità minori, anche in ambito cosmetico, farmaceutico e alimentare.

Queste industrie consumano una notevole quantità di coloranti e generano effluenti che vengono infine rilasciati direttamente nell'ambiente, causando rilevanti problemi ambientali a causa delle loro proprietà tossiche; tra gli effetti negativi sono presenti disordini respiratori, effetti dermatologici e complicazioni gastrointestinali.

Perciò, ad alte concentrazioni, il blu di metilene rappresenta un rischio per la salute umana e per l'ecosistema. Nello specifico dell'ambito ecologico, questo inquinante può rappresentare un ostacolo alla crescita delle piante, al passaggio della luce e può alterare il normale equilibrio dell'ecosistema, andando ad influire sui processi di fotosintesi. A livello puramente visivo anche delle concentrazioni molto basse di blu di metilene, pari a meno di 1 ppm, sono chiaramente percepibili.

Proprio per questo motivo la rimozione di questi inquinanti è un elemento cruciale per il trattamento degli effluenti prima che questi vengano immessi nell'ambiente; lo scopo è quello

di cercare un sistema economico, implementabile su larga scala e che sia efficiente anche per concentrazioni basse di inquinante.

Tra le tecniche alternative più studiate per la rimozione di tali coloranti viene considerato in particolare l'adsorbimento, un trattamento che rispetta i requisiti elencati sopra e presenta alte efficienze di rimozione, un design semplice e semplicità di utilizzo.

Per quanto riguarda il materiale adsorbente, sono stati selezionati diversi materiali innovativi che fossero economici, rinnovabili e non tossici, come il biochar e l'hydrochar, prodotti a partire da biomassa di scarto.

In particolare, questo lavoro di tesi ha studiato e confrontato la rimozione del blu di metilene mediante l'utilizzo di biochar/hydrochar, chimicamente attivato e derivante dalla lolla di riso.

# CAPITOLO 1:

## RIMOZIONE DI INQUINANTI

### Introduzione

La rimozione del blu di metilene risulta molto complicata nel caso vengano implementati dei trattamenti convenzionalmente usati per la rimozione di inquinanti nelle acque di scarico, questo soprattutto per via del fatto che il blu di metilene presenta una forte affinità all'acqua e risulta essere difficilmente biodegradabile in condizioni normali.

Sono state studiate diverse strategie per la sua rimozione dalle acque di scarico, comprendendo procedure enzimatiche, adsorbimento fisico e chimico [1].

### 1.1 Tecniche per la rimozione del blu di metilene

I trattamenti che vengono utilizzati per la rimozione di coloranti coinvolgono processi chimici, fisici e biologici. Questi ultimi sono tra i più usati per il trattamento di acque di scarico contaminate da inquinanti. Tuttavia, il loro utilizzo comporta sia vantaggi che svantaggi: la maggior parte di queste procedure tradizionali sono inapplicabili su larga scala a causa degli alti costi e dei problemi di smaltimento associati ad una significativa produzione di fanghi nel processo di trattamento finale [1].

- **Metodi fisici:** includono processi di filtrazione con membrane, osmosi inversa, elettrolisi e tecnologie di adsorbimento. L'utilizzo di membrane permette una buona efficienza di rimozione ma lo svantaggio principale riguarda la loro breve durata a causa della presenza di incrostazioni, le quali portano ad una frequente sostituzione che grava sul fattore economico. Confrontando i vari metodi, quello di adsorbimento risulta il più utilizzato grazie alla sua semplicità ed economicità nel campo dei processi di decolorazione; infatti, l'utilizzo di carboni attivi risulta ottimale nel trattamento di falde acquifere inquinate e per la rimozione di contaminanti industriali. Nonostante ciò, la sua applicazione è limitata a causa del suo costo; per questa ragione è indispensabile un miglioramento del processo, utilizzando materiali adsorbenti facilmente accessibili ed efficienti [1].

- **Metodi chimici:** nei trattamenti chimici vengono adoperati principalmente agenti come i coagulanti e i flocculanti. L'utilizzo di agenti chimici come ioni ferrici, alluminio e calcio permette la produzione di fiocchi, facilmente asportabili per effetto della gravità. Questo sistema ha una buona efficienza ma si possono avere alti costi per l'uso di agenti chimici e per la produzione di grandi quantitativi di fanghi da trattare in seguito [1].
- **Metodi biologici:** sono presenti sia trattamenti biologici di tipo aerobico che anaerobico. Prevedono l'utilizzo di determinati microorganismi come alghe, funghi e batteri capaci di decomporre diversi tipi di inquinanti. I metodi biologici, comparati agli altri due, sono ottimali dal punto di vista economico e dell'ambiente ma richiedono ampi spazi e risultano influenzati dalle condizioni atmosferiche e dalla presenza di agenti chimici tossici [1].

Tra tutti questi metodi, viene posta l'attenzione sul processo di adsorbimento, il quale è il più utilizzato nella rimozione del blu di metilene.

L'adsorbimento viene implementato per l'eliminazione di un inquinante, in fase liquida o in fase gassosa, mediante l'utilizzo di un materiale solido; la sostanza da rimuovere prende il nome di adsorbato, mentre quella utilizzata per la sua rimozione, ovvero il solido, si chiama adsorbente. Il processo può essere di due tipi: chimico o fisico. Nel primo caso c'è la formazione di forti legami chimici tra le molecole o ioni di adsorbato e adsorbente, solitamente attraverso lo scambio di elettroni (processo irreversibile). Il secondo caso, invece, sfrutta legami di Van der Waals (processo reversibile): le principali forze in atto nell'adsorbimento fisico sono, infatti, quelle di Van der Waals, legami a idrogeno e interazioni dipolo-dipolo II-II.

Il processo di adsorbimento rappresenta un'alternativa interessante per il trattamento delle acque inquinate, soprattutto se l'adsorbente è economico e non necessita di un'ulteriore fase di pretrattamento prima della sua applicazione. Per quanto riguarda la bonifica ambientale, le tecniche di adsorbimento sono ampiamente utilizzate per rimuovere determinate classi di contaminanti chimici dalle acque, in particolare quelli che risultano praticamente inalterati dai trattamenti biologici convenzionali delle acque reflue. Inoltre, l'adsorbimento si presenta superiore ad altre tecniche in termini di flessibilità e semplicità nel design, nei costi iniziali e anche per il fatto che è insensibile agli inquinanti tossici [2]. Nella Tabella 1 vengono mostrati i vantaggi e gli svantaggi di vari metodi per il trattamento di coloranti.

Metodi	Vantaggi	Svantaggi
<i>Trattamenti chimici</i>		
Processi di ossidazione	Semplicità dell'applicazione	Gli aventi (H <sub>2</sub> O) devono essere attivati in qualche modo
Sali H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + Fe(II) (reagenti Fenton)	Il reagente Fenton è un opportuno mezzo chimico	Generazione di fanghi
Ozonizzazione	L'ozono può essere applicato nel suo stato gassoso e non aumenta il volume delle acque reflue e dei fanghi	Breve emivita (20 min)
Fotochimico	Non c'è produzione di fanghi e sono ridotti gli odori sgradevoli	Formazione di sottoprodotti
Ipoclorito di sodio (NaOCl)	Inizia e accelera la rottura del legame azoico	Rilascio di ammine aromatiche
Distruzione elettrochimica	Nessun consumo di agenti chimici e nessun accumulo di fanghi	Flussi relativamente elevati causano una diminuzione diretta della rimozione del colorante
<i>Trattamenti biologici</i>		
Decolorazione tramite funghi Phanerochaete chrysosporium	I funghi Phanerochaete chrysosporium sono in grado di degradare i coloranti usando enzimi	La produzione di enzimi è inattendibile
Altre colture microbiche (batteri misti)	Decolorazione in 24-30 h	In condizioni aerobiche i coloranti azoici non sono facilmente metabolizzabili
Adsorbimento tramite biomassa microbica vivente/morta	Alcuni coloranti presentano una particolare affinità nel legarsi con specie microbiche	Non è effettivo per tutti i coloranti
Sistemi di biorisanamento anaerobico di coloranti tessili	Permette la decolorazione di coloranti azoici e altri coloranti solubili in acqua	La degradazione anaerobica produce metano e solfuro di idrogeno
<i>Trattamenti fisici</i>		
Adsorbimento tramite carboni attivi	Buona rimozione di una grande varietà di coloranti	Molto costoso
Filtrazione con membrane	Rimozione di tutti i tipi di coloranti	Produzione di fanghi concentrati
Scambio ionico	Rigenerazione: nessuna perdita di adsorbente	Non è efficace su tutti i coloranti
Irradiazione	Ossidazione efficace in scala di laboratorio	Richiede molto O <sub>2</sub> disciolto
Coagulazione elettrocinetica	Economicamente fattibile	Produzione di grandi quantità di fanghi

Tabella 1: vantaggi e svantaggi di metodi implementati per il trattamento di coloranti [2]

La Figura 1 mostra i principali metodi di rimozione di inquinanti trattati precedentemente, andando ad analizzare più nello specifico la tecnica di adsorbimento e i materiali usati:

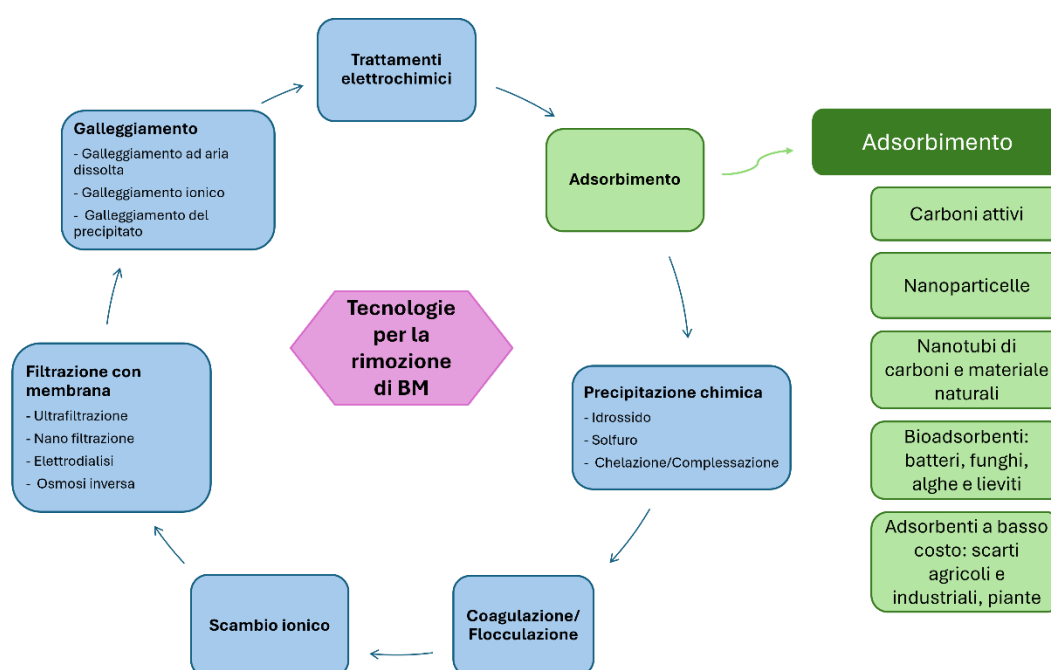


Figura 1: schema delle tecnologie di rimozione del BM [1]

Uno dei materiali adsorbenti più utilizzati attualmente per la rimozione di inquinanti è il carbone attivo commerciale (CAC); questo può essere prodotto in forme diverse, granulare, polvere o in forma sferica.

Le materie prime utilizzate per ottenere il carbone attivo sono materiali contenenti carbonio, come il legno, i gusci di cocco, legno di bambù o carbone. Il termine attivo nel nome indica la sua attivazione ottenuta attraverso due operazioni: la prima di carbonizzazione e la seconda di attivazione; quest'ultimo passaggio può essere di tipo fisico o chimico, con lo scopo di incrementare la superficie specifica e la porosità del materiale.

L'**attivazione fisica** prevede l'utilizzo di gas come vapore, CO<sub>2</sub> e O<sub>3</sub> ad una temperatura superiore ai 700 °C. Inoltre, lo step di attivazione può essere suddiviso in ulteriori due passaggi. Il primo processo comporta una decomposizione selettiva che interessa principalmente le componenti non strutturate del materiale carbonizzato, determinando un'apertura dei pori all'interno della struttura. Nel secondo processo, c'è un incremento delle dimensioni dei pori esistenti. Inoltre, è stato evidenziato che la formazione dei pori è strettamente correlata al contenuto di ceneri nel materiale carbonizzato e allo stato preesistente dei pori [3].

Per l'**attivazione chimica**, invece, l'apertura dei pori viene effettuata tramite l'utilizzo di diversi agenti chimici. L'efficienza rispetto all'attivazione fisica risulta essere maggiore, nonostante la presenza di diversi problemi, come la corrosione delle strutture, un recupero difficile degli agenti chimici e un loro alto costo. Il procedimento coinvolge l'immersione del materiale iniziale in una soluzione chimica di un acido, una base o un sale, ad esempio KOH, NH<sub>3</sub>, NaOH, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, ZnCl<sub>2</sub>; in seguito, vengono a formarsi i micropori tramite disidratazione e ossidazione. Il genere, la dose di agente attivante usato e la temperatura di attivazione sono i parametri che influenzano maggiormente il processo [3].

In letteratura sono stati impiegati agenti attivanti come CO<sub>2</sub> per l'attivazione fisica e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, NaOH e KOH per l'attivazione chimica, al fine di valutare i loro effetti sull'attivazione del char derivato dai fanghi di depurazione. In questi studi, l'impiego di H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> non ha comportato un incremento significativo dell'area superficiale specifica e del volume dei pori del char, mentre l'attivazione con CO<sub>2</sub> ha prodotto aumenti notevolmente inferiori rispetto agli agenti attivanti a base di metalli alcalini. L'uso di NaOH o KOH ha mostrato che l'area superficiale specifica e il volume dei pori aumentano all'aumentare della dose dell'agente attivante; in particolare, l'area superficiale specifica e il volume dei pori sono aumentati da 689 m<sup>2</sup>/g a 1.224 m<sup>2</sup>/g e da 0,29 cm<sup>3</sup>/g a 0,44 cm<sup>3</sup>/g, rispettivamente, quando il rapporto NaOH è stato incrementato da 1:1 a 1:3. Analogamente, un incremento del rapporto KOH da 1:1 a 1:3 ha determinato un aumento dell'area superficiale specifica e del volume dei pori da 853 m<sup>2</sup>/g a 1.686 m<sup>2</sup>/g e da 0,34 cm<sup>3</sup>/g a 0,64 cm<sup>3</sup>/g, rispettivamente. L'agente attivante KOH si è dimostrato più efficace di NaOH nel migliorare le caratteristiche del char derivato dai fanghi [4].

Grazie al suo aspetto economico e alla sua alta efficienza, l'adsorbimento risulta essere un metodo ottimale per la rimozione di inquinanti ma il problema principale ricade nella scelta del materiale adsorbente. Il carbone attivo si presenta il migliore tra essi con un'efficienza del 99,8% e grazie al fatto di poter essere utilizzato con diversi tipi di coloranti [1]. Tuttavia, presenta degli aspetti negativi, come il fatto di essere abbastanza costoso, di avere problemi di rigenerazione e di non essere molto efficace nel caso di coloranti dispersi. Nella Tabella 2 viene mostrata una classificazione di vari composti del carbonio con i loro vantaggi e svantaggi.

Classificazione	Adsorbenti	Formazione	Benefici	Svantaggi
Composizione del carbone	Carbone attivo	Carbonizzato e attivato (ad esempio lignite, carbone, torba, legno)	Gruppi funzionali chimici ampi e specifici; area superficiale estesa; ampio volume dei pori	Igroscopticità; resistenza dei pori; infiammabilità; desorbimento incompleto; alta permeabilità
	Biochar	Formato in condizioni moderate di pirolisi in un ambiente inerte	Risorse abbondanti; altamente efficiente; conveniente economicamente; basso consumo energetico	Infiammabilità; igroscopticità; rilascio di gas
	Fibra di carbonio attivata	Microfilamento	Idrofobico ed efficiente	Costoso
	Grafene	Il grafene 2D è composto da fogli di carbonio disposti in una struttura esagonale, in cui gli orbitali ibridati sp <sup>2</sup> di ciascun atomo di carbonio si sovrappongono con quelli di tre atomi di carbonio adiacenti	Eccellente conducibilità elettrica; una grande quantità di superficie specifica fisica; buona resistenza meccanica	La sintesi è difficile e pericolosa
	Nanotubi di carbonio	La struttura cilindrica è composta da atomi di carbonio che vengono ibridizzati a sp <sup>2</sup>	Buona stabilità termica; buona conduttività elettrica; area superficiale estesa; idrofobicità inerente	Aggregazione grave

*Tabella 2: caratteristiche adsorbenti di vari composti del carbonio [1]*

La necessità di utilizzare materiali adsorbenti meno costosi del carbone attivo ma, allo stesso tempo, efficienti, ha portato ad un loro maggiore studio. Un materiale adsorbente può essere qualificato come a basso costo se necessita di un trattamento limitato e se il suo precursore è facilmente reperibile, sia come risorsa naturale che come sottoprodotto di altri processi produttivi. Altro importante fattore riguarda la sostenibilità relativa ad esso [1].

Tra i materiali più studiati per l'adsorbimento, ci sono: carbone attivo, bioadsorbenti (alghe, batteri, funghi, altre biomasse), materiali naturali (zeoliti), nanomateriali di carbonio (grafene, nanotubi di carbonio e derivati), adsorbenti derivati da scarti agricoli [1].

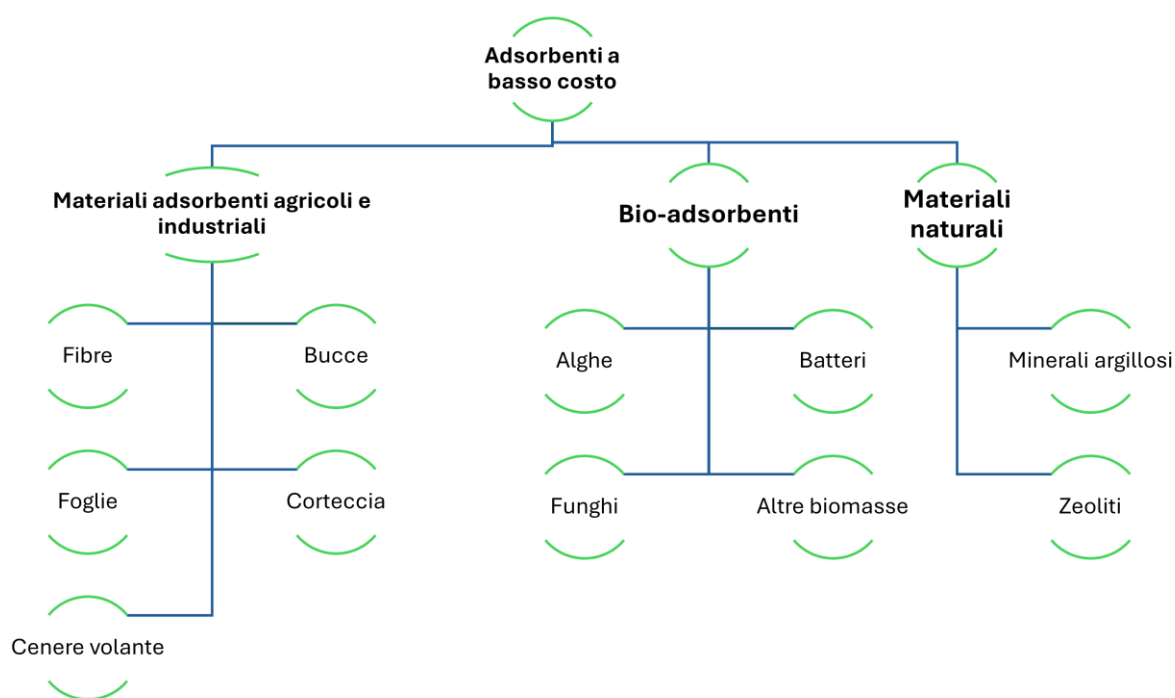


Figura 2: diverse tipologie di adsorbenti a basso costo [1]

Nel presente lavoro di tesi, il materiale di partenza è lignocellulosico e viene pretrattato in base al tipo di rifiuto. In seguito, la biomassa segue alcuni processi, prima un pretrattamento con un agente chimico attivante e, in seguito, viene sottoposto a pirolisi o carbonizzazione idrotermale; successivamente viene prodotto il biochar, il materiale adsorbente derivante dalla biomassa iniziale. In seguito, il materiale può essere sottoposto ad altri trattamenti per aumentare la sua capacità di adsorbimento al fine di ottenere un materiale da utilizzare nei trattamenti delle acque, non solo per la rimozione di coloranti come il blu di metilene ma anche per la rimozione di metalli pesanti [5].

In questa tesi, vengono utilizzati materiali derivante da scarti agricoli, in particolare lolla di riso, per la rimozione del blu di metilene. Inoltre, questi adsorbenti sono attivati precedentemente tramite l'agente chimico KOH, in modo da determinare il confronto con il materiale non attivato per quanto riguarda la capacità di adsorbimento.



# CAPITOLO 2:

## METODI PER LA PRODUZIONE DI BIOCHAR

Sono presenti quattro processi differenti per la produzione di biochar: carbonizzazione idrotermale (hydrochar), pirolisi (pyrochar), gassificazione e torrefazione.

Il principio operativo base di questi processi è comune per ognuno di essi ma vengono differenziati in base ad alcune caratteristiche, come le temperature adottate e il quantitativo di ossigeno utilizzato, portando quindi ad avere, come prodotto finale, una diversa quantità e qualità di biochar prodotto. In base a queste condizioni operative, si sceglie l'operazione più efficace da adottare.

In particolare, nel seguente lavoro viene posta l'attenzione su due processi: la pirolisi e la carbonizzazione idrotermale.

### 2.1 Pirolisi

La pirolisi è una decomposizione termica che opera in assenza di ossigeno, ed è sempre il primo passaggio nei processi di combustione e gassificazione, seguita poi da un'ossidazione parziale o totale dei prodotti principali. Nel caso delle biomasse, i prodotti principali sono: biochar (frazione solida), bio-olio (materiale volatile parzialmente condensato) e gas non condensabili (come CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>) [6].

Durante il processo di pirolisi, la biomassa viene trattata ad elevate temperature (300 - 650 °C) in assenza di ossigeno. In base alle modalità usate nel processo, ovvero i tempi di reazione, le temperature usate e la velocità di riscaldamento, la pirolisi può suddividersi in quattro categorie:

- **Pirolisi lenta** (350 - 700 °C): chiamata anche come “carbonizzazione convenzionale”, viene effettuata a temperature relativamente basse, con basse velocità di riscaldamento e dei tempi di residenza abbastanza lunghi, da ore a giorni. Risulta un processo termodinamicamente controllato dove viene dato un tempo relativamente lungo a reagenti e prodotti per raggiungere le condizioni di equilibrio termodinamico; grazie a ciò, è noto come il principale metodo per la produzione di biochar. Nel processo di pirolisi, la resa del biochar risulta più elevata se sono coinvolte biomasse con elevato contenuto di lignina e cenere: ciò facilita le reazioni di cracking, le quali riducono la produzione di liquidi o bio-oli [5].
  
- **Pirolisi veloce** (400-600 °C): tramite questo processo vengono ottenute alte rese di bio-olio rispetto a solidi o prodotti gassosi. Si tratta di una decomposizione istantanea con

alte velocità di riscaldamento (fino a 1000 °C/min) e tempi di residenza brevi (meno di 2 secondi) al fine di minimizzare la formazione di composti intermedi che porterebbero ad una riduzione nella produzione di bio-oli. Rispetto al caso precedente, l'equilibrio non è importante ed è un processo dove la cinetica è il parametro controllante.

Durante il riscaldamento delle particelle di biomassa, viene rilasciata una grande quantità di molecole volatili e aerosol, portando al rischio di una loro disintegrazione. Perciò, queste molecole vengono rimosse o tramite un'estrazione sottovuoto o usando ingenti correnti di gas inerte. Il processo risulta molto efficiente nella produzione di biofuel proprio perché questi componenti volatili vengono condensati tramite un raffreddamento rapido [7].

- **Pirolisi flash** (>750 °C): le temperature superano i 700 °C e con un tempo di permanenza minore di un secondo, in modo da massimizzare il quantitativo di fase gas ottenuto.

Processo	Temperatura (°C)	Tempo di residenza	Prodotti		
			Liquido (bio-olio) (%)	Solido (biochar) (%)	Gas (gas di sintesi) (%)
Pirolisi veloce	300-1000	Breve (<2 s)	75	12	13
Pirolisi intermedia	~500	Moderato (10-20 s)	50	25	25
Pirolisi lenta	100-1000	Lungo (5-30 min)	30	35	35
Gassificazione	>800	Moderato (10-20 s)	5	10	85

Tabella 3: diversi processi di pirolisi, con annesse condizioni e prodotti [8]

Le condizioni operative della pirolisi influenzano molto il biochar prodotto; in particolare vengono mostrati tre effetti significativi:

- **Effetto della temperatura:** la resa del biochar diminuisce all'aumentare della temperatura. Dall'altro lato, alte temperature portano ad avere una maggiore area specifica del biochar e un maggior contenuto di carbonio.
- **Effetto della velocità di riscaldamento:** una maggiore velocità favorisce le reazioni secondarie della pirolisi, le quali diminuiscono la resa del biochar. Basse velocità, invece, prevengono queste reazioni secondarie raggiungendo una resa maggiore di biochar. Inoltre, un'alta velocità migliora la volatilizzazione rapida e, di conseguenza, la porosità; mentre, una velocità lenta (<10 °C/min) porta alla formazione di matrici stabili dopo la decomposizione, non permettendo il rilascio di composti volatili.

- **Effetto del tempo di residenza:** è un parametro correlato ai precedenti. A parità di temperatura, un aumento del tempo di residenza porta ad una riduzione della resa di biochar. Tuttavia, nel caso della pirolisi lenta, un tempo di permanenza maggiore favorisce la resa poiché aiuta nella polimerizzazione dei costituenti del char.

## 2.2 Carbonizzazione idrotermale (HTC)

La carbonizzazione idrotermale (HTC) rappresenta un processo completamente distinto, mediante il quale le componenti delle biomasse vengono trasformate in solidi ad elevato contenuto di carbonio, denominati hydrochar. L'HTC opera a temperature nel range di 180-260 °C, dove la biomassa viene sommersa in acqua e viene riscaldata in un sistema chiuso sotto pressione (2-6 Mpa) per circa 5-240 min [9].

Nel caso di un aumento di temperatura oltre i 260 °C, il processo idrotermale viene ulteriormente classificato in due tecniche (Figura 3):

- i. Liquefazione idrotermale (HTL)
- ii. Vaporizzazione idrotermale (HTV) o gassificazione idrotermale (HTG)

In entrambi i casi, i principali prodotti risultano essere, rispettivamente, combustibili liquidi e gassosi invece che solidi.

Di seguito, la Figura mostra la classificazione dei vari processi idrotermali in funzione della pressione e temperatura.

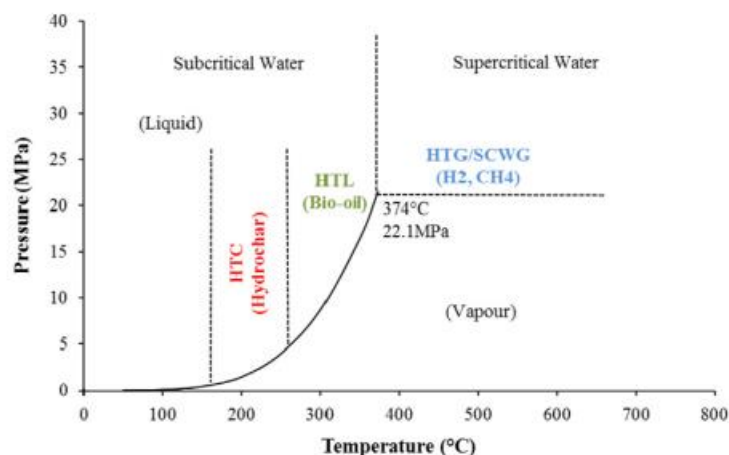


Figura 3: classificazione dei processi idrotermali basata sul diagramma di fase pressione-temperatura dell'acqua [9]

Il processo HTC porta alla formazione di tre principali prodotti: solido (hydrochar), liquido (bio-olio con acqua) e piccole frazioni di gas (principalmente CO<sub>2</sub>). Le diverse proprietà e le distribuzioni dei prodotti finali dipendono fortemente dalle condizioni di processo [9].

Il vantaggio principale dei processi HTC ricade nell'eliminazione del pre-essiccamento necessario per le biomasse, guadagnando in termini di energia. Il principale obiettivo dei pretrattamenti termochimici è quello di rompere le rigide strutture dei polimeri delle biomasse in catene più piccole e con pesi molecolari minori.

La velocità di decomposizione di queste strutture dipende generalmente da vari fattori, tra cui il tempo di reazione, la temperatura e il mezzo di reazione. In tali processi, l'utilizzo di acqua a temperatura subcritica innesca il meccanismo di reazione attraverso l'idrolisi, riducendo l'energia di attivazione necessaria per la decomposizione di emicellulose e cellulose. Ciò favorisce una rapida degradazione e depolimerizzazione di questi polimeri in prodotti solubili in acqua, come monomeri o oligomeri. L'acqua viene utilizzata come mezzo di reazione nei processi di carbonizzazione idrotermale (HTC) grazie alle sue proprietà vantaggiose, tra cui il basso costo, la non tossicità e la sua già naturale presenza nelle biomasse [9].

Tuttavia, in operazioni su vasta scala, è necessario un ingente quantitativo d'acqua, lavorando con un processo molto più costoso. Per esempio, per produrre un m<sup>3</sup> di hydrochar essiccato a 260 °C, vengono adoperati circa 12 m<sup>3</sup> di acqua, assumendo una resa dell'hydrochar del 50% e un rapporto tra biomassa essiccata e acqua pari a 1:6. Su scala industriale, questo enorme quantitativo d'acqua potrebbe superare i vantaggi iniziali dei costi. Una soluzione sarebbe quella di riciclare l'acqua usata, così da non doverne usare di nuova [9].

## 2.3 Confronto tra biochar e hydrochar

Il biochar e l'hydrochar, i due prodotti ottenuti tramite i processi discussi nel paragrafo precedente, presentano caratteristiche fisiche e chimiche differenti proprio perché sono stati sottoposti a due trattamenti con condizioni operative diverse [9].

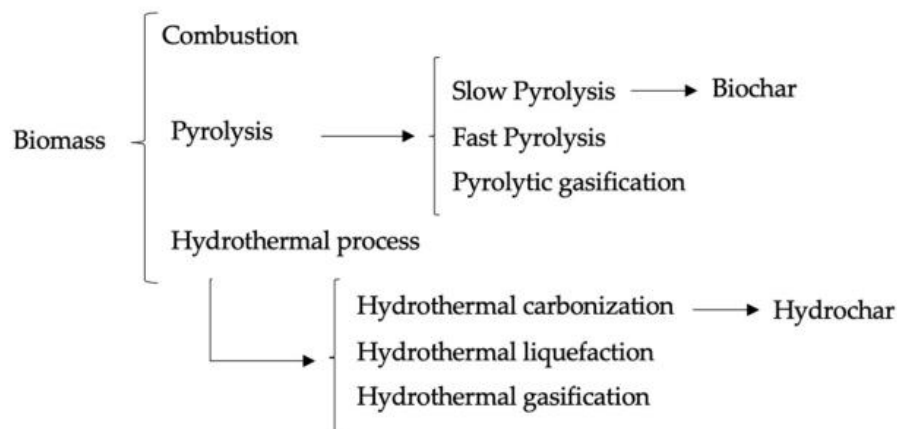


Figura 4: trattamenti per la produzione di biochar e hydrochar [10]

Risulta molto importante andare a caratterizzare questi due prodotti poiché le loro proprietà saranno fondamentali per capire la loro importanza e le loro applicazioni nelle industrie e nell'ambiente. Ad esempio, un biochar con un basso contenuto di carbonio e un alto contenuto di cenere non è ottimale come prodotto energetico, mentre, allo stesso modo, un biochar con una bassa area superficiale e una bassa capacità di adsorbimento non potrà essere adoperato in agricoltura e in trattamenti industriali per le acque di scarico [9].

Come accennato precedentemente, i due composti, biochar e hydrochar, presentano proprietà fisicochimiche differenti. Risultano avere una diversa composizione chimica e caratteristiche porose differenti a causa delle diverse reazioni chimiche a cui sono sottoposti; infatti, la biomassa va incontro a reazioni di degradazione, disidratazione e ri-polimerizzazione, con diverse condizioni operative (per esempio, temperatura, velocità di riscaldamento, tempo e pressione). Questo porta ad ottenere delle rese e delle caratteristiche singolari per ognuno dei due composti.

La temperatura di reazione è una delle condizioni operative che provoca maggior impatto sulle proprietà fisicochimiche e sulla resa del biochar ed hydrochar, poiché è un parametro che influenza il meccanismo di reazione dominante. Infatti, la carbonizzazione idrotermale, rispetto alla pirolisi usata per la produzione di biochar, viene effettuata ad una temperatura inferiore grazie alla presenza di acqua calda durante il processo. Questo parametro influenza la resa del prodotto solido e, nel caso della produzione di hydrochar, una temperatura più bassa favorisce un'alta resa di prodotto, un'inferiore conversione di carbonio e un valore di riscaldamento maggiore (HHV). Utilizzando una temperatura inferiore nel processo HTC, si ottiene una conversione di carbonio minore rispetto alla pirolisi, ottenendo un rapporto atomico maggiore per quanto riguarda H/C e O/C.

Questo fenomeno avviene per via della decomposizione di emicellulosa e lignina presenti nelle biomasse. All'aumentare delle temperature, l'emicellulosa, la quale contiene una minore densità di energia, inizia a decomporsi, mentre la lignina, con una densità di energia maggiore, permane nel prodotto solido, ottenendo un valore di HHV maggiorato.

Nel caso della carbonizzazione idrotermale, l'emicellulosa si decompone più velocemente e questo permette di avere un HHV maggiore rispetto al biochar oltre che ad un minore contenuto di cenere proprio perché il processo utilizza l'acqua come medium, portando alla demineralizzazione dei composti inorganici presenti nelle biomasse [10].

Altre caratteristiche che vengono significativamente influenzate dalle condizioni di reazione sono la superficie e la struttura del biochar e dell'hydrochar. Nel biochar, prodotto tramite pirolisi ad alte temperature (500-600 °C), sono presenti gruppi aromatici, mentre l'hydrochar, prodotto tramite HTC a temperature inferiori (200-250 °C), contiene gruppi alcalini. Inoltre, a causa delle differenti temperature utilizzate, il biochar presenta un rapporto H/C minore e degli strati simil grafite, con particelle di differenti dimensioni; l'hydrochar, invece, presenta una struttura composta da particelle sferiche con una dimensione più omogenea.

Oltre ciò, l'hydrochar risulta avere un pH leggermente acido rispetto al biochar per via del maggior contenuto di gruppi ossigenati funzionali. Il biochar, invece, presenta un pH alcalino per via della perdita di gruppi carbossilici e idrossilici durante la pirolisi e per la presenza di possibili metalli e composti inorganici.

L'hydrochar presenta, inoltre, una porosità e una superficie specifica minore rispetto al biochar. Quest'ultimo presenta una superficie specifica direttamente proporzionale alla temperatura di reazione; tuttavia, può avere un'area specifica minore dell'hydrochar se vengono adoperate una temperatura e una velocità di riscaldamento eccessivamente elevate durante il processo di pirolisi, le quali, oltre un certo valore, portano alla distruzione della struttura porosa e all'intasamento dei pori [10].

Nella Tabella 4 vengono riassunte le diverse caratteristiche di hydrochar e biochar:

Proprietà	Hydrochar	Biochar
Area superficiale e porosità	Non poroso, area superficiale poco estesa	Poroso e, in base alla temperatura di reazione, può presentare un'area superficiale più estesa (>400 m <sup>2</sup> /g)
Morfologia	Forma sferica	Strati simil grafite
Contenuto totale di carbonio	58-64 % in peso	60-80 % in peso
Rapporto molare H/C	>2,3	>1,5
Rapporto molare O/C	>1,7	>0,7
pH	Maggiormente acido	Maggiormente alcaline
Aromaticità	Contiene porzione alchiliche	Contiene gruppi aromatici

Tabella 4: confronto tra biochar e hydrochar [10]

## 2.4 Attivazione biochar e hydrochar

Le proprietà di adsorbimento del biochar e dell'hydrochar possono essere ulteriormente migliorate andando a modificare la porosità dei materiali, come risultato di un'attivazione fisica o chimica.

L'**attivazione fisica** include due stadi: la carbonizzazione del precursore di carbonio nell'atmosfera di gas inerte e l'attivazione ad un'alta temperatura tramite l'uso di un gas ossidante (come, per esempio, l'anidride carbonica, vapore, aria o una miscela di CO<sub>2</sub> e vapore).

L'**attivazione chimica**, invece, può essere effettuata in due modi. Il primo metodo di attivazione include l'impregnazione del precursore di carbonio con un attivatore chimico, seguita da un riscaldamento ad elevate temperature (carbonizzazione/attivazione). L'altro metodo include

due stadi: successivamente all'iniziale carbonizzazione del precursore (300 - 600 °C), il prodotto viene impregnato con un agente chimico (per esempio, acidi, agenti ossidanti o soluzione alcaline) e poi attivato in un reattore a letto fisso sotto un flusso di azoto (700 - 1200 °C). Tra gli agenti chimici più utilizzati, sono presenti il cloruro di zinco ( $ZnCl_2$ ), l'acido fosforico ( $H_3PO_4$ ), l'idrossido di sodio ( $NaOH$ ), il carbonato di potassio ( $K_2CO_3$ ) e l'idrossido di potassio ( $KOH$ ) [11].

L'attivazione chimica risulta più vantaggiosa rispetto a quella fisica grazie alla maggiore efficienza, ad una superficie specifica più ampia e ad una struttura porosa più sviluppata del materiale. In particolare, in uno studio di letteratura si nota come la superficie specifica di due diversi materiali sottoposti ad attivazione tramite  $KOH$  sia incrementata di molto: nel caso della paglia di riso da 14 a 772  $m^2/g$  e nel caso dei char (da fanghi) da 18 a 783  $m^2/g$  [3].

Di seguito viene mostrata una tabella con le diverse caratteristiche di carboni attivi attivati tramite più agenti chimici.

Campione	Agente chimico	Area superficiale ( $m^2/g$ )	Volume totale dei pori ( $cm^3/g$ )	Volume micropori ( $cm^3/g$ )	Volume mesopori ( $cm^3/g$ )	Dimensione media dei pori (nm)	Resa (% in peso)
AC-1	-	366	0,2	0,07	0,13	5,6	75,6
AC-2	$KOH$	2099	1,2	0,58	0,62	5,9	42,3
AC-3	$K_2CO_3$	2638	1,5	0,89	0,89	8,3	63,1
AC-4	$NaOH$	793	0,28	0,15	0,15	5,3	25,4
AC-5	$H_3PO_4$	406	0,28	0,14	0,14	10,9	41,2
AC-6	$ZnCl_2$	502	0,29	0,17	0,12	5,4	49,5
AC-7	$KOH+NaOH$	1348	1,1	0,41	0,7	6,1	31,2
AC-8	$OH+K_2CO_3$	2223	1,36	0,64	0,72	7,5	52,3

Tabella 5: caratteristiche porose di carboni attivi preparati con diversi agenti chimici [11]

## **CAPITOLO 3: MATERIALI E METODI**

Nel seguente capitolo, sono presentati i materiali e i metodi utilizzati per la rimozione del blu di metilene tramite adsorbimento da parte di quattro differenti materiali adsorbenti. Nello specifico, vengono utilizzati tutti materiali attivati chimicamente tramite KOH per incrementare la loro capacità di adsorbimento e per poter utilizzare al meglio il loro potenziale per la rimozione di inquinanti. Ogni materiale possiede distinte proprietà che devono essere caratterizzate poiché influenzano il comportamento di adsorbimento dello stesso.

Viene posta l'attenzione sia sui materiali adsorbenti scelti per questo lavoro di tesi e sul modo di migliorare le loro capacità, sia sulle caratteristiche dell'inquinante presente, ovvero il blu di metilene, e sia su alcuni parametri, importanti per via dei loro effetti sulle capacità di adsorbimento: tra questi avremo il pH, il tempo di contatto e la concentrazione di materiale adsorbente.

Lo scopo è valutare quanto l'attivazione chimica del materiale utilizzato porti a una maggiore efficienza del processo di rimozione rispetto agli stessi materiali non attivati.

Infine, vengono descritti i metodi usati per l'analisi dei dati, in particolare le cinetiche e i modelli termodinamici, andando a ipotizzare, inoltre, un possibile processo di scale-up del sistema.

### **3.1 Materiali**

#### **3.1.1 Adsorbenti**

I materiali adsorbenti utilizzati sono stati quattro: carbone attivo, hydrochar e due tipi di biochar, gli ultimi tre attivati tramite KOH.

##### *Carbone attivo*

Il carbone attivo (*NORIT*) è stato ottenuto dal pioppo. Il metodo di attivazione non è specificato e viene usato in forma di pellets con una dimensione tra 0,5 - 1,0 mm. Inoltre, la sua resa corrisponde al 32,7% in peso.



## *Biochar*

Nel tempo sono state usate diverse definizioni per definire il biochar. Il biochar è ampiamente riconosciuto come un eccellente ammendante per migliorare la fertilità del suolo e promuovere la sostenibilità agricola. Per questo motivo, ha suscitato un notevole interesse tra ricercatori e agricoltori a livello globale, che si dedicano allo studio approfondito delle sue potenzialità ancora inesplorate [8].

Il termine biochar è un termine scientifico utilizzato recentemente. Esistono diverse definizioni del termine, tutte legate alle condizioni di produzione del materiale e alla sua applicazione sul suolo. Per esempio, viene definito come *“un prodotto ricco di carbonio (C) ottenuto quando biomasse come legno, letame o foglie vengono riscaldate in un contenitore chiuso con poca o nessuna disponibilità di aria”* [12] oppure, in modo più specifico, come *“Il solido carbonioso poroso generato attraverso la conversione termo-chimica di materiali organici in un ambiente privo di ossigeno, caratterizzato da proprietà fisico-chimiche adatte per una conservazione sicura e duratura del carbonio nell'ambiente”* [13].

I termini usati per questo materiali sono stati innumerevoli fino a quando l'International Biochar Initiative (IBI) ha standardizzato la sua definizione come *“un materiale solido ottenuto tramite una conversione termochimica di biomassa in un ambiente in carenza di ossigeno”* [14][8].

In questa tesi, il biochar usato è stato prima pretrattato con l'agente chimico KOH e poi sottoposto ad una conversione termochimica attraverso la pirolisi di lolle di riso come biomassa iniziale. La lolla di riso rappresenta la parte più dura che va a coprire il chicco di riso ed è un sottoprodotto nella produzione di cereali.

Per quanto riguarda l'attivazione, il materiale è stato impregnato con KOH in un rapporto 1:1 tra adsorbente e agente attivante. Il campione è stato immerso in 400 mL di soluzione di KOH e mantenuto ad un'agitazione costante (200 rpm) in un becker da 500 mL; il tutto è stato tenuto su un agitatore magnetico per 24 ore a temperatura ambiente. A seguito dell'impregnazione, il materiale è stato fatto essiccare in un forno a 105 °C per 24 ore.

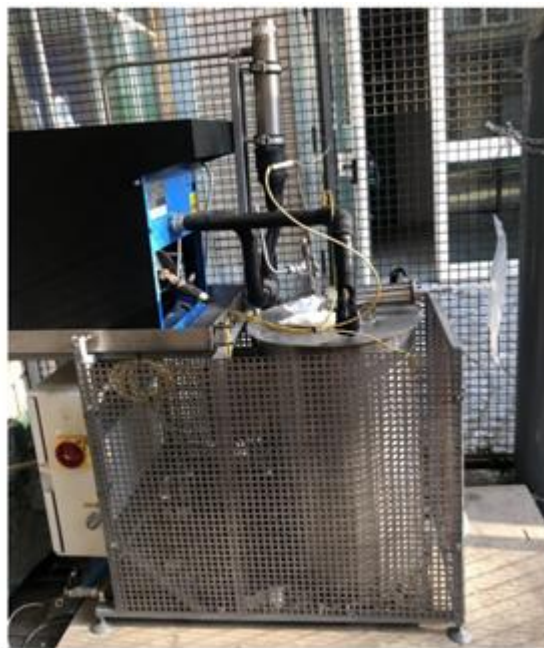
Successivamente è stato sottoposto al processo di pirolisi attraverso un reattore apposito di acciaio inossidabile, il quale fa parte dell'impianto di pirolisi insieme alla fornace ed al condensatore (al fine di condensare composti volatili pesanti prodotti durante la reazione).

Si tratta di un reattore a letto fisso (Figura 5), costituito da una capsula cilindrica in AISI310, quest'ultima divisa in tre diverse sezioni: un corpo centrale di 139 mm di lunghezza e con un diametro di 26,64 mm, e due tappi filettati per permettere la chiusura. L'uscita del gas dal reattore avviene grazie ad un tubo, collegato all'entrata del condensatore. Prima di procedere con il processo termochimico, è stato introdotto un gas inerte attraverso un altro tubo per rendere inerte l'atmosfera all'interno del reattore. Inoltre, a quest'ultimo tubo è stata attaccata una termocoppia per poter monitorare la temperatura della biomassa durante il processo. Un'altra termocoppia è associata ad un terzo tubo per monitorare la temperatura in diversi punti, permettendo un controllo più preciso e una buona distribuzione del calore nel reattore.

Sono stati elaborati due diversi tipi di biochar, dove la differenza stava nel gas inerte utilizzato per creare le condizioni di carenza di ossigeno: il primo usando l'azoto ( $N_2$ ) e il secondo con l'anidride carbonica ( $CO_2$ ).

Successivamente alla fase di inertizzazione, la biomassa è stata sottoposta a pirolisi a una temperatura di  $600\text{ }^\circ\text{C}$  per un tempo di residenza di 1 ora, sotto un flusso continuo di gas inerte, con un aumento della temperatura a un tasso di  $15\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , seguendo un programma di riscaldamento regolato da un controllore di temperatura PID.

Al termine del processo di pirolisi, il biochar ottenuto è rimasto all'interno del reattore come residuo solido della biomassa. Esso è stato successivamente lavato con acqua distillata per rimuovere le impurità e asciugato a  $105\text{ }^\circ\text{C}$  fino al raggiungimento di un peso costante. La resa di biochar ottenuta dalla lolla di riso è stata quindi calcolata sulla base della perdita di peso, risultando pari al 32,1% in peso per il biochar  $CO_2$  e al 31,1% in peso per il biochar  $N_2$ , valori confrontabili con la letteratura [15].



*Figura 5: impianto di pirolisi*

### *Hydrochar*

L'hydrochar, al contrario del biochar, è il prodotto di un processo di conversione idrotermale e non di uno termochimico, poiché la reazione prevede l'uso di acqua calda e di temperature più basse ( $180\text{-}260^\circ\text{C}$ ). In questo studio, l'hydrochar usato è stato precedentemente prodotto in laboratorio tramite una Carbonizzazione Idrotermale (HTC) utilizzando sempre le stesse lolle di riso usate per l'ottenimento del biochar.

Anche in questo caso, come per i due biochar, l'hydrochar è stato precedentemente attivato tramite KOH con la stessa procedura descritta precedentemente.

La presenza di acqua durante il processo riduce il problema dell'umidità nel materiale in ingresso, rappresentando un vantaggio significativo poiché elimina la necessità di effettuare una pre-essiccazione della biomassa umida. Questo si contrappone alla pirolisi, dove la pre-essiccazione è un passaggio essenziale e ad alto consumo energetico [9].

Pertanto, la biomassa è stata direttamente immersa in acqua con una percentuale del 20% in peso di lolla di riso secca rispetto all'acqua (considerando il contenuto di umidità iniziale, è stata aggiunta acqua distillata per raggiungere questa percentuale), ottenendo un totale di 200 g di sospensione costituita da lolla di riso e acqua (Figura 6), che è stata successivamente collocata in un reattore HTC.



*Figura 6: sospensione (lolla di riso 20 % in peso in acqua)*

Le reazioni sono state condotte in modalità batch utilizzando un reattore agitato Parr 4575A HP/HT (Figura 7) con un volume nominale di 500 mL. Il recipiente del reattore è stato realizzato in lega Hastelloy C-276. Tenendo conto dello spazio di testa e dei vari raccordi, il volume effettivo complessivo dell'ambiente di reazione è stato stimato essere di circa 567 mL.

Il reattore è stato portato a una temperatura operativa di 240 °C, mantenuta per un tempo di reazione di 60 minuti dopo aver raggiunto la temperatura desiderata. La pressione iniziale all'interno del reattore era di 2 barg (3 bara) di Elio a 19,3 °C, raggiungendo una pressione finale di 6,5 barg (7,5 bara) a 26,6 °C.

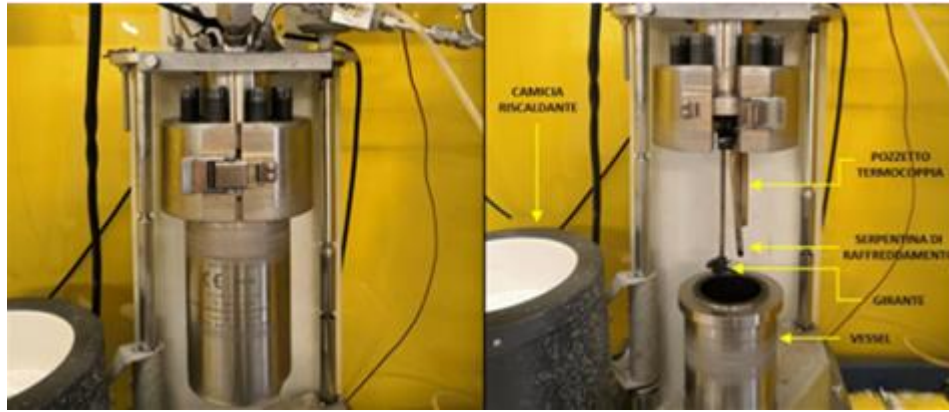


Figura 7: reattore HTC

Al termine del processo HTC, l'hydrochar si presenta in uno stato umido, con una consistenza simile a una sospensione. Pertanto, dopo il raffreddamento del reattore, il suo contenuto deve essere sottoposto a una serie di operazioni per separare tutte le fasi formate (ad esempio, fase solida, oleosa, gassosa e acquosa). La scissione della fase acquosa da quella solida è stata eseguita mediante un'operazione di filtrazione, seguita da un recupero meccanico di parte del solido rimasto aderente alle pareti del reattore, ovvero il residuo solido all'interno del recipiente. Successivamente, sono stati effettuati diversi lavaggi del solido con acetato di etile per rimuovere la fase oleosa impregnata nel solido, continuando fino a quando l'acetato di etile utilizzato per il lavaggio non cambiava più colore a contatto con esso. Successivamente, il materiale è stato lasciato a 105 °C durante la notte per rimuovere le tracce di solvente e poi pesato per determinare la resa solida finale, pari al 47,8%, definita come il rapporto tra i grammi di materiale secco di alimentazione e i grammi di solido ottenuto. Per quanto riguarda le altre fasi, è stato rilevato che le rese di conversione della biomassa nelle fasi oleosa, gassosa e acquosa sono pari rispettivamente al 5,3%, 17,3% e 29,7%.

Di seguito vengono mostrati i campioni ottenuti di hydrochar, biochar N<sub>2</sub> e biochar CO<sub>2</sub>:



Figura 8: campioni di hydrochar; biochar N<sub>2</sub> e biochar CO<sub>2</sub>

### 3.1.2 Adsorbato

L'inquinante rimosso in questo lavoro di tesi è stato un colorante chiamato blu di metilene.

Molte industrie tessili scaricano enormi volumi di acque di scarico nell'ambiente circostante senza un adeguato trattamento. Inoltre, molti processi come la colorazione, la rifinitura e il lavaggio richiedono ingenti quantitativi di acqua; in particolare, i coloranti consumati sono diverse tonnellate l'anno. Solo il 15% di questi è eventualmente rilasciato nell'ambiente dopo essere stati prodotti e processati [16].

Il rilascio in ambiente di questi coloranti provoca problemi ambientali da un punto di vista tossicologico, ambientale ed estetico. Infatti, per quanto riguarda quest'ultimo punto, il colore influenza la percezione pubblica della qualità dell'acqua e il blu di metilene è uno dei primi inquinanti ad essere riconoscibili nelle acque di scarico, poiché basta una semplice analisi visiva per notarlo. Inoltre, risultano altamente visibili e non desiderabili anche delle minime quantità di questi inquinanti in acqua, per esempio meno di 1 ppm per alcuni di essi [17].

I coloranti sono composti di valore, in particolare nelle industrie tessili per tingere tessuti, lana, plastiche e altri substrati. Tra questi, il blu di metilene è uno dei più utilizzati. Trova numerose applicazioni in campo tessile, plastico, agroalimentare, cosmetico e cartario. Viene usato anche nell'industria farmaceutica e in alcune pratiche mediche (trattamenti con metaemoglobinemia, intossicamento da cianuro o come agente smacchiante). Tuttavia, questo colorante può provocare anche diversi effetti negativi che vanno ad intaccare sulla salute umana: pelle, occhi, bocca, gola e irritazione dello stomaco, problemi respiratori, vomito, diarrea, dispnea, tachicardia e alta pressione del sangue [18].

Il blu di metilene è un colorante basico aromatico eterociclico avente un peso molecolare di 319,85 g/mol. Si tratta di un colorante cationico e una tiazina primaria con una forma molecolare C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>ClS, avente una  $\lambda_{\max}$  di 663 nm. Risulta altamente solubile in acqua e, per

questo, forma soluzioni stabili con essa a temperatura ambiente. Secondo la International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), il suo nome chimico è cloruro di 3,7-bis(dimetilammino)fenazationio con un indice di colore (CI) di 52015.

La struttura della molecola di blu di metilene è mostrata nella Figura 9:

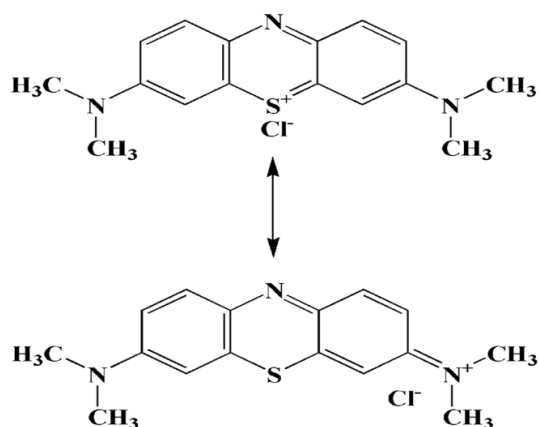


Figura 9: strutture di risonanza del BM [19]

Il blu di metilene è una polvere solida, inodore e verde scuro a temperatura ambiente che produce una soluzione blu quando disciolta in acqua. La sua diffusività molecolare ( $D_{mol}$ ) risulta essere pari a  $4,7 \times 10^6$  (cm<sup>2</sup>/s) a 25 °C, con una lunghezza della molecola di 13,82 Å o 14,47 Å e uno spessore di circa 9,5 Å. Il Blu di Metilene ha un pKa di 3,8 ed è solubile nel metanolo, 2-propanolo, acqua, etanolo, acetone ed etil acetato. La sua solubilità in acqua risulta di 43,6 g/L a 25 °C. Invece, il suo punto di fusione è nel range di 100 - 110 °C [19].

Il blu di metilene presenta un caratteristico colore blu scuro nel suo stato ossidato mentre rimane incolore nella sua forma ridotta, ovvero leucoMB. La colorazione del BM dipende dal suo gruppo cromoforico e auxocromo. Il primo gruppo del BM rappresenta il sistema coniugato N-S sull'aromatico eterociclico centrale, il secondo, invece, i gruppi contenenti N con un doppietto elettronico spaiato sull'anello di benzene.

Negli studi di adsorbimento, l'analisi UV del BM è di grande rilevanza poiché tutti i calcoli sono effettuati tramite lo spettro UV visibile. In particolare, il picco di adsorbimento del MB cade intorno ai 664 nm (per quanto riguarda i monomeri). Questi picchi di adsorbimento vanno a scendere gradualmente con il continuo delle reazioni di fotodegradazione.

Inoltre, altre importanti analisi quantitative e qualitative sono date dal Fourier transform infrared-spectroscopy (FTIR). Nella tabella seguente vengono mostrati vari picchi di FTIR del blu di metilene [19].

Numeri d'onda di trasmissione FTIR (cm <sup>-1</sup> )	Incarico
3410	Vibrazione di stiramento sovrapposta NH/OH
2928	Stiramento simmetrico C-H delle bande del gruppo -CH <sub>2</sub>
1600	Stiramento dell'anello centrale C=N
1482	Stiramento anello laterale C=C
1384	Stiramento di anelli multipli
1590	Vibrazione di stiramento dello scheletro dell'anello benzenico
1486,4 e 1389	Vibrazione di stiramento C-N nelle ammine aromatiche
1320	Stiramento C <sub>Ar</sub> -N
1572	Banda di stiramento C=O, C-N dell'ammide II
1240 e 1182	Stiramento N-CH <sub>3</sub>
1143	Vibrazione di stiramento di C-N nella catena alifatica
1442	Stiramento simmetrico della banda del gruppo -COOH
1140 e 854	Banda di flessione N-H e C-N dell'ammide III
880	Assorbimento della vibrazione di flessione nel piano del C-H
665	Modo di vibrazione dello scheletro di C-S-H

Tabella 6: spettro FTIR del BM [19]

In questo studio di tesi, il blu di metilene impiegato è stato acquistato da Alquera (Figura 10) ed è stata utilizzata una concentrazione di 50 mg/L di inquinante in una soluzione di 200 mL di acqua distillata. Successivamente, sono stati effettuati i test di adsorbimento per ogni materiale adsorbente adoperato andando a valutare il grado di rimozione di colorante durante le sei ore di esperimento.



Figura 10: blu di metilene da Alquera

## 3.2 Tecniche di caratterizzazione

In questo capitolo l'attenzione è posta sulle tecniche di caratterizzazione usate per analizzare il carbone attivo, biochar e hydrochar, ovvero gli adsorbenti impiegati per la rimozione del blu di metilene, in modo da apprendere le capacità di adsorbimento nel caso in cui questi adsorbenti vengano attivati tramite agenti chimici, nel nostro caso con KOH.

Sono mostrate tecniche e strumenti come spettroscopia UV-vis e pHmetro, con i quali vengono ricavate informazioni riguardanti la capacità di adsorbimento dei materiali, la velocità di adsorbimento etc, dati utili per l'interpretazione dei dati o come strumenti per attuare esperimenti di adsorbimento.

### 3.2.1 Spettroscopia UV-Visibile

La spettroscopia UV-Visibile (UV-Vis) si basa sull'assorbimento di radiazioni elettromagnetiche nella regione del visibile, con un intervallo di lunghezza d'onda di 200-400 nm, chiamata "spettroscopia ultravioletta", e 400-800 nm, chiamata "spettroscopia visibile" [20].

Quest'ultima copre un ruolo particolarmente significativo nello studio di materiali per l'adsorbimento di coloranti dalle acque di scarico. Infatti, si adoperano delle misure sull'assorbanza di una soluzione per comprendere il contenuto di blu di metilene residuo disciolto in acqua a seguito di un processo di adsorbimento: la radiazione elettromagnetica passa attraverso la soluzione ed è assorbita in base alla concentrazione di inquinante [21].

Di seguito la legge di **Lambert-Beer** (eq. 1) che sta alla base della spettroscopia di assorbanza:

$$A = \varepsilon(\lambda)bc \quad (\text{eq. 1})$$

Dove:

- **A (-)** = assorbanza dell'energia della luce o della radiazione elettromagnetica, la quale eccita gli elettroni del composto sotto analisi dallo stato fondamentale al primo stato eccitato;
- **$\varepsilon$  ( $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )** = assorbività molare del composto in soluzione, anche chiamato coefficiente di estinzione, il quale è in funzione di  $\lambda$ ;
- **$\lambda$  (nm)** = lunghezza d'onda delle radiazioni in entrata; il range di energia di UV-visibile nello spettro elettromagnetico va da 1,5 a 6,2 eV, che corrisponde ad una lunghezza d'onda da 800 a 200 nm;
- **b (cm)** = lunghezza della cuvetta, uguale a 1 cm;
- **C (M)** = concentrazione della soluzione [21].



Per un'analisi quantitativa, nel caso del blu di metilene, l'assorbività molare viene misurata a  $\lambda = 664 \text{ nm}$ , la lunghezza d'onda in cui il valore di epsilon raggiunge il massimo assorbimento. Di conseguenza, l'analisi di una soluzione sconosciuta deve essere effettuata alla stessa lunghezza d'onda.

L'assorbanza (eq 2) è l'intensità della radiazione elettromagnetica che viene assorbita da una sostanza e può essere definita come:

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (\text{eq. 2})$$

Questa è in funzione di  $I_0$  e  $I$ , le intensità della luce incidente e della luce che emerge da un campione ad una certa lunghezza d'onda [22]. Il rapporto tra le due è definito come trasmittanza (T).

Per concentrazioni sufficientemente basse, l'assorbanza è proporzionale alla concentrazione del campione secondo la legge di Lambert-Beer. Questa relazione è valida esclusivamente per soluzioni diluite; in altri casi, si possono verificare deviazioni dalla linearità.

Per minimizzare l'errore misurato (errore fotometrico), l'assorbanza dovrebbe rientrare nell'intervallo compreso tra 0,2 e 0,8, a partire dalla fase di costruzione della curva di calibrazione [23].

Nella Figura 11 si possono vedere i diversi componenti di uno spettrofotometro:

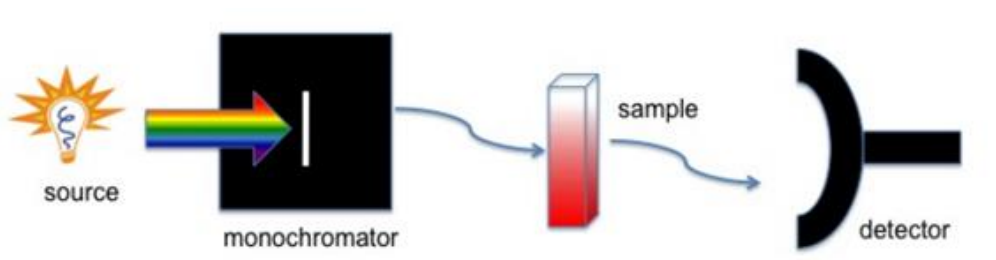


Figura 11: principio di funzionamento di uno spettrofotometro [21]

Una sorgente di luce, generalmente una lampada al deuterio per le radiazioni ultraviolette o una lampada a tungsteno per le radiazioni nel visibile, emette un fascio di radiazione che viene indirizzato verso il monocromatore. Questo funziona come un prisma o un reticolo di diffrazione, separando le radiazioni policromatiche in diverse lunghezze d'onda (bande monocromatiche) attraverso il fenomeno della dispersione ottica. Il dispositivo permette di selezionare e isolare una specifica lunghezza d'onda da analizzare. La radiazione selezionata passa poi attraverso il campione contenuto in una cuvetta con un percorso ottico di 1 cm.

Durante questo passaggio, parte della radiazione viene assorbita dal campione, mentre il resto viene trasmesso e raggiunge il rivelatore.

Il rivelatore, solitamente un fotomoltiplicatore o un fotodiodo, converte l'intensità della radiazione trasmessa in un segnale elettrico proporzionale alla quantità di luce che è stata trasmessa attraverso il campione. Questo segnale elettrico viene poi amplificato per migliorare la sensibilità della misurazione e infine elaborato dal computer, che analizza i dati raccolti. Il risultato finale è rappresentato graficamente sotto forma di un diagramma che mostra l'intensità di assorbimento (asse y) in funzione della lunghezza d'onda (asse x), oppure l'assorbanza a una specifica lunghezza d'onda. Questo grafico consente di determinare quali lunghezze d'onda vengono maggiormente assorbite dal campione, fornendo informazioni utili per l'analisi qualitativa e quantitativa della sostanza in esame [21].

Per poter utilizzare questa tecnologia, è necessario usare una cella di riferimento per azzerare lo spettrofotometro in base al solvente (in questo caso, acqua distillata). Inoltre, è necessario creare una curva di stabilizzazione impiegando la soluzione con date concentrazioni del composto da analizzare, usando lo stesso solvente come i campioni sconosciuti [21].

Per il lavoro di questa tesi è stato usato un solo spettrofotometro:

- *DR 5000 Hach Lange UV-vis Spectrophotometer* (Figura 12)



*Figura 12: Spettrofotometro DR 5000*

Le cuvette adoperate avevano un volume di 4,5 mL ed erano di quarzo, con una lunghezza del percorso ottico di 1 cm. Per misurare la concentrazione del blu di metilene in soluzione, è stato prelevato con una pipetta un volume di circa 0,1 mL (maggiore nel caso di concentrazioni più basse) e poi diluito con acqua distillata come solvente fino a raggiungere un volume totale di 4,3 mL, in modo da rientrare nell'intervallo raccomandato per l'assorbanza di 0,2 - 0,8. Lo spettrofotometro è stato azzerato utilizzando una cuvetta riempita dello stesso volume di sola

acqua distillata. Gli errori sono stati minimizzati maneggiando la cuvetta solo dai lati ruvidi e, per assicurare una misura corretta, i lati lisci sono stati posizionati in modo tale da permettere al percorso ottico di passarci attraverso.

La curva di calibrazione viene mostrata in Figura 13:

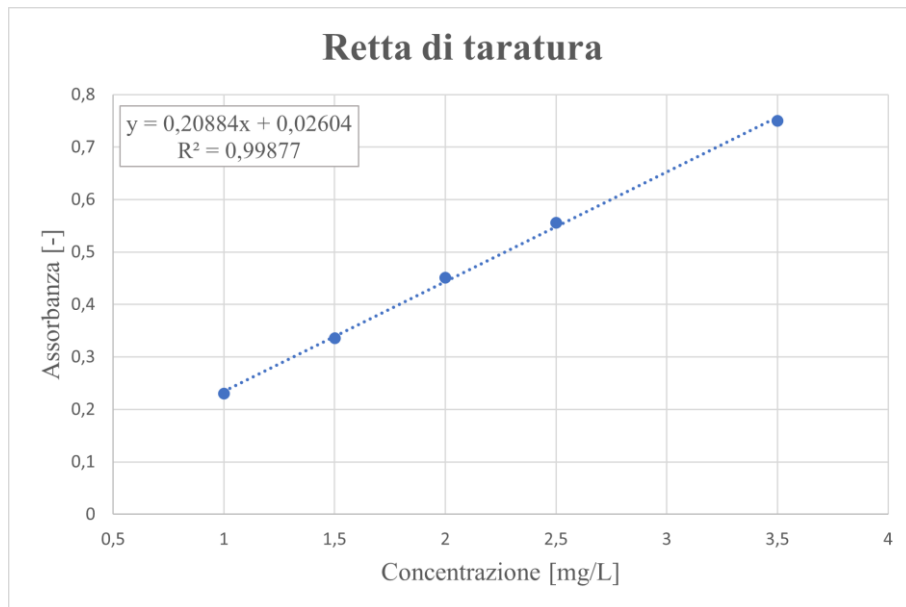


Figura 13: curva di calibrazione per il DR 5000

La curva è stata determinata partendo da una soluzione di 100 mg/L ed effettuando poi delle diluizioni, portando alle concentrazioni mostrate sull'asse x del grafico sovrastante. Come si può vedere, le concentrazioni scelte rientrano nel range di validità della legge di Lambert Beer (eq 1).

La curva di calibrazione è stata ottenuta impiegando la regressione lineare su Excel. Il parametro  $R^2$  va a indicare la bontà della retta che meglio rappresenta i dati e, nel nostro caso, è presente una buona linearità in entrambi i casi, poiché il suo valore è molto vicino ad 1.

### 3.2.2 pH metro

Il pH è un parametro molto importante poiché va a influenzare l'adsorbimento del blu di metilene; perciò, sono stati condotti dei test a diversi pH. Per poterlo misurare, è stato utilizzato un pH metro (come si può vedere in Figura 14), composto da una sonda immersa nella soluzione campione e, successivamente, sono state misurate le diverse concentrazioni degli ioni  $H^+$  tra l'interno e l'esterno della membrana. La sonda è costituita da un elettrodo di vetro, il quale

opera in modo molto simile ad una batteria: la differenza di concentrazione dello ione  $H^+$  su entrambi i lati di una membrana di vetro ultrafine genera un potenziale elettrico proporzionale al pH della soluzione. L'elettrodo deve essere lasciato nella soluzione abbastanza tempo per permettere agli ioni  $H^+$  di arrivare all'equilibrio con gli ioni sulla superficie del bulbo dell'elettrodo di vetro. Raggiunto l'equilibrio viene misurato un valore di pH stabile.

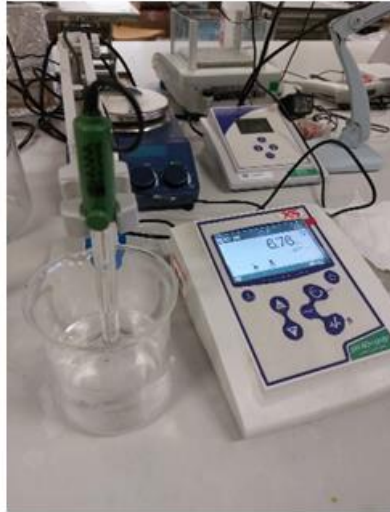


Figura 14: pH metro

Infine, per la misurazione del valore del pH, la sonda è collegata a un dispositivo elettronico (voltmetro) che acquisisce, amplifica e converte il segnale in una scala di pH, determinando così il valore corrispondente e visualizzandolo sul display.

Le misure del pH sono state condotte usando un *XS pH 80+ DHS digital benchtop pH metro* con un elettrodo di vetro Ag/AgCl. Il pH metro è stato calibrato con l'uso di soluzioni con un pH noto per assicurare l'accuratezza delle misure successive. Tra ogni misura, il corpo dell'elettrodo è stato risciacquato con un flusso continuo di acqua distillata fino alla stabilizzazione del pH, ovvero raggiunto il valore neutro di 7.

### 3.3 Setup sperimentale

Le condizioni operative studiate nel lavoro di tesi sono di seguito elencate:

- Concentrazione iniziale di inquinante
- Concentrazione dell'adsorbente
- Attivazione con agente chimico
- Temperatura
- Tempo di contatto
- Velocità di agitazione
- pH e punto di carica zero

La scelta di determinate condizioni operative deriva da uno studio di letteratura, in modo da poter confrontarlo con la comunità scientifica in modo comprensivo e sistematico.

#### 3.3.1 Effetto della concentrazione iniziale di inquinante

Studi di letteratura dimostrano che un aumento della concentrazione iniziale di blu di metilene (BM) porti ad un ulteriore aumento della quantità di BM adsorbita (quindi un incremento anche nella capacità di adsorbimento, visto che è definita come la quantità (mg) di colorante adsorbito per unità di massa (g) di adsorbente), a causa dell'aumento della forza motrice; questa osservazione è stata valutata andando a comparare esperimenti precedenti riguardanti l'adsorbimento su carboni attivi, biochar e hydrochar presenti in letteratura, come riportato nella tabella seguente[25][29].

Concentrazione BM (mg/L)	Dosaggio adsorbente (g)	Rimozione BM (%)	Fonte
7	1,8	95	[25]
20		80	
7	0,5	85	[25]
20		75	
10	0,15	81	[29]
50		41	

Tabella 7: effetto della concentrazione iniziale di inquinante

L'effetto sopra riportato avviene perché una concentrazione iniziale elevata del colorante genera una forza motrice abbastanza forte da superare la resistenza al trasferimento di massa del colorante stesso tra la fase acquosa e quella solida. Ovvero, una maggiore concentrazione iniziale facilita il movimento del colorante verso la superficie dell'adsorbente, migliorando l'efficienza del trasferimento. Inoltre, un aumento della concentrazione iniziale favorisce anche

un incremento delle interazioni tra l'adsorbente e il colorante, aumentando la probabilità di legame e migliorando l'efficacia complessiva del processo di adsorbimento [26].

In aggiunta, la percentuale di rimozione del BM diminuisce, probabilmente per via della mancanza di siti attivi disponibili sull'adsorbente o per l'aumento della forza di ripulsione tra le molecole di colorante adsorbito e quelle del bulk. Questo effetto è spiegato dal fatto che sono presenti abbastanza siti attivi che possono essere occupati facilmente dall'adsorbato (nel caso di basse concentrazioni). Invece, nel caso di alte concentrazioni, c'è un'insufficienza di siti di adsorbimento attivi disponibili [25].

Per questa ragione, nel nostro studio di tesi viene utilizzata una concentrazione di blu di metilene fissa, 50 mg/L, poiché un suo incremento non avrebbe giovato l'efficienza di rimozione dell'inquinante. Il valore scelto rientra nell'intervallo di concentrazioni adoperate in altri lavori di studio, come viene mostrato nella Tabella 8 [25][27][28]:

<b>Concentrazione BM (mg/L)</b>	<b>Dosaggio adsorbente (g)</b>	<b>Fonte</b>
10	0,5-1,8	[25]
25	0,5-1,5×10 <sup>3</sup>	[27]
100	0,4-3,2	[28]
50	0,25-0,5-1	questo studio

*Tabella 8: intervallo di concentrazioni di blu di metilene*

### **3.3.2 Effetto della concentrazione di adsorbente**

Un altro elemento di rilevante importanza è la dose di adsorbente, che incide significativamente sull'efficienza di adsorbimento e deve essere ottimizzata al fine di utilizzare la minima dose di adsorbente necessaria sia dal punto di vista tecnico che economico dell'impianto.

L'effetto di una certa quantità di adsorbente sulla percentuale di rimozione del BM è solitamente studiato per diverse dosi di adsorbente, tenendo costanti le altre variabili. Nella Tabella 8, mostrata nel paragrafo precedente, viene notato che a basse concentrazioni di adsorbente, sia presente un alto rapporto di molecole di colorante verso siti vacanti, ovvero una scarsa presenza di siti reattivi e, quindi, una bassa percentuale di rimozione.

Invece, con un incremento della concentrazione di adsorbente, il grado di rimozione di BM aumenta gradualmente, grazie ad una superficie più estesa e grazie ad una maggiore disponibilità di siti di adsorbimento [29].

Tuttavia, la percentuale di adsorbimento non aumenta ulteriormente con l'incremento della dose di adsorbente, segnalando che il processo di adsorbimento ha raggiunto un equilibrio quando la

massa dell'adsorbente supera una certa soglia. Questo effetto si verifica perché, a dosi più elevate di adsorbente, la quantità di molecole di blu di metilene (BM) presenti nella soluzione diventa insufficiente per interagire con tutti i siti di adsorbimento disponibili sull'adsorbente. In altre parole, superato un certo livello di dosaggio, i siti attivi sull'adsorbente restano in parte inutilizzati, poiché le molecole di BM non sono sufficienti per saturarli tutti. Di conseguenza, viene a formarsi uno stato di equilibrio sulla superficie dell'adsorbente, in cui le molecole di colorante adsorbite e quelle rimaste in soluzione si bilanciano. A questo punto, ulteriori aumenti della quantità di adsorbente non migliorano la percentuale di adsorbimento, ma piuttosto causano una riduzione della capacità di adsorbimento per unità di massa. Questo è dovuto al fatto che, con un numero crescente di siti di adsorbimento non utilizzati, l'efficienza del processo per unità di massa diminuisce, stabilizzandosi a un valore limite che rappresenta l'equilibrio dinamico tra la fase solida e quella liquida [29].

Ad esempio, in uno studio di letteratura è stato analizzato questo fenomeno utilizzando tre diverse concentrazioni di BM (10, 30 e 50 mg/L) con diverse concentrazioni di adsorbente (5-7,5-10-15-20-30-40-50-75-100 mg). I risultati ottenuti hanno mostrato che l'efficienza di rimozione del BM raggiunge l'equilibrio con i dosaggi da 15, 20 e 30 mg corrispondenti alle concentrazioni iniziali di inquinante, rispettivamente 10, 30 e 50 mg/L [29].

Infatti, a differenza della percentuale di rimozione del colore, che aumenta con l'incremento del dosaggio di adsorbente, la quantità di colorante adsorbito per unità di massa di adsorbente ( $q_e$ ) diminuisce con l'aumento del dosaggio. Quando il rapporto tra lolla di riso e concentrazione di soluto è elevato, si verifica un adsorbimento rapido sulla superficie dell'adsorbente, portando a una riduzione più marcata della concentrazione di soluto nella soluzione rispetto a situazioni in cui il rapporto tra biomassa e concentrazione di soluto è inferiore.

Questo fenomeno viene spiegato con il fatto che, aumentando la massa di adsorbente, la stessa quantità di colorante viene distribuita su un numero maggiore di siti di adsorbimento, riducendo la quantità adsorbita per unità di massa ( $q_e$ ). Il decremento di  $q_e$  è il risultato del gradiente di concentrazione tra il soluto in soluzione e quello presente sulla superficie dell'adsorbente. Con la riduzione graduale della concentrazione di soluto in soluzione a causa dell'adsorbimento rapido, la forza motrice per il trasferimento del soluto verso i siti di adsorbimento diminuisce, portando a una saturazione più rapida dei siti superficiali e a una minore efficienza di adsorbimento per unità di massa di adsorbente [24].

Con l'aumento della massa di adsorbente, viene ridotta la quantità di colorante adsorbito per unità di peso di adsorbente, portando ad una riduzione del valore di  $q_e$  con concentrazioni di massa di adsorbente maggiore.

### 3.3.3 Effetto dell'attivazione tramite un agente chimico

Lo scopo di questo lavoro di tesi è stato quello di analizzare le capacità di adsorbimento di materiali adsorbenti attivati. Il processo di attivazione consiste in una serie di trattamenti fisici o chimici volti a migliorare la capacità di adsorbimento del materiale. Questo processo mira principalmente a incrementare la superficie specifica e la porosità del materiale, potenziandone così l'efficienza nell'adsorbire sostanze come gas o liquidi dall'ambiente circostante.

L'attivazione fisica si basa principalmente su trattamenti termici, durante i quali il materiale viene riscaldato a temperature elevate, generalmente comprese tra 600 e 1200 °C, in presenza di gas inerti come vapore d'acqua, CO<sub>2</sub> o azoto. Questo processo favorisce l'apertura dei pori del materiale e ne incrementa la superficie specifica.

L'attivazione chimica, invece, prevede l'impiego di reagenti chimici specifici, come acidi, basi o sali (ad esempio KOH, NH<sub>3</sub>, NaOH, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e ZnCl<sub>2</sub>) che favoriscono la creazione di una porosità aggiuntiva nel materiale. Questo trattamento consente sia la formazione di nuovi pori sia l'eliminazione di componenti indesiderati, migliorando la struttura interna e ottimizzando le proprietà adsorbenti del materiale. Successivamente, viene effettuato un riscaldamento controllato per completare il processo di attivazione, consolidando le modifiche strutturali indotte dai reagenti.

L'attivazione fisica elimina la necessità di sostanze chimiche pericolose ed è generalmente più semplice da eseguire, tuttavia richiede temperature elevate, comportando un maggiore consumo energetico e un controllo meno preciso sulla distribuzione dei pori. Al contrario, l'attivazione chimica consente un controllo più accurato sulla porosità del materiale e opera a temperature relativamente basse, ma presenta limitazioni legate all'impiego di reagenti chimici aggressivi, con implicazioni ambientali e di sicurezza. Nel caso di utilizzo di un materiale adsorbente come il biochar viene preferita l'attivazione chimica per diversi motivi: permette un controllo più preciso della struttura porosa e un aumento della superficie specifica, essenziale per migliorare le capacità adsorbenti del materiale; le temperature più basse riducono i rischi di degradazione termica del biochar; i tempi di processo sono più rapidi, migliorando così l'efficienza produttiva.

Per quanto riguarda l'attivazione chimica, ogni reagente ha proprietà diverse e viene adoperato in operazioni differenti, come si può leggere dalla Tabella 9:



Agente attivante	Applicazione	Note
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Correzione matrice organica del suolo Trattamento delle acque reflue Rimozione di pesticidi	Incrementa la concentrazione di contenuto organico del suolo Favorisce l'adsorbimento di ioni positivi come BM e metalli pesanti
HCl	Trattamento delle acque reflue	Migliorano l'adsorbimento di contaminanti come BM, ossidi metalli idrati e metalli pesanti Migliora anche l'adsorbimento di composti contenenti N tramite scambio ionico
ZnCl <sub>2</sub>	Trattamento delle acque reflue	Incrementa l'adsorbimento di BM e fenolo
KOH	Correzione matrice organica del suolo Trattamento delle acque reflue	Incrementa la concentrazione di contenuto organico del suolo Efficiente per la rimozione di metalli tossici, tuttavia l'attivazione con KOH può ridurre l'efficacia dello scambio cationico del biochar
NaOH	Trattamento delle acque reflue Applicazione catalitiche nella cella a combustibile a metanolo diretto e nello stoccaggio di metano	Alti dosaggi di NaOH favoriscono il passaggio da micropori a mesopori, incrementando l'adsorbimento di molecole più grandi e riducendo quello delle molecole più piccole
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Applicazioni catalitiche Applicazioni resistenti al calore	Poteniale alternativa alla catalisi omogenea con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Reagenti contenenti ammoniacali o gruppi amminici	Trattamento delle acque reflue Cattura della CO <sub>2</sub>	Incrementano la capacità di cattura della CO <sub>2</sub> del biochar Incrementano l'adsorbimento di metalli pesanti

Tabella 9: applicazione di diversi agenti chimici, acidi e basi []

In particolare, nell'attivazione alcalina, ovvero una forma specifica di attivazione chimica, si vanno ad utilizzare basi forti come KOH e NaOH. Questo processo è efficace nel creare una maggiore rete di micropori e un incremento più significativo della superficie specifica a temperature moderate ma comporta l'uso di reagenti corrosivi e richiede un accurato processo di neutralizzazione e lavaggio.

Nella Tabella 10 si possono apprezzare le maggiori differenze nel prodotto ottenuto tramite attivazione chimica con KOH e l'attivazione fisica nello studio di Amahdpour [31]:

Metodo	Rapporto (wt%)	T (°C)	t (min)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>N2</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>DR</sub> (cm <sup>3</sup> /g)
Attivazione chimica (KOH)	1:1	800	60	799	0,359	0,422
Attivazione fisica	-	800	60	754	0,316	0,31

Tabella 10: caratteristiche fisiche di carboni preparati tramite attivazione chimica e fisica

Gli studi effettuati in uno studio dimostrano che l'attivazione con KOH come agente attivante, in diversi rapporti biochar/KOH (1:2, 1:4), porta alla formazione di una struttura porosa ben sviluppata sulla superficie del biochar con una predominanza di micropori come la comparsa di gruppi funzionali attivi. Nella Tabella 11 si nota come la struttura porosa e le proprietà dei biochar ottenuti in questo modo dipendono sia sulla natura del materiale iniziale e sia dai parametri del processo di attivazione; infatti, ad un rapporto maggiore tra biochar e KOH corrisponde una superficie specifica più estesa (S<sub>BET</sub>) e un volume dei pori più grande (V<sub>t</sub>) [11][32][33][34].

Biochar	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>t</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	Microporosità (%)
C-O	333	0,16	94
C-O <sub>1-2</sub>	714	0,33	97
C-O <sub>1-4</sub>	831	0,38	97
C-H	374	0,18	94
C-H <sub>1-2</sub>	672	0,31	97
C-H <sub>1-4</sub>	718	0,33	97
C-A	379	0,21	95
C-A <sub>1-2</sub>	775	0,4	85
C-A <sub>1-4</sub>	912	0,43	93
C-C	387	0,21	100
C-C <sub>1-2</sub>	788	0,37	95
C-C <sub>1-4</sub>	880	0,41	95

Tabella 11: effetto dell'attivazione chimica sulla struttura porosa e sulle proprietà del biochar ottenuto

Il rapporto tra biochar e massa di KOH gioca un ruolo importante nello sviluppo della struttura porosa. Lo sviluppo della struttura porosa avviene a seguito dell'intercalazione del metallo (potassio) nella struttura del carbonio ed è tanto maggiore quanto più elevato è il fattore di impregnazione, grazie al quale si forma un numero maggiore di pori. Inoltre, se la temperatura o il tempo di contatto sono troppo alti o se il contenuto ottimale di KOH viene superato, la resa di attivazione diminuisce, la dimensione dei pori diventa più grande e la quota di micropori è ridotta [11].

L'impregnazione con KOH causa una riduzione nella stabilità termica, il processo di degradazione termale inizia e finisce ad una temperatura minore di quella osservata per dei biochar non modificati. Questo è collegato ad un miglior sviluppo dei pori e funzionalità superficiali per via dell'uso dell'attivatore. Inoltre, l'attivazione con l'uso di KOH porta ad una diminuzione del contenuto di carbonio e un aumento di quello dell'ossigeno.

In conclusione, l'attivazione tramite KOH permette di ottenere adsorbenti con eccellenti caratteristiche strutturali, tra cui un'ampia superficie specifica e una microporosità ben sviluppata. Dopo il processo di attivazione, gli adsorbenti mostrano una struttura porosa ordinata [11].

### 3.3.4 Effetto della temperatura

Rispetto ad altri parametri, la temperatura è uno dei fattori meno analizzati in letteratura. In letteratura viene evidenziato che un aumento della temperatura porta ad un significativo aumento dell'assorbimento di BM [25][29]. Nella Tabella 12 viene mostrato questo effetto:

Concentrazione BM (mg/L)	Dosaggio adsorbente (g)	Rimozione BM (%)	Temperatura (K)	Fonte
10	1,8	90	283,15	[25]
		96	323,15	
30	0,15	87	298,15	[29]
		84	328,15	

Tabella 12: effetto della temperatura sull'adsorbimento

La temperatura incide sul processo di adsorbimento in due modi: oltre all'effetto già menzionato, un aumento della temperatura accelera la diffusione delle molecole di adsorbato sia sulla superficie esterna che all'interno dei pori dell'adsorbente. Questo aumento della velocità di diffusione è dovuto alla diminuzione della viscosità della soluzione, che facilita il movimento delle molecole verso i siti di adsorbimento. Di conseguenza, l'aumento della temperatura non solo migliora il trasferimento di massa, ma favorisce anche un accesso più rapido e agevole delle molecole di adsorbato ai siti interni dell'adsorbente, rendendo il processo complessivamente più efficiente [27].

Tra i motivi che portano ad un aumento della capacità di adsorbimento del BM all'innalzarsi della temperatura ci sono: un aumento della conversione dei dimeri in monomeri, portando ad una riduzione nella dimensione delle particelle dell'adsorbato (BM) e, successivamente, un aumento nel numero di specie assorbibili [27]; inoltre, l'espansione termica porta ad un aumento nella struttura dei pori e nel numero di siti di adsorbimento attivi dell'adsorbente [29].

Infine, il notevole aumento di adsorbimento di MB a causa dell'aumento di temperatura dimostra la natura endotermica del processo di adsorbimento [25].

### 3.3.5 Effetto del tempo di contatto

Un fattore chiave nella rimozione del blu di metilene (BM) è il tempo di contatto tra l'adsorbente e il colorante. Per sviluppare metodi di rimozione efficaci e competitivi, è essenziale garantire che il processo di adsorbimento avvenga rapidamente. Questo risulta particolarmente importante nel trattamento delle acque di scarico, dove la riduzione del tempo necessario per eliminare le sostanze inquinanti è cruciale per aumentare l'efficienza operativa e ridurre i costi di gestione. Un adsorbimento rapido non solo migliora la velocità del trattamento, ma contribuisce anche a ottimizzare l'uso delle risorse e a garantire un trattamento più sostenibile ed efficace delle acque reflue.

All'aumento del tempo di contatto, inizialmente il grado di adsorbimento aumenta per poi rimanere quasi costante. In alcuni studi di letteratura è stata osservata l'efficienza di rimozione del BM in funzione del tempo. Partendo con una concentrazione iniziale di inquinante 10, 20 e

50 mg/L, l'equilibrio è stato raggiunto nella prima fase del processo, ovvero in 30-45 min; oltre questo tempo di contatto, viene osservato come l'efficienza di rimozione non sia aumentata in maniera significativa. Infatti, già nella prima fase di adsorbimento (30-45 min) la rimozione del blu di metilene era di circa il 90% [25][29].

Il processo può essere diviso in due fasi [29]:

- **Adsorbimento rapido:** il grado di adsorbimento di MB risulta molto veloce durante lo stadio iniziale dei processi di adsorbimento (5-30 min);
- **Adsorbimento lento:** dopo una prima fase iniziale di adsorbimento rapida, la capacità di adsorbimento di BM aumenta lentamente con il tempo fino a raggiungere l'equilibrio. La velocità di adsorbimento diminuisce e si va a stabilizzare gradualmente.

Il gradiente di concentrazione è il fattore principale che determina i diversi livelli di adsorbimento nel processo. All'inizio, un alto gradiente di concentrazione crea una forza motrice significativa che facilita un rapido adsorbimento: in questa fase iniziale, l'adsorbente dispone di un'ampia superficie disponibile e numerosi siti attivi, poiché la maggior parte delle molecole di colorante è ancora presente all'interno della soluzione. Questo causa una forte forza motrice che promuove un adsorbimento efficace [25].

Durante questa fase di adsorbimento rapido, il trasferimento del colorante dalla soluzione alla superficie delle particelle adsorbenti avviene principalmente attraverso la diffusione attraverso lo strato di film che circonda l'adsorbente. Questo passaggio rappresenta lo step controllante nella velocità di adsorbimento del blu di metilene, poiché la diffusione attraverso lo strato di film determina quanto velocemente le molecole di colorante riescono raggiungere i siti attivi sull'adsorbente [29]. Con l'avanzare del processo, il gradiente di concentrazione diminuisce, rallentando l'adsorbimento fino a raggiungere un equilibrio tra le molecole adsorbite e quelle rimaste in soluzione.

Tuttavia, con la riduzione del gradiente di concentrazione al passare del tempo, la velocità di adsorbimento diminuisce fino a raggiungere l'equilibrio e questo può essere il motivo per cui, dopo un certo intervallo di tempo, l'efficienza di rimozione rimane quasi costante [26].

Durante la fase di adsorbimento lento, la forza motrice si riduce notevolmente poiché i siti attivi e i gruppi funzionali presenti sull'adsorbente si saturano gradualmente, limitando l'efficacia del processo. La velocità di adsorbimento del colorante dipende principalmente dalla capacità delle molecole di colorante di diffondersi dall'esterno verso i pori interni delle particelle di adsorbente.

Poiché i siti più accessibili sono già occupati, le molecole di colorante devono penetrare più in profondità all'interno della struttura porosa, rallentando il tasso complessivo di adsorbimento. Questa fase è dominata dalla diffusione intra-particellare, dove le molecole di colorante

attraversano pori più stretti e incontrano una maggiore resistenza al trasferimento di massa. La limitata disponibilità di siti attivi liberi e la necessità di raggiungere i pori interni riducono ulteriormente la forza motrice, prolungando il tempo necessario per raggiungere l'equilibrio e portando a una riduzione progressiva della velocità di adsorbimento [29].

Complessivamente nei sistemi di adsorbimento batch, c'è la formazione di un monostrato di adsorbato sulla superficie di adsorbente. La velocità di rimozione della sostanza dalla soluzione di liquido dipende da quanto rapidamente si sposta dai siti esterni delle particelle di adsorbente a quelle interne, corrispondendo all'adsorbimento lento menzionato precedentemente [35].

All'equilibrio, le molecole di BM che vengono rimosse dall'adsorbente sono in uno stato di equilibrio dinamico con la quantità di BM che viene riadsorbita sulla sostanza. Il tempo richiesto per raggiungere questa condizione prende il nome di tempo di equilibrio e viene usato solitamente per stimare l'affinità tra adsorbato e adsorbente [36].

In alcuni casi, l'efficienza di rimozione può diminuire dopo un certo tempo di contatto, causata probabilmente dal processo di desorbimento [35].

### **3.3.6 Effetto della velocità di agitazione**

Per quanto riguarda la velocità di agitazione, è stato studiato che oltre i 120 – 150 rpm, i profili di concentrazione non vengono influenzati da cambiamenti ulteriori di velocità [37][38].

Questo suggerisce che la velocità di adsorbimento non venga influenzata da quella di miscelazione, indicando che la diffusione attraverso lo strato di film non è lo step controllante per l'intero processo di adsorbimento.

### **3.3.7 Effetto del pH e del Punto di Carica Zero**

Questo parametro è il più studiato tra i vari già analizzati perché va ad impattare significativamente sulla capacità di adsorbimento dell'adsorbente [39]. Variando pH, è possibile identificare il punto di carica zero (PCZ), definito come il valore di pH al quale la superficie di un materiale, tipicamente un solido come un ossido metallico o una particella colloidale, presenta una carica netta complessiva pari a zero. In altre parole, è il pH al quale il numero di cariche positive presenti sulla superficie è esattamente uguale al numero di cariche negative, determinando una condizione di neutralità elettrochimica della superficie stessa.

Gli effetti del pH sono stati riportati già riportati in letteratura e vengono mostrati nella tabella successiva [25][29]:

Concentrazione BM (mg/L)	Dosaggio adsorbente (g)	Rimozione BM (%)	pH (-)	Fonte
10	1,8	82	1	[25]
		96	5	
10	0,15	89	2	[29]
		95	12	

Tabella 13: effetto del pH sull'adsorbimento

Inoltre, ha ruolo cruciale nell'adsorbimento delle molecole di colorante, poiché può alterare le proprietà superficiali dell'adsorbente e le caratteristiche chimiche del colorante stesso [36]. In particolare, la variazione del pH può modificare la carica superficiale dell'adsorbente, influenzando così le interazioni elettrostatiche tra l'adsorbente e le molecole di colorante. Ad esempio, un pH più acido o più basico può portare a un aumento o una diminuzione della carica positiva o negativa sulla superficie dell'adsorbente, determinando un diverso comportamento di adsorbimento a seconda della carica delle molecole di colorante. Queste modifiche possono quindi migliorare o ridurre l'affinità tra l'adsorbente e il colorante, influenzando significativamente l'efficacia del processo di adsorbimento.

Per ottimizzare la capacità di adsorbimento, bisogna andare ad analizzare ed usare il punto di carica zero (PCZ). Al fine di capire a pieno il significato di quest'ultimo, si deve considerare la dissociazione dei gruppi superficiali:

- La dissociazione acida può avvenire se sono presenti gruppi acidi sulla superficie dell'adsorbente; questa è proporzionale alla basicità della soluzione poiché, aumentando il pH, avvengono più dissociazioni e gli ioni  $H^+$  vanno in soluzione, rendendo la superficie negativa. Modificando il pH si può controllare questo processo.
- Durante la dissociazione basica, invece, i gruppi basici sulla superficie dell'adsorbente portano ad una superficie positiva, visto che gli ioni  $OH^-$  vanno in soluzione lasciando una carica positiva sul materiale. La dissociazione dei gruppi basici è più forte con valori minori di pH.

Se sulla superficie sono presenti sia gruppi acidi che basici, questa può essere o positiva o negativa in base al valore del pH della soluzione. Proprio per questo motivo, gli ioni  $H^+$  e  $OH^-$  vengono chiamati ioni determinanti la carica, visto che permettono di modificare la carica superficiale.

Quando la carica superficiale dell'adsorbente è esattamente uguale a zero, si verifica una situazione in cui la dissociazione acida e basica sono bilanciate, ovvero la concentrazione degli ioni determinanti la carica corrisponde a quella del punto di carica zero. Al PCZ, la superficie dell'adsorbente non presenta carica netta.

Se il pH della soluzione è inferiore al PCZ, la superficie dell'adsorbente assume una carica positiva, portando all'attrazione degli anioni. Al contrario, quando il pH è superiore al PCZ, la superficie diventa negativamente carica, favorendo l'adsorbimento dei cationi. Questa relazione tra il pH della soluzione e il PCZ dell'adsorbente è fondamentale per comprendere e controllare il processo di adsorbimento, in quanto consente di prevedere quali specie ioniche verranno preferenzialmente adsorbite a seconda del pH del sistema.

Per quanto riguarda materiali come biochar, hydrochar e carboni attivi, risulta vantaggioso un ambiente alcalino per l'adsorbimento del blu di metilene. Questo per via del fatto che il BM è un colorante cationico e mostra una preferenza per superfici con carica negativa. Ad elevati livelli di pH, la superficie dell'adsorbente si carica negativamente per via della presenza dei gruppi idrossilici (OH<sup>-</sup>) e quelli carbonilici (C=O). Il cambio di carica incrementa l'adsorbimento del blu di metilene, carico positivamente, attraverso l'attrazione elettrostatica. Di conseguenza, aumentano sia la velocità di rimozione del BM che le capacità di adsorbimento con l'aumentare del pH [29].

Per valori di pH più bassi, risulta inibita la dissociazione degli ioni idrogeno (H<sup>+</sup>) per via di gruppi funzionali contenenti ossigeno sull'adsorbente, portando ad avere un'elettronegatività più debole dell'adsorbente; quest'ultima porta ad una forza di attrazione elettrostatica tra il colorante cationico e l'adsorbente, il quale diventa repulsivo, causando una riduzione nella percentuale di rimozione [29].

Al di sopra di una certa soglia di pH, potrebbe avvenire una leggera diminuzione nell'adsorbimento per via delle forze di repulsione tra la superficie dell'adsorbente carica negativamente e la carica parzialmente negativa sul BM causata dagli ioni cloro [26].

Nel corso degli esperimenti ad alto pH, il valore finale del pH della soluzione risulta essere leggermente minore (0,3 - 0,5 pH in meno) a causa del rilascio degli ioni H<sup>+</sup> dai siti attivi sulla superficie dell'adsorbente [35].

In conclusione, è fondamentale stabilire una procedura accurata per determinare il punto di carica zero dell'adsorbente, poiché questo parametro permette di identificare il valore di pH al di sopra del quale l'adsorbimento di coloranti cationici, come il blu di metilene, è ottimizzato. Conoscere il PCZ consente di regolare il pH della soluzione in modo da favorire l'interazione tra l'adsorbente e il colorante cationico, massimizzando così l'efficacia dell'adsorbimento. Questo è particolarmente utile per applicazioni pratiche, dove un controllo preciso delle condizioni di pH può migliorare significativamente le prestazioni dei processi di rimozione dei coloranti. La suddetta procedura viene illustrata nella sezione successiva.

### 3.3.8 Condizioni operative utilizzate nel lavoro di tesi

Nei paragrafi precedenti sono stati esposti i diversi effetti che influenzano il processo ma solo alcuni di essi sono stati selezionati per questo lavoro di tesi. In particolare, la decisione è stata fatta per andare ad analizzare nello specifico gli effetti della concentrazione dell'adsorbente, il tempo di contatto, il pH e l'uso di un agente chimico per l'attivazione del materiale adsorbente, ponendo soprattutto l'attenzione su quest'ultimo. Per la selezione degli intervalli dei vari parametri utilizzati e per lo schema scelto per gli esperimenti, è stata effettuata una comparazione con i dati di letteratura, esposta nella Tabella 14:

Adsorbente	Concentrazione BM (mg/L)	Dosaggio adsorbente (g/L)	Volume della soluzione (mL)	Velocità di agitazione (rpm)	Tempo (h)	Fonte
AC	7 - 20	1,8	-	-	0,75	[25]
AC	20 - 200	1	100	150	24	[46]
RHAC	25 -125	0,5 - 1,5×10 <sup>3</sup>	50	-	2,6	[27]
RHAC, CAC	100 - 900	1 - 11,6	50	200	2	[35]
RHBC, RHHC	5 - 250	2	200	-	4	[47]
RHBC	100	5	100	-	84-96	[48]
CAC	60 - 120	2	100	200	4	[28]
CAC	50 - 500	1 - 10	50	150	2 - 30	[37]
RHBC, RHHC, CAC	50	0,25 - 0,5 - 1	200	150	6	Questo studio

Tabella 14: condizioni operative adoperate nella rimozione del blu di metilene

Durante gli esperimenti di adsorbimento è stata impiegata una soluzione di blu di metilene in acqua distillata con una concentrazione di 50 mg/L. Questa soluzione è stata preparata in un becker di 400 o 600 mL, aggiungendo 200 mL di acqua distillata insieme a 0,01 g di polvere di blu di metilene. Successivamente, la soluzione è stata posizionata su una piastra e messa in agitazione utilizzando un agitatore magnetico.



Figura 15: soluzioni iniziali di BM a 50 mg/L



Per quanto riguarda il dosaggio dell'adsorbente, sono stati utilizzati tre diversi valori (0,25 – 0,5 – 1 g/L), conformi alla letteratura. Sono stati pesati 0,05, 0,1 e 0,2 g rispettivamente di ogni adsorbente e sono stati inseriti nei becker contenenti la soluzione. Tutti i test sono stati condotti in duplicato, per un tempo totale di 6 ore per esperimento al fine di osservare l'effetto del tempo di contatto.



*Figura 16: postazione per le misure del pH*

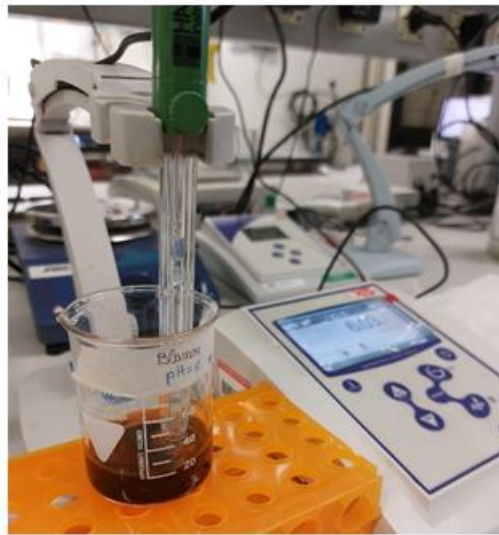
Per quanto riguarda il pH degli esperimenti, i test sono stati condotti inizialmente con un pH neutro di 8 e successivamente con un pH di 11, usando becker da 400 mL con 200 mL di una soluzione di BM da 50 mg/L. Sono stati valutati tutti i dosaggi dei vari adsorbenti per analizzare l'effetto del pH. Il pH finale utilizzato, ovvero quello da 11, è stato ottenuto aggiungendo una soluzione di NaOH mediante l'uso di una pipetta ed è stato monitorato tramite delle cartucce colorate. La durata totale di ogni test è stata di 6 ore.

Durante tutti gli esperimenti condotti, a temperatura ambiente, è stata mantenuta un'agitazione costante di circa 150 rpm, visto che quest'ultima non ha un particolare impatto sul processo di adsorbimento. Non è stata adoperata una velocità superiore perché, superata questa soglia, il materiale adsorbente aveva cominciato a rompersi in pezzetti più piccoli, andando ad alterare i risultati della prova.

Successivamente è stato determinato il Punto di Carica Zero (PCZ), utilizzando una soluzione salata 0,01 M di NaCl in un volume di 600 mL. In seguito, sono stati versati 25 mL di questa soluzione in diversi becker, ognuno da 100 mL. Al fine di ottenere i valori di pH desiderati con un range che va da 2 a 12, sono state utilizzate una soluzione 0,1 M di NaOH e una al 98% di HCl, aggiungendole a gocce tramite pipette. Il pH è stato monitorato usando un pH metro e/o tramite cartucce.

In ogni becker, sono stati aggiunti 0,125 g di adsorbente e sono stati poi coperti con del Parafilm per evitare che la soluzione evaporasse. I becker in totale erano 12 per ogni materiale adsorbente, rappresentando pH=4, 6, 8, 12.

Gli esperimenti per il PCZ sono stati condotti a temperatura ambiente e sotto un'agitazione attraverso una piastra di agitazione magnetica per una durata totale di 24 ore ad una velocità di 60 rpm.



*Figura 17: calcolo del PCZ*

Successivamente, è stato valutato nuovamente il pH all'interno di ogni becker (Figura 17) ed è stato comparato con il valore iniziale. Tramite l'utilizzo di questi valori è stato disegnato un grafico inserendo il valore del pH iniziale sull'asse x e la differenza tra quello finale e quello iniziale sull'asse y. Il Punto di Carica Zero corrisponde al punto in cui il parametro sull'asse verticale raggiunge lo zero, letto poi sull'asse orizzontale.

### **3.4 Procedura**

In questo paragrafo, è spiegata la procedura utilizzata per la raccolta dei dati durante gli esperimenti di adsorbimento. Tutti gli esperimenti sono stati condotti in duplicato per assicurarne l'accuratezza e la riproducibilità.

Negli esperimenti di adsorbimento effettuati, è stata prima preparata la soluzione di 200 mL di acqua distillata con 50 mg/L di blu di metilene. In seguito, sono stati aggiunti i vari materiali adsorbenti nei becker, facendo attenzione ad inserire ogni residuo nella soluzione.

Successivamente, è stato fatto partire il cronometro, considerando questo punto come il tempo zero.

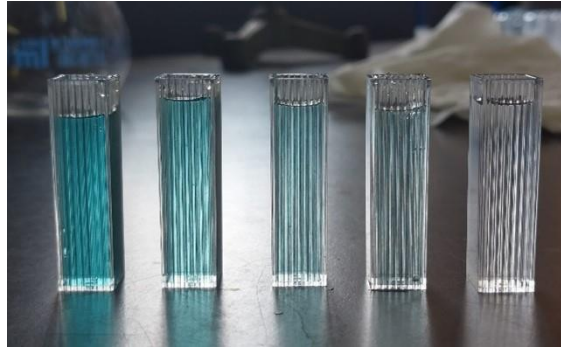
Nella fase iniziale durata 1 ora, sono stati prelevati dei campioni di soluzione ogni 5 minuti, nell'ora successiva ogni 15 minuti e, infine, per le rimanenti 4 ore sono stati prelevati ogni 30 minuti, per un totale di 6 ore. Un minuto prima di ogni prelievo, è stata fermata l'agitazione per permettere alle particelle di adsorbente di precipitare sul fondo del contenitore. Ad ogni prelievo, con l'utilizzo di una pipetta, è stato estratto solo il surnatante (circa 1,5 mL). La quantità prelevata è stata successivamente inserita sul fondo di una pipetta Falcon di 15 mL, permettendo ai residui rimanenti di adsorbente di precipitare per qualche minuto.

Successivamente, è stato estratto il surnatante dalle Falcon utilizzando una pipetta e trasferendo 0,75 mL in delle Eppendorf da 1,5 mL. Quest'ultimo passaggio è necessario per la rimozione di possibili residui di adsorbente che avrebbero potuto influenzare la lettura dello spettrofotometro; infatti, le Eppendorf sono state successivamente inserite in una centrifuga chiamata *CAPP CR1512* a 140000 rpm per 10 minuti (Figura 18).



*Figura 18: centrifuga CAPP CR1512*

In seguito, il contenuto delle Eppendorf è stato prelevato dalla superficie e poi diluito in una cuvetta di quarzo con un volume di 4,5 mL, usando acqua distillata per arrivare al range di assorbimento definito dalla curva di calibrazione dello spettrofotometro UV-vis (Figura 19).



*Figura 19: esempio di cuvette riempite con soluzione di BM a diversi tempi di contatto*

Le cuvette sono state quindi analizzate mediante lo spettrofotometro ad una lunghezza d'onda di 660 nm. Prima di procedere con la misura dei campioni, è stata calibrata la macchina tramite l'uso di una cuvetta con sola acqua distillata per ottenere una lettura di riferimento.

Dopo un periodo di 6 ore, l'agitazione è stata mantenuta costante per altre 18 ore, alla fine delle quali è stato prelevato un ultimo campione per poter confermare le condizioni di equilibrio del processo di adsorbimento o per valutare qualsiasi effetto a lungo termine. Per il campione finale è stata effettuata la medesima procedura di quelli precedenti.

Negli esperimenti condotti a  $\text{pH}=11$  è stata eseguito lo stesso metodo, non andando però a controllare costantemente il valore del  $\text{pH}$ .

Dopo 24 ore di miscelazione continua, per determinare il Punto di Carica Zero, è stato rimosso il Parafilm da ogni becker da 100 mL ed è stato calcolato il  $\text{pH}$  di ognuno di essi usando un  $\text{pH}$  metro. Dopo ogni misura, il  $\text{pH}$  metro è stato risciacquato con acqua distillata.

Come spiegato nel paragrafo precedente, gli esperimenti sono stati condotti in duplicato e, in alcuni casi, in triplicato per permettere una migliore accuratezza e riproducibilità dell'esperimento.

### **3.5 Analisi dei dati**

Nel seguente paragrafo vengono descritti i metodi utilizzati per l'analisi dei dati sperimentali ottenuti, in riferimento alla letteratura. Nello specifico, durante il processo di adsorbimento, è essenziale esaminare sia i modelli cinetici che quelli termodinamici per poter comprendere il fenomeno. Inoltre, sono stati applicati metodi statistici per l'analisi dei dati, implementati usando Excel.

### 3.5.1 Modelli cinetici

In questo sottoparagrafo viene posta l'attenzione sull'adsorbimento dell'adsorbato all'interfaccia tra il solido e la soluzione e il suo tempo di residenza. Lo studio della cinetica di questo fenomeno è fondamentale per la progettazione di colonne di adsorbimento per uso industriale.

L'adsorbimento è una delle tecnologie più importanti e maggiormente usate per via della sua semplice progettazione e operazione, per l'efficienza dei costi e quella energetica. [40].

La cinetica di adsorbimento è fondamentale per comprendere e modellare il comportamento dinamico dell'adsorbimento su diverse superfici e materiali. Tra i vari modelli cinetici disponibili, i più utilizzati sono il modello pseudo-primo ordine (PFO) e il modello pseudo-secondo ordine (PSO). Questi modelli sono particolarmente apprezzati per la loro semplicità e capacità di adattarsi a diversi tipi di dati sperimentali.

Il modello PFO, basato sull'assunzione che la velocità di adsorbimento risulta proporzionale alla differenza tra la quantità adsorbita al tempo  $t$  e la quantità massima adsorbibile, è utile per descrivere processi in cui l'adsorbimento è controllato dalla velocità di desorbimento dei coloranti dalla superficie. Tuttavia, spesso il modello PFO non è in grado di rappresentare accuratamente l'intero processo di adsorbimento, specialmente nella fase finale.

Il modello PSO, d'altro canto, assume che la velocità di adsorbimento è proporzionale al quadrato del numero di siti attivi disponibili sulla superficie dell'adsorbente. Questo modello è in grado di descrivere meglio i processi di adsorbimento in cui la chemisorzione o le interazioni forti tra adsorbato e adsorbente giocano un ruolo significativo, ed è stato dimostrato che può adattarsi molto bene a una vasta gamma di dati sperimentali, risultando spesso più accurato del PFO.

Oltre al PFO e al PSO, altri modelli cinetici come Elovich, Avrami, Crank, Vermeulen, Weber-Morris, Bangham e quelli basati su diffusione tramite film lineare e reazione superficiale mista, sono utilizzati per descrivere meccanismi più complessi che coinvolgono fenomeni di diffusione intra-particellare, limiti di diffusione nel film liquido o reazioni chimiche sulla superficie dell'adsorbente. Per esempio, il modello Weber-Morris è specificamente progettato per analizzare la diffusione intra-particellare e viene spesso utilizzato per identificare se il trasporto di massa è il passaggio limitante del processo di adsorbimento.

I modelli multi-esponenziali e quelli di reazione superficiale mista, inoltre, possono essere impiegati per descrivere sistemi più complessi in cui più è presente più di un meccanismo di adsorbimento. Questi modelli aiutano a scomporre il processo in diverse fasi o contributi, offrendo una descrizione dettagliata del comportamento cinetico dell'adsorbimento.

In sintesi, mentre il PFO e il PSO sono i modelli più diffusi e ampiamente applicati, la scelta del modello cinetico appropriato dipende dalle singolarità del sistema studiato, inclusi il tipo di adsorbente, la natura dell'adsorbato e le condizioni operative, come pH e temperatura. La

capacità di selezionare e applicare correttamente il modello cinetico corretto è cruciale per una comprensione accurata dei processi di adsorbimento e per l'ottimizzazione delle operazioni di rimozione dei contaminanti da vari sistemi ambientali e industriali. [40].

Inoltre, un'analisi di alcuni lavori pubblicati negli ultimi due decenni mostra come il modello di pseudo-secondo ordine viene spesso preferito perché in grado di descrivere, in modo efficace, un ampio intervallo di sistemi di adsorbimento [40].

Dopo un'attenta valutazione di vari metodi di modellamento, risulta evidente una superiorità del modello di pseudo-secondo ordine, la quale può derivare da alcuni andamenti di modellamento che tendono a prioritizzarlo. Questa preferenza è emersa per via di alcuni inconvenienti di modellamento che vengono ignorati. Inoltre, spesso vengono applicate delle tecniche per la validazione di modelli in una maniera disorganizzata e ripetitiva; di conseguenza, queste tecniche risultano insufficienti per assicurare l'accuratezza del modello. Per affrontare questo errore di modellamento, è stato introdotto un approccio che combina strumenti numerici e visivi [40].

I modelli di primo e secondo ordine derivano dalla cinetica di adsorbimento di Langmuir [40], definita in questo modo (eq 3-5):

$$\frac{dq(t)}{dt} = k_1[q_e - q(t)] + k_2[q_e - q(t)]^2 \quad (eq. 3)$$

Dove:

$$k_1 = [k_a^2(C_0 - q_{max}X)^2 + 2k_a k_d(C_0 + q_{max}X) + k_d^2]^{\frac{1}{2}} \quad (eq. 4)$$

$$k_2 = k_a q_{max}X \quad (eq. 5)$$

Dove:

- $q(t)$  = quantità di adsorbato adsorbito ad un certo tempo  $t$
- $q_e$  = quantità di adsorbato adsorbito all'equilibrio
- $q_{max}$  = massima capacità di adsorbimento dell'adsorbente
- $K_a$  = costante di velocità di adsorbimento
- $K_b$  = costante di velocità di desorbimento
- $C_0$  = concentrazione iniziale di adsorbato
- $X$  = dosaggio dell'adsorbente

Nei casi in cui il valore di  $q_e$  sia molto piccolo rispetto al rapporto tra  $k_1/k_2$ , l'equazione si riduce ad un'espressione di primo ordine, corrispondente all'espressione di pseudo-primo ordine di Lagergren (eq 6):

$$\frac{dq(t)}{dt} = k_1[q_e - q(t)] \quad (\text{eq. 6})$$

Le condizioni al contorno sono: al tempo  $t = 0$ ,  $q(0) = 0$ , mentre al tempo  $t$ ,  $q(t) = q(t)$ . Di seguito c'è la forma integrata e, successivamente, la sua linearizzazione (eq 7-8):

$$q(t) = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (\text{eq. 7})$$

$$\ln[q_e - q(t)] = -k_1 t + \ln q_e \quad (\text{eq. 8})$$

Nel caso opposto, l'equazione è ridotta ad un'espressione di second'ordine, portando all'espressione di pseudo-secondo ordine, la quale, dopo l'integrazione, diventa (eq 9):

$$q(t) = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (\text{eq. 9})$$

La sua forma lineare è (eq 10):

$$\frac{t}{q(t)} = \frac{1}{q_e} t + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (\text{eq. 10})$$

L'uso della regressione lineare è particolarmente utile nella modellazione della cinetica di adsorbimento, poiché consente di rappresentare i dati sperimentali mediante una linea retta e di determinare direttamente i parametri sconosciuti dell'equazione attraverso l'intercetta e la pendenza della stessa. Questo approccio semplifica l'analisi, rendendo più intuitivo il processo di estrazione dei parametri cinetici, come le costanti di velocità e le capacità di adsorbimento.

Per questo motivo, è comunemente impiegata la forma linearizzata dei modelli cinetici, come lo pseudo-primo ordine (PFO) e lo pseudo-secondo ordine (PSO). La linearizzazione delle equazioni non lineari permette di ottenere una rappresentazione che facilita la regressione lineare semplice per l'analisi dei dati. Ad esempio, nel caso del modello PFO, la linearizzazione consente di tracciare  $\ln[(q_e - q(t))]$  in funzione del tempo  $t$ , dove  $q_e$  è la quantità adsorbita all'equilibrio e  $q(t)$  è la quantità adsorbita al tempo  $t$ ; dalla pendenza ( $m$ ) si ottiene il parametro  $k_1$  come  $k_1 = -m$ , mentre dall'intercetta ( $b$ ) si ottiene il valore di  $q_e$ , come  $q_e = \exp(b)$ .

Nel modello PSO, invece, viene tracciato  $t/q(t)$  in funzione  $t$ , permettendo di ottenere la capacità di adsorbimento e la costante cinetica direttamente dalla pendenza e dall'intercetta; utilizzando la pendenza e l'intercetta,  $k_2$  può essere trovato come  $k_2 = m^2/b$  e  $q_e$  come  $q_e = 1/m$ .

Questa tecnica di linearizzazione è particolarmente apprezzata perché permette di valutare rapidamente la bontà dell'adattamento dei dati al modello, utilizzando coefficienti di determinazione ( $R^2$ ) per valutare l'accuratezza della modellazione.

L'uso della linearizzazione, sebbene utile e diffuso, presenta degli svantaggi significativi che non possono essere ignorati. La conversione dei dati cinetici, per adattarsi alla forma lineare del modello, introduce incertezze ed errori che spesso vengono trascurati [40]. Nel caso del modello pseudo-primo ordine (PFO), la trasformazione in scala logaritmica provoca una discontinuità all'equilibrio, il che può distorcere l'accuratezza del modello e falsare i risultati.

Questa discontinuità rende il modello pseudo-secondo ordine (PSO) apparentemente più adatto, anche per insiemi di dati che normalmente seguirebbero il comportamento del PFO. Inoltre, la trasformazione lineare del PFO in scala logaritmica tende a penalizzare questo modello rispetto al PSO, in quanto causa una riduzione nel numero di dati validi per l'adattamento lineare. Di conseguenza, è disponibile un numero maggiore di dati utilizzabili per l'adattamento del PSO, rendendolo erroneamente preferibile anche in situazioni dove il PFO sarebbe teoricamente più appropriato.

Questa discrepanza nei dati accessibili per i due modelli può portare a una preferenza ingiustificata per il PSO, soprattutto quando tutti i dati sono all'equilibrio. In tali condizioni, il modello PSO mostra un adattamento lineare che appare quasi perfetto, mentre il PFO viene automaticamente escluso, nonostante potrebbe rappresentare meglio la cinetica del sistema in determinate circostanze. Questo comportamento enfatizza la necessità di una valutazione critica nell'utilizzo della linearizzazione e di considerare potenziali distorsioni introdotte da questo approccio. È quindi essenziale valutare accuratamente quale modello applicare, possibilmente considerando metodi di regressione non lineare per evitare i limiti e gli errori derivanti dalla linearizzazione.

Inoltre, la linearizzazione del modello di primo ordine richiede una conoscenza a priori del valore di  $q_e$ , il quale non è sempre noto.

Un'alternativa viene data dal modello non lineare [40]. Coinvolge l'uso di una funzione oggettiva predefinita (OF) come, per esempio, la somma dei quadrati delle distanze tra i valori sperimentali e quelli predetti della variabile di risposta. In questo caso, l'obiettivo è quello di minimizzare questa funzione (eq 11):

$$OF = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (\text{eq. 11})$$

Dove:

- $y_i$  = risposta sperimentale per la  $i$ -esima osservazione
- $\hat{y}_i$  = valore calcolato o predetto di  $y_i$
- $n$  = numero totale di osservazioni o punti dati

Il modellamento non lineare è stato proposto come un metodo superiore rispetto alla regressione lineare per la determinazione dei parametri cinetici nei processi di adsorbimento, poiché fornisce risultati più realistici e accurati. A differenza della linearizzazione, il modellamento



non lineare non richiede la conoscenza di parametri a priori ed elimina le discontinuità tipiche dei modelli linearizzati. Questo approccio consente di trattare entrambi i modelli, come lo pseudo-primo ordine (PFO) e lo pseudo-secondo ordine (PSO), in modo uniforme, offrendo una valutazione più equa e precisa per determinare quale modello adatta meglio un insieme specifico di dati cinetici.

Inoltre, il modellamento non lineare affronta uno dei principali inconvenienti della modellazione lineare: la distribuzione irregolare dei punti dati. La trasformazione dei dati necessaria per la linearizzazione dei modelli cinetici spesso porta all'esclusione dei punti oltre l'equilibrio, specialmente nel caso dei modelli PFO e PSO. Questo può causare una distribuzione disomogenea dei dati disponibili per l'analisi, compromettendo la rappresentatività del modello rispetto al comportamento reale del sistema.

La quantità e la distribuzione dei dati influenzano direttamente il numero dei gradi di libertà, che dipendono dal numero di elementi e dai parametri del modello. Un numero insufficiente o sbilanciato di dati può impattare negativamente sui metodi di validazione come il coefficiente di determinazione ( $R^2$ ), utilizzato per valutare la qualità dell'adattamento del modello. Un approccio di modellamento non lineare permette di utilizzare tutti i dati disponibili senza escludere quelli oltre l'equilibrio, migliorando così la robustezza e l'affidabilità del modello.

In sintesi, il modellamento non lineare offre una soluzione più accurata e meno distorta rispetto alla regressione lineare, migliorando la qualità della rappresentazione dei dati cinetici e fornendo parametri che riflettono meglio il comportamento reale dei sistemi di adsorbimento. Questo approccio facilita una valutazione più corretta delle prestazioni dei modelli PFO e PSO, contribuendo a una scelta informata del modello più appropriato per descrivere il processo di adsorbimento studiato.

Tuttavia, il modellamento non lineare permette l'utilizzo di tutti i dati, consentendo un confronto diretto tra cinetiche di primo e second'ordine che hanno uno stesso numero di dati. Proprio per questo motivo, in questo lavoro di tesi abbiamo scelto di utilizzare il modellamento non lineare, la cui procedura viene illustrata di seguito.

I dati sperimentali, ovvero la concentrazione all'equilibrio  $C_e$ , il tempo e la concentrazione ad un dato tempo sono stati inseriti in un foglio Excel e sono stati calcolati la quantità di colorante adsorbita all'equilibrio e al tempo  $t$ , in base a (eq 12):

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (\text{eq. 12})$$

Inoltre, le concentrazioni sono state normalizzate ad 1 per eliminare le piccole variazioni della concentrazione iniziale di blu di metilene durante la preparazione della soluzione iniziale. I dati di concentrazione normalizzati sono stati mediati su tutti i replicati disponibili e dal risultato è stato calcolato  $q_t$  usando la formula descritta precedentemente. Oltre ciò, è stata calcolata anche l'efficienza di rimozione e sono stati disegnati dei grafici.

Poiché l'analisi di regressione non lineare è un processo iterativo, risulta necessaria una stima iniziale dei parametri non noti del modello. In questo caso, sono stati impiegati i risultati ottenuti dalla regressione lineare: iniziando dai dati sperimentali, è stato seguito l'approccio di regressione lineare per i modelli di pseudo-primo ordine e pseudo secondo ordine, da cui sono stati estratti i parametri del modello dalla pendenza e dall'intercetta sul grafico (rispettivamente,  $\log(q_e - q(t))$  vs  $t$  per lo pseudo prim'ordine e  $t/q(t)$  vs  $t$  per lo pseudo second'ordine). Questi parametri sono stati adoperati come valori iniziali per il processo iterativo di regressione non lineare.

La forma non linearizzata dello pseudo-secondo ordine e dello pseudo-primo ordine è stata usata per calcolare  $q(t)$ , da cui è stato poi fatto un confronto con il  $q(t)$  sperimentale, al fine di ottenere l'errore tra i dati sperimentali e gli output del modello. Queste differenze sono state sommate per ottenere il SSE, ovvero la somma del quadrato degli errori stimati del modello, anche conosciuta come somma del quadrato dei residui (SSR); questa è la funzione da minimizzare (eq 13):

$$SSE = \sum_{i=1}^n (q_{t,exp} - q_{t,calc})^2 \quad (eq. 13)$$

Le iterazioni successive sono eseguite tramite dei leggeri aggiustamenti ai parametri inizialmente stimati e poi ricalcolando la somma del quadrato degli errori SSE diverse volte fino a quando i valori dei parametri non portano il più piccolo valore di SSE ottenibile. In particolare, questo passo è stato effettuato utilizzando una funzionalità aggiuntiva di Microsoft Excel, il Solver. La funzione da minimizzare era la SSE, andando a cambiare  $q_e$  e  $k_1$  per la cinetica di pseudo-primo ordine e  $q_e$  e  $k_2$  per la cinetica di pseudo-secondo ordine. Il metodo utilizzato è stato il GRG Non lineare, il quale converge molto velocemente ma riporta un valore locale minimo.

Come passo successivo, partendo dai valori ottenuti dal metodo GRG Non lineare, è stato implementato il metodo Evolutionary per confermare che fosse un valore minimo; usato come passo successivo perché è un metodo più lento ma permette di trovare il minimo assoluto.

Infine, sono stati calcolati l' $R^2$  e l' $R^2$  aggiustato.

### 3.5.2 Tecniche di verifica

La verifica è un aspetto essenziale di ogni processo di modellamento, ma è spesso trascurata o considerata di minore importanza rispetto ad altre fasi del processo. Tuttavia, la verifica è cruciale perché assicura la qualità dell'adattamento dei dati ottenuti dal modello e garantisce che le previsioni del modello siano affidabili e rappresentative del sistema reale. Una buona verifica non si limita a un singolo indice di validazione, ma considera una combinazione di metriche per fornire una valutazione completa delle prestazioni del modello

L'importanza della verifica risiede nella sua capacità di identificare eventuali discrepanze tra il modello e i dati sperimentali, permettendo di apportare correzioni o miglioramenti al modello stesso. Questo passo è fondamentale per evitare errori di interpretazione e per garantire che le conclusioni tratte dal modello siano basate su una rappresentazione accurata dei dati. Senza una verifica adeguata, c'è il rischio di adottare modelli che non riflettono correttamente il comportamento del sistema, compromettendo così la validità delle decisioni basate sui risultati del modellamento.

In sintesi, la verifica è un elemento chiave del processo di modellamento che non dovrebbe mai essere sottovalutato. Essa assicura che il modello non solo adatti bene i dati, ma anche che sia robusto e affidabile per le applicazioni previste, contribuendo così alla credibilità e all'efficacia del lavoro di modellamento.

Ogni metodo di verifica serve come misura di quanto piccolo sia l'errore del modello (anche chiamato "residuo"), che può essere definito come (eq 14):

$$e_i = y_i - \hat{y}_i \quad (\text{eq. 14})$$

Nel caso dei processi di adsorbimento, rappresenta la differenza tra i dati sperimentali e i valori calcolati predetti dal modello (eq 15):

$$e_i = q_{t,exp} - q_{t,calc} \quad (\text{eq. 15})$$

Il criterio di verifica più utilizzato nel modellamento dei dati cinetici di adsorbimento è il coefficiente di determinazione  $R^2$  (eq 16), (Revellame et al, 2020):

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (\text{eq. 16})$$

Dove  $\bar{y}$  è la media dei dati osservati.

Una versione modificata di  $R^2$  è chiamata R Quadro Aggiustato (eq 17) e tiene conto dei gradi di libertà per il modello di verifica attraverso la variabile  $p$ , la quale è il numero totale dei parametri del modello:

$$R_{adj}^2 = 1 - \frac{(1-R^2)(n-1)}{n-1-p} \quad (\text{eq. 17})$$

Un modello che riesce a adattare accuratamente un certo gruppo di dati avrà un valore di  $R^2$  o  $R^2$  Aggiustato molto vicino all'unità. Questi sono degli strumenti per la verifica numerica come tanti altri, ma solo uno di questi metodi è davvero necessario, visto che usarne troppi sarebbe ridondante, non portando nessuna informazione utile in più.

La validità del modello può anche essere osservata tramite lo studio qualitativo o grafico dei residui. A differenza dei metodi numerici di verifica, l'analisi grafica dei residui si focalizza sull'analisi del comportamento di questi ultimi per ogni data point, al fine di verificare che siano valide delle specifiche assunzioni di modellamento riguardanti l'errore del modello.

Queste assunzioni coinvolgono l'indipendenza (casualità) e la distribuzione normale degli errori. Nel processo di andare a confrontare diversi modelli, quello che si va a preferire è l'unico che mostra dei residui che seguono bene il comportamento normale.

Per permettere la robustezza dell'adattamento, dovrebbero essere aggiunte delle tecniche di verifica grafiche come strumenti supplementari a quelli numerici, visto che i metodi grafici si basano sullo studio dei residui del modello. Questi ultimi, inoltre, offrono un vantaggio: possono visualizzare in modo effettivo il rapporto complesso tra il modello e i dati. Invece, le tecniche numeriche tendono a concentrarsi su uno specifico aspetto del rapporto tra modello e dati, riassumendo quell'informazione in un singolo valore descrittivo. Questi metodi di verifica grafica non sono ottimali nel caso in cui il numero dei parametri stimati sia relativamente vicino a quello della dimensione del gruppo di dati.

Nella seguente sezione sono evidenziati alcuni criteri di verifica suggeriti per il modellamento di cinetiche di adsorbimento usando tecniche non lineari [40].

Questo lavoro ha seguito i seguenti criteri:

- $R^2$ , discusso in precedenza. Spesso è accoppiato con il parametro di modello  $q_e$  per supportare l'idoneità del modello. Per una valutazione di confronto, può essere utilizzato  $R^2$  invece che  $R^2$  aggiustato solo se viene impiegato lo stesso numero di punti e se entrambi i modelli hanno lo stesso numero di parametri.

Un valore di  $R^2$  che va oltre 0,8 indica un adattamento soddisfacente tra i dati e il modello. Tuttavia, per la verifica del modello è insufficiente avere solo il valore di  $R^2$ . Il modello con il più alto  $R^2$  (più vicino ad 1) non è necessariamente quello più accurato; perciò, sono necessari ulteriori metodi di verifica.

- Come è stato menzionato precedentemente, i residui del modello devono essere distribuiti normalmente e in maniera disomogenea così che il modello sia valido. In questo lavoro, la verifica dell'assunzione della normalità è stata condotta usando un grafico di probabilità normale dei residui.

La procedura seguita per la costruzione di questo grafico ha coinvolto i seguenti passaggi [40]:

1. Calcolo del residuo, anche chiamato errore, per ogni punto. Questo comprende la ricerca della differenza tra il valore sperimentale e quello predetto basato sul modello della cinetica.

2. Disporre i residui in ordine ascendente.
  3. Assegnare una posizione, denotata come 'i' per ogni residuo, con un intervallo da 1 a m, dove m rappresenta il numero totale di residui.
  4. Calcolo della probabilità per ogni punto usando la formula  $100(i-0,5)/m$ .
  5. Creazione di un grafico dei residui in confronto alla loro corrispondente probabilità.
  6. Analisi del grafico della probabilità normale. Solitamente, i residui dovrebbero seguire in maniera approssimata una linea retta. Risulta importante porre attenzione ai valori centrali del grafico invece che a quelli esterni quando si va a valutare quanto sia dritta una linea.
- Per quanto riguarda l'ipotesi della casualità, la non casualità nei residui è stata valutata attraverso test per identificare possibili effetti temporali, varianza non costante e presenza di curvatura. Questi test sono stati condotti graficamente creando dei grafici dei residui in funzione del tempo e in funzione del corrispondente valore calcolato ( $\bar{y}$ ). Il grafico dell'ordine del tempo è utile per identificare se il tempismo nel raccoglimento dei dati abbia dato un contributo ad una correlazione tra i residui. Questo potrebbe essere correlato a fattori come la manualità del ricercatore (che può variare con il tempo) o le condizioni ambientali (alcune reazioni sono influenzate da fattori ambientali). Queste situazioni possono portare ad alterazioni nella variabilità dei residui nel tempo. Quando il modello è accurato, i residui non dovrebbero avere nessuno schema riconoscibile e non dovrebbero essere connessi ad altre variabili. Perciò, è essenziale un grafico che vada a mostrare i residui rispetto ai valori predetti per scoprire qualsiasi schema evidente che potrebbe essere legato ad errori.
- Dei grafici accettabili dei residui mostrano una banda orizzontale di dati abbastanza consistente. Comunque, non è sufficiente andare a confermare solo la natura non casuale dei residui come misura di verifica. Bisogna incorporare dei test di normalità tanto quando valutare accuratamente l'appropriatezza dei modelli.

Il test di normalità può aiutare a rilevare eventuali anomalie nei dati, mentre il test stocastico può evidenziare l'influenza di certe condizioni durante la raccolta dei dati. Questi risultati possono essere utili per valutare se sia necessario esplorare altri modelli cinetici che descrivano meglio il set di dati. È importante ricordare che lievi deviazioni dai criteri di grafici ideali o standard non indicano automaticamente che il modello sia inappropriato.

### 3.5.3 Modelli termodinamici

L'equilibrio di adsorbimento risulta fondamentale per la comprensione, l'analisi e la progettazione dei processi di adsorbimento e, inoltre, esso offre informazioni fisicochimiche per valutare l'idoneità dell'adsorbimento come funzionamento dell'unità [41].

Gli studi sull'equilibrio forniscono il valore della capacità di adsorbimento e sono descritti da isoterme di adsorbimento, le quali rappresentano tipicamente il rapporto tra la quantità di sostanza adsorbita e il quantitativo rimanente in soluzione all'equilibrio ad una certa temperatura [27].

Le equazioni più utilizzate sono le isoterme di Freundlich e Langmuir [41].

L'equazione di **Langmuir** viene impiegata per prevedere la massima capacità di adsorbimento, che si verifica quando un monostato di molecole di soluto ricopre completamente la superficie dell'adsorbente. Questa isoterma teorica si basa su diverse assunzioni fondamentali. La prima è che l'adsorbimento massimo sia ottenuto con la formazione di un monostato saturato sulla superficie dell'adsorbente, senza ulteriori strati successivi. Inoltre, è presupposto che l'energia di adsorbimento sia uniforme per tutte le molecole che si legano alla superficie, indicando che non ci sono interazioni tra molecole adsorbite e che ogni sito di adsorbimento è equivalente. Un'altra assunzione chiave è che le molecole adsorbite non migrano sulla superficie, mantenendo la loro posizione una volta legate. Questi presupposti permettono di modellare l'adsorbimento come un processo semplice e ordinato, ideale per descrivere l'interazione tra soluto e superficie in condizioni specifiche [42].

Viene espressa in modo matematico come (eq 18):

$$q_e = \frac{(q_{max}K_L C_e)}{(1+K_L C_e)} \quad (eq. 18)$$

Dove  $C_e$  indica la concentrazione all'equilibrio della soluzione (mg/L),  $q_{max}$  la massima capacità di adsorbimento e  $K_L$  la costante di energia di Langmuir correlata al calore di adsorbimento.

La forma linearizzata (eq 19) dell'equazione precedente viene espressa come:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}K_L} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (eq. 19)$$

I dati sperimentali vengono inseriti nell'equazione lineare andando a graficare  $C_e/q_e$  rispetto a  $C_e$ , da cui si vanno a derivare  $K_L$  e  $q_{max}$ .

L'equazione di **Freundlich** è, invece, un'equazione empirica della stima dell'intensità di adsorbimento dell'adsorbente rispetto all'adsorbato. Questo modello è applicabile

all'adsorbimento nel caso di superfici eterogenee e descrive l'interazione tra le molecole di adsorbato e quelle di adsorbente. L'equazione di Freundlich descrive come l'energia di adsorbimento diminuisca esponenzialmente man mano che tutti i siti di adsorbimento dell'adsorbente vengono saturati. [42].

L'espressione risulta essere (eq 20):

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{eq. 20})$$

Il valore di 'n' indica l'affinità tra adsorbato e adsorbente, mentre  $K_F$  è una costante di Freundlich [(mg/g) (L/mg)<sup>1/n</sup>] la quale da informazioni sull'energia di legame. Il parametro 1/n rappresenta il fattore di eterogeneità ed n quantifica la deviazione dalla linearità [42]:

- Se  $n = 1$ , l'adsorbimento è lineare.
- Se  $n < 1$ , l'adsorbimento viene considerato un processo chimico.
- Se  $n > 1$ , l'adsorbimento è un processo fisico.

L'equazione viene comunemente implementata nella sua forma linearizzata (eq 21) come segue:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{eq. 21})$$

Viene tracciato il  $\ln(C_e)$  in funzione del  $\ln(q_e)$ , ottenendo una linea retta, fattore che indica che i dati seguono l'isoterma di adsorbimento di Freundlich. I valori per le costanti 1/n e  $\ln(K_F)$  possono essere letti rispettivamente dalla pendenza e dall'intercetta della linea.

In questo lavoro di tesi, le isoterme sono state inizialmente usate nella loro forma lineare per determinare i valori iniziali delle costanti del modello andando a valutare la pendenza e l'intercetta dai grafici. Successivamente, partendo da questi valori, sono state utilizzate le isoterme non lineari, seguendo lo stesso approccio illustrato nel paragrafo 3.5.1. Le isoterme non linearizzate sono state implementate ai dati sperimentali usando i valori trovati applicando le isoterme linearizzate. In seguito, è stata calcolata la somma di questi errori quadrati (SSE) per poi minimizzarla andando a variare leggermente i valori delle costanti in base al metodo di Excel utilizzato, ovvero GRG non lineare, tramite il Solver.

Infine, è stato calcolato il valore di  $R^2$  per controllare la qualità del modello.

### 3.5.4 Rilevatore di valori anomali

Prima di andare ad usare i modelli cinetici e termodinamici sui dati ottenuti dagli esperimenti condotti, è stata verificata la distribuzione gaussiana dei residui attraverso la costruzione di un grafico di probabilità normale. Questo serve principalmente per identificare potenziali

anomalie, ovvero casi dove i residui sono significativamente più larghi di altri, che vanno a deviare molto dall'andamento lineare. La presenza di una o più anomalie può distorcere di molto l'analisi della varianza e dell'interpretazione dei residui (Figura 20). Perciò, in casi come questo, è necessaria un'analisi accurata delle anomalie per capire se rappresenta un valore anomalo significativo, che va a indicare una deviazione dallo schema regolare dei dati, o, al contrario, un punto che può essere scartato per via di errori di calcolo o di esperimento.

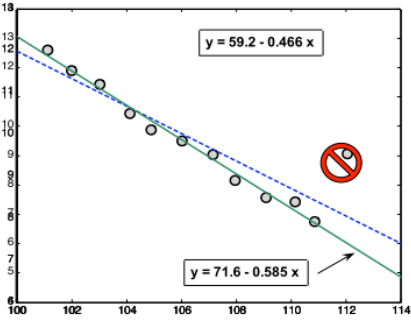


Figura 20: influenza della presenza di un'anomalia sull'interpretazione dei residui [48]

Inoltre, le anomalie possono influenzare il grafico di casualità: normalmente, per essere considerato valido, questo tipo di grafico dovrebbe rappresentare i dati in una banda orizzontale centrata sull'asse x con una distribuzione casuale, senza una struttura identificabile, come verrà mostrato nel paragrafo 4.3.2; tuttavia, il problema dell'anomalia è che può alterare la percezione di questa banda orizzontale nel grafico di casualità. La sua presenza può influenzare la scala sull'asse verticale, portando ad un grafico piatto che sembra avere una tendenza riconoscibile. (Figura 21)

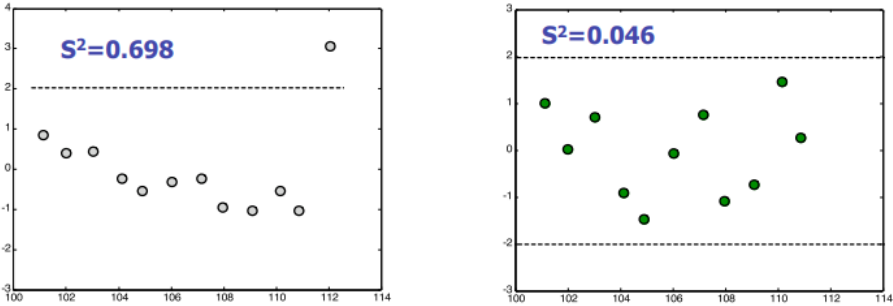


Figura 21: Influenza di un'anomalia sul grafico di casualità [48]

Per questo motivo, al fine di classificare un punto sperimentale come anomalia, si può condurre o un'analisi puramente visiva andando ad identificare i ponti che deviano di più dalla linea di normalità, o con un'analisi numerica basata sui residui standardizzati.

I residui standardizzati sono stati calcolati con la seguente formula (eq 24):



$$d_i = \frac{e_i}{\sqrt{MSE}} \quad (\text{eq. 24})$$

Dove  $e_i$  rappresenta il residuo e MSE rappresenta l'errore medio quadrato (eq 25), associato al SSE attraverso questa relazione:

$$MSE = \frac{SSE}{n-p} \quad (\text{eq. 25})$$

Il termine  $n$  indica il numero totale di punti presi per ogni esperimento, mentre  $p$  indica il numero dei parametri del modello che, in questo caso, è pari a 2. Dividendo per  $(n-p)$  si prende in considerazione che i gradi di libertà di  $p$  sono già stati utilizzati per stimare i parametri del modello, andando quindi a ridurre il numero effettivo di gradi di libertà disponibili per misurare la variabilità dei dati. Nel contesto di regressione non lineare, queste rende MSE un parametro statistico più appropriato rispetto al comune MSE definito senza aver considerato la sottrazione di  $p$ .

I residui standardizzati dovrebbero seguire in maniera approssimata una distribuzione normale con una media di zero e una varianza unitaria. Almeno il 95% di questi dovrebbe cadere in un intervallo di più o meno 2 volte la deviazione standard. Nel caso di questa tesi, un residuo standardizzato che non si trova all'interno del range  $[-2, 2]$  è considerato un'anomalia [43].

### 3.6 Progetto Batch per il processo di adsorbimento

I risultati ottenuti durante i test sperimentali sono stati utilizzati per il progetto pratico di un processo di adsorbimento batch a singolo stadio, in modo da ottenere una panoramica generale per un potenziale scale-up del processo.

Lo scopo di un adsorbitore è quello di ridurre la concentrazione iniziale di blu di metilene,  $C_0$  (mg/L), fino ad un valore finale,  $C_1$  (mg/L).

Nello schema seguente viene rappresentato quello che accade in un processo di adsorbimento batch a singolo stadio (Figura 22), dove  $V(L)$  indica il volume della soluzione acquosa,  $M(g)$  indica la quantità di adsorbente e  $q(\text{mg/L})$  indica la massa di soluto diviso la massa di adsorbente:

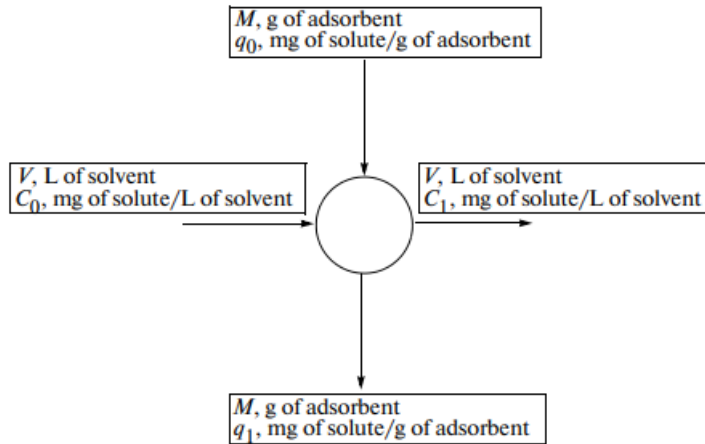


Figura 22: schema di un adsorbitore batch a singolo stadio [42]

Il diagramma è basato sul bilancio di massa tra la quantità di blu di metilene rimossa dalla soluzione acquosa (parte sinistra dell'eq 22) e la quantità di blu di metilene adsorbita dal materiale adsorbente (parte destra dell'eq 22):

$$V(C_0 - C_1) = M(q_1 - q_0) = Mq_1 \quad (\text{eq. 22})$$

Il valore di  $q_0$  risulta uguale a zero perché non c'è adsorbimento nella fase iniziale. Alle condizioni di equilibrio, la concentrazione finale  $C_1$  tende ad essere molto simile alla concentrazione di equilibrio ( $C_e$ ), come  $q_1$  tende a  $q_e$ :

$$C_1 \rightarrow C_e \text{ and } q_1 \rightarrow q_e$$

Qui è possibile sostituire  $q_e$  con le espressioni dei modelli termodinamici (per esempio, Langmuir, Freundlich, etc). Ad esempio, usando l'isoterma di Freundlich e riformulando l'equazione, si trova (eq 23):

$$\frac{M}{V} = \frac{(C_0 - C_1)}{q_1} = \frac{(C_0 - C_e)}{q_e} = \frac{(C_0 - C_e)}{K_F C_e^{1/n}} \quad (\text{eq. 23})$$

In questo lavoro di tesi, è stata considerata una concentrazione iniziale di blu di metilene di 50 mg/L e, al fine di ottenere le concentrazioni di equilibrio finali, sono stati ipotizzati diversi scenari, con una percentuale di rimozione del 70, 75, 80, 85 e 90%. Questi valori sono stati ottenuti durante l'analisi dei dati nel capitolo precedente e sono stati usati come parametri delle isoterme, rendendo possibile derivare il valore di  $q_e$  da inserire nelle equazioni precedenti.

Infine, cominciando da quest'ultimo, è stato costruito un grafico per determinare la quantità di materiale adsorbente (asse y) necessaria per rimuovere il blu di metilene a diverse percentuali di rimozioni, come funzione del volume di soluzione (asse x), il quale è stato variato tra 2000 e 20000 L, considerando diversi scenari di scale up.

## **CAPITOLO 4: RISULTATI E DISCUSSIONE**

Nel seguente capitolo vengono presentati i risultati ottenuti dalla caratterizzazione condotta su quattro diversi materiali: carbone attivo, hydrochar KOH, biochar CO<sub>2</sub> KOH e biochar N<sub>2</sub> KOH. Inoltre, vengono presentati i dati riguardanti l'adsorbimento del blu di metilene, ponendo l'attenzione sui seguenti parametri:

- Concentrazione iniziale dell'adsorbente
- pH della soluzione
- Tempo di contatto

In seguito, viene presentata un'analisi dei meccanismi di adsorbimento e l'influenza con le proprietà degli adsorbenti, seguita da una discussione sulle cinetiche di adsorbimento e sulle isoterme.

Oltre ciò, viene presentato un confronto con la letteratura e una discussione sui risultati che riguardano lo scale up per delle applicazioni pratiche.

### **4.1 Caratteristiche dei materiali**

Per quanto riguarda la ricerca del Punto di Carica Zero dei diversi materiali adsorbenti, è stato tracciato un grafico del pH iniziale in funzione della differenza tra il pH finale e quello iniziale, basato sui risultati ottenuti tramite la procedura descritta nella sezione 3.3.7.

In totale, i pH disponibili per ogni materiale sono stati 6 e, usando Excel, sono stati interpolati i dati ottenendo le seguenti curve. Nel grafico sono stati inseriti sia i dati ottenuti per i materiali attivati tramite KOH sia per quelli non attivati, per poterli confrontare e valutare l'effetto dell'attivazione.

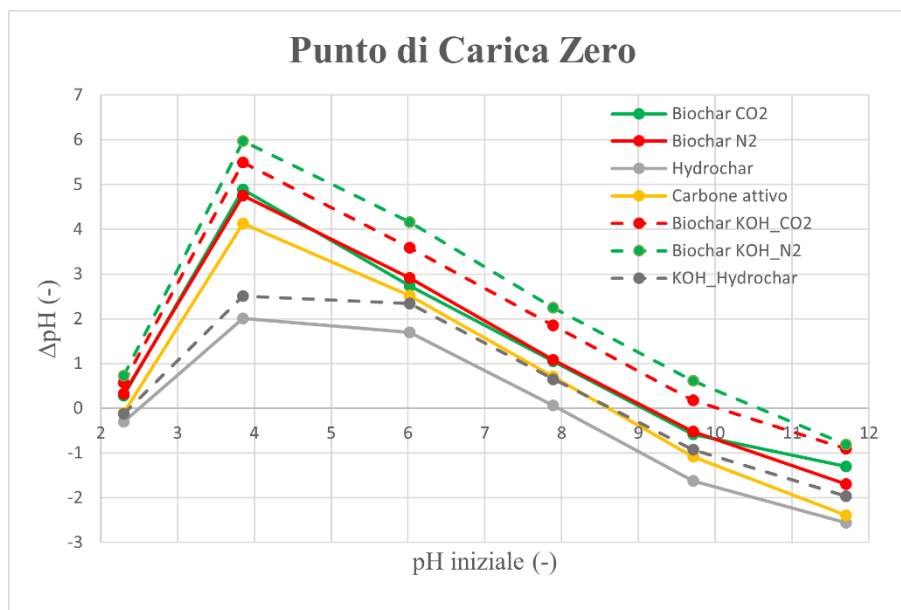


Figura 23: calcolo del PZC per tutti i differenti materiali

Come si può vedere dal grafico in Figura 23, il pH nel Punto di Carica Zero può essere individuato come il punto in cui la differenza di pH finale-iniziale uguaglia quello il pH iniziale:

- Carbone attivo:  $\text{pH}_{\text{PZC}} = 8,60$
- Hydrochar KOH:  $\text{pH}_{\text{PZC}} = 8,66$
- Hydrochar:  $\text{pH}_{\text{PZC}} = 7,91$
- Biochar CO<sub>2</sub> KOH:  $\text{pH}_{\text{PZC}} = 10,04$
- Biochar CO<sub>2</sub>:  $\text{pH}_{\text{PZC}} = 9,07$
- Biochar N<sub>2</sub> KOH:  $\text{pH}_{\text{PZC}} = 10,56$
- Biochar N<sub>2</sub>:  $\text{pH}_{\text{PZC}} = 9,15$

Il materiale con il valore di PCZ più basso è l'hydrochar non attivato, i due biochar non attivati hanno un valore simile mentre tutti i materiali attivati hanno un pH leggermente superiore rispetto alla loro controparte non attivata.

Il materiale con un  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  più alto attrarrà più anioni rispetto al materiale con il  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  più basso. Questa caratteristica può influenzare il tipo di specie che il materiale è in grado di adsorbire efficacemente a vari pH.

L'attivazione con KOH tende ad aumentare i gruppi funzionali basici sulla superficie, come i gruppi ossidrilici o altri siti basici, che contribuiscono appunto a un  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  più elevato. Per via di ciò, se si va ad un utilizzare un pH maggiore del  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  del corrispondente materiale attivato, si avrà un vantaggio per quest'ultimo grazie alla sua possibile maggiore area superficiale e numero di siti attivi. Per esempio, il biochar non attivato potrebbe essere più efficiente a pH più bassi, mentre il biochar attivato con KOH diventa più efficiente a pH superiori.

## 4.2 Esperimenti di adsorbimento

In questo paragrafo vengono presentati i risultati degli esperimenti condotti in questo lavoro di tesi, andando a categorizzarli in base al tipo di materiale studiato e al parametro analizzato, esponendo poi delle rappresentazioni grafiche delle loro tendenze. Al fine di effettuare un'analisi completa ed esaustiva, è stato presentato un confronto tra i quattro diversi materiali usati, valutando la loro prestazione in diverse condizioni.

### 4.2.1 Effetto della concentrazione di adsorbente

L'obiettivo di questa campagna sperimentale è quello di studiare il dosaggio del materiale adsorbente utilizzato, esaminando l'efficienza di rimozione rispetto alla concentrazione di adsorbente usato. I risultati sono mostrati in Figura 24, dove sono stati presentati i grafici dell'andamento di tutti e quattro i materiali.

I risultati mostrano una relazione tra la rimozione del blu di metilene e il dosaggio dell'adsorbente: generalmente, l'efficienza di rimozione risulta proporzionale ai g/L di materiale adsorbente usato.

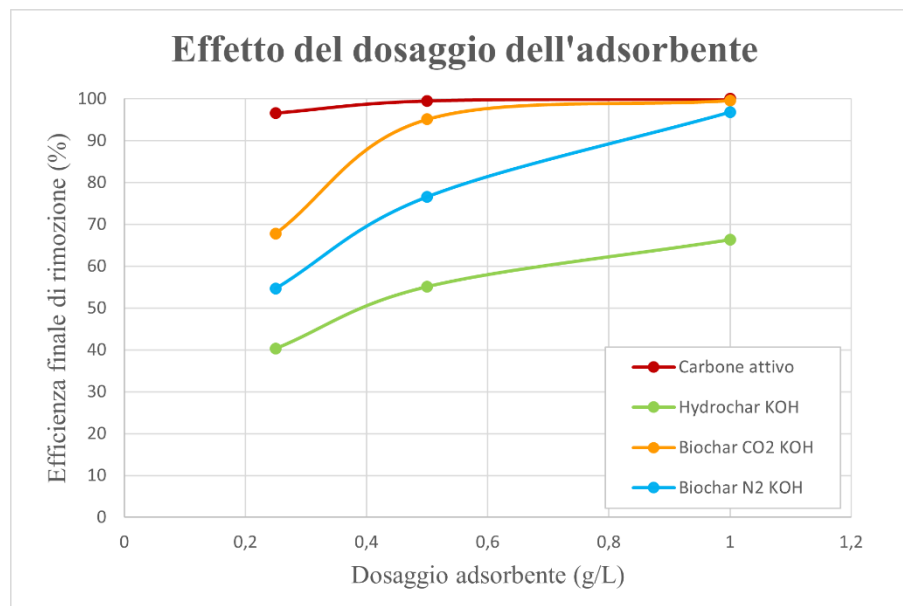


Figura 24: effetto del dosaggio dell'adsorbente sull'efficienza di rimozione

Con l'incremento della quantità di materiale adsorbente, aumenta anche l'efficienza di rimozione del blu di metilene perché è presente una superficie più estesa e un maggior numero di siti di adsorbimento. Come si può vedere dal grafico di Figura 24, l'adsorbimento tende ad

arrivare all'equilibrio quando viene raggiunta una certa quantità di adsorbente, come si può notare sia per il carbone attivo che per il biochar CO<sub>2</sub> ed N<sub>2</sub>, entrambi attivati con KOH.

Invece, nel range studiato, notiamo che l'hydrochar attivato con KOH non raggiunge l'equilibrio, i due biochar riescono a raggiungerlo a 1 g/L, mentre per il carbone attivo è sufficiente un range minore, visto che lo raggiunge già nel dosaggio da 0,25 g/L raggiunge un'efficienza di rimozione del 96%.

Questo grafico consente di determinare il dosaggio ottimale, ovvero il punto in cui, con un ulteriore aumento, non è visibile un miglioramento significativo nell'efficienza di rimozione, indicando il raggiungimento dell'equilibrio.

Per quanto riguarda il biochar CO<sub>2</sub> attivato con KOH, il dosaggio da 1 g/L risulta ottimale visto che raggiunge l'asintoto, come mostrato dal grafico in Figura 24.

Anche nel caso del biochar N<sub>2</sub> attivato con KOH il dosaggio da 1 g/L risulta il migliore poiché raggiunge un valore molto vicino al 100% di efficienza di rimozione.

Invece, per l'hydrochar attivato con KOH servirebbe uno studio a concentrazioni più alte poiché al dosaggio massimo studiato nel lavoro di tesi pari a 1 g/L non raggiunge l'equilibrio.

Nella Figura 25 è stata graficata  $q_e$ , la quantità di materiale adsorbita all'equilibrio, in funzione del dosaggio di adsorbente utilizzato (g/L) per ogni materiale impiegato nell'esperimento. Si può osservare che all'aumentare del dosaggio di materiale adsorbente, diminuisce la capacità di adsorbimento. Questo risultato si potrebbe verificare perché ad alti dosaggi di adsorbenti, sono presenti poche molecole di colorante di blu di metilene in soluzione per interagire pienamente con i siti di adsorbimento attivi sull'adsorbente. Questo porta ad uno stato di equilibrio superficiale e ad una riduzione nella capacità di adsorbimento per unità di massa di adsorbente [29].

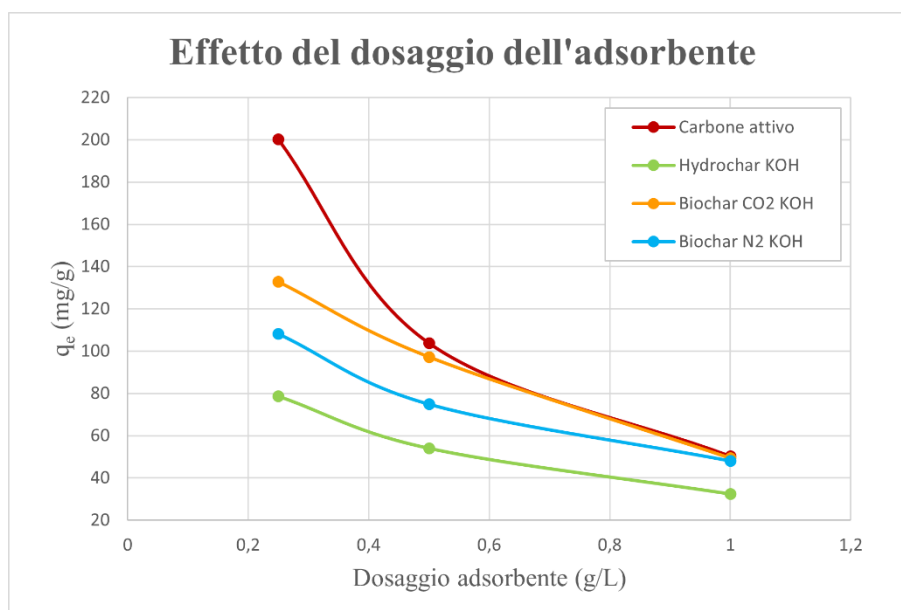


Figura 25: effetto del dosaggio di adsorbente sulla capacità di adsorbimento

## 4.2.2 Effetto del tempo di contatto e dell'attivazione tramite KOH

Lo scopo dello studio è stato analizzare la differenza nella capacità di adsorbimento tra i materiali adsorbenti attivati con KOH e quelli non attivati, in modo da confrontare le varie efficienze di rimozione del blu di metilene. Inoltre, si è posta l'attenzione anche sul tempo di contatto perché risulta necessario ridurlo al fine di migliorare la velocità di adsorbimento, ad ottimizzare l'uso delle risorse e a garantire un trattamento più sostenibile ed efficace delle acque reflue: questo perché la maggior parte della rimozione di inquinante avviene nella prima fase di adsorbimento, mentre in seguito, con l'aumento del tempo di contatto, rimane costante.

Dall'analisi comparativa si nota un miglioramento per i due biochar utilizzati: biochar CO<sub>2</sub> e biochar N<sub>2</sub>.

Nel caso del biochar CO<sub>2</sub> con KOH, per i dosaggi da 0,5 e 0,25 g/L, si è avuto un incremento della percentuale di rimozione rispettivamente del 21% e del 38% rispetto al materiale non attivato; inoltre, il materiale con dosaggio da 1 g/L ha raggiunto l'equilibrio in 240 minuti, rispetto al corrispettivo non attivato che lo ha raggiunto in 300 minuti.

Nel biochar N<sub>2</sub> con KOH, invece, oltre ad un aumento dell'efficienza di circa il 20% per tutti e tre i dosaggi, si nota come il materiale con dosaggio da 1 g/L sia riuscito a raggiungere l'equilibrio, cosa che non era stata possibile con l'adsorbente non attivato.

Il carbone attivo è stato analizzato perché attualmente adoperato ed utilizzato nel presente studio come benchmark. Infatti, è uno dei materiali più studiati in letteratura ed è stato incluso in questo lavoro di tesi solo come confronto con gli altri materiali innovativi proposti, in modo da poter determinare se questi ultimi potessero essere considerati più o meno competitivi.

Durante gli esperimenti, la concentrazione di colorante iniziale è stata mantenuta a 50 mg/L, mentre le concentrazioni di carbone attivo sono state di tre diversi valori (0,25, 0,5 e 1 g/L), come menzionato precedentemente.

Si è andati a misurare la concentrazione di blu di metilene durante le sei ore di esperimento. In base alle misure prese, è stato creato un grafico contenente la concentrazione in funzione del tempo, avente la concentrazione del colorante normalizzata ad 1 sull'asse y. Questo è stato fatto per avere un confronto più immediato tra i diversi casi e per rendere adimensionali i dati.

I risultati ottenuti sono presentati nella Figura 26, dove si possono osservare le curve ottenute per i materiali adsorbenti non attivati e quelli attivati tramite KOH:



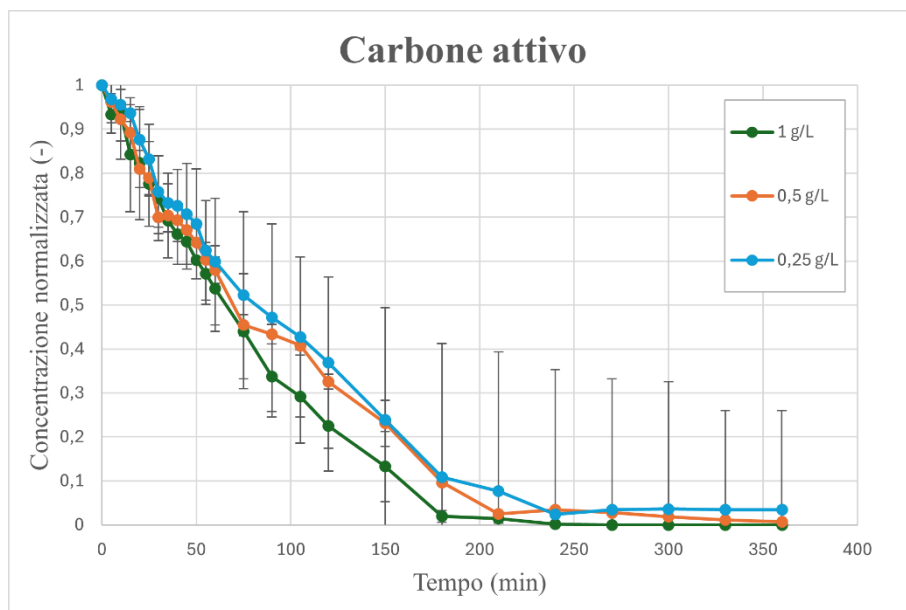


Figura 26: andamento della concentrazione normalizzata in funzione del tempo per il carbone attivo

Per ogni dosaggio, si può osservare una rapida discesa della concentrazione, raggiungendo una rimozione quasi completa. Solamente l'ultimo caso, ovvero quello a 0,25 g/L, non riesce a raggiungere lo zero, anche se di poco; questo indica il bisogno di andare ad utilizzare una concentrazione maggiore di adsorbente o di estendere l'esperimento per un periodo di tempo più lungo.

La stessa informazione può essere notata in grafici che mostrano l'efficienza di rimozione e la capacità di adsorbimento in funzione del tempo (Figura 27, Figura 28):

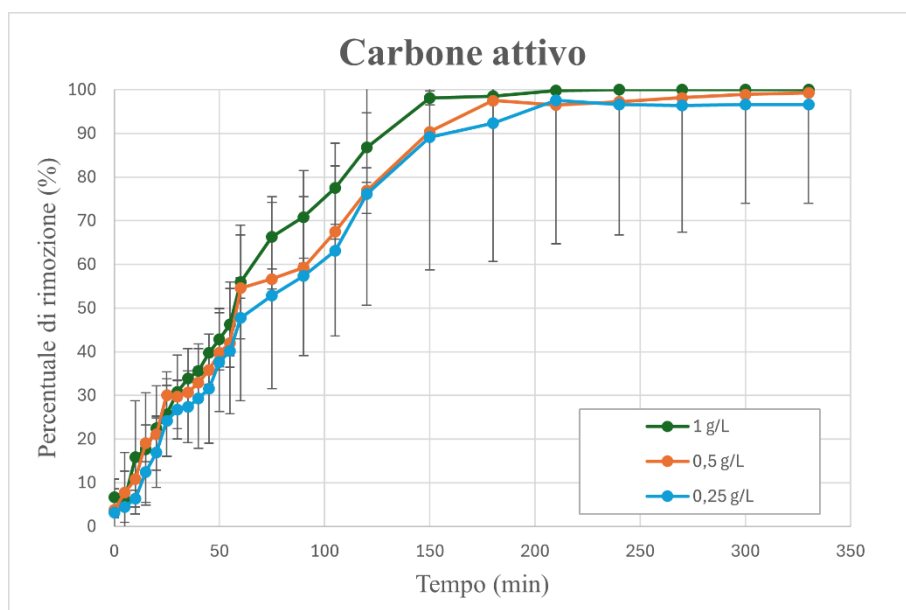


Figura 27: Efficienza di rimozione in funzione del tempo per il carbone attivo

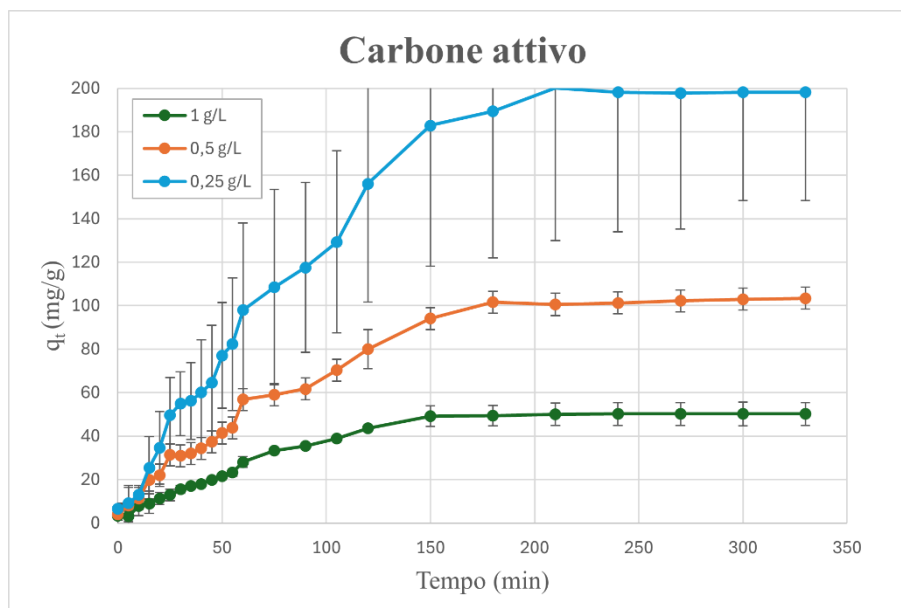


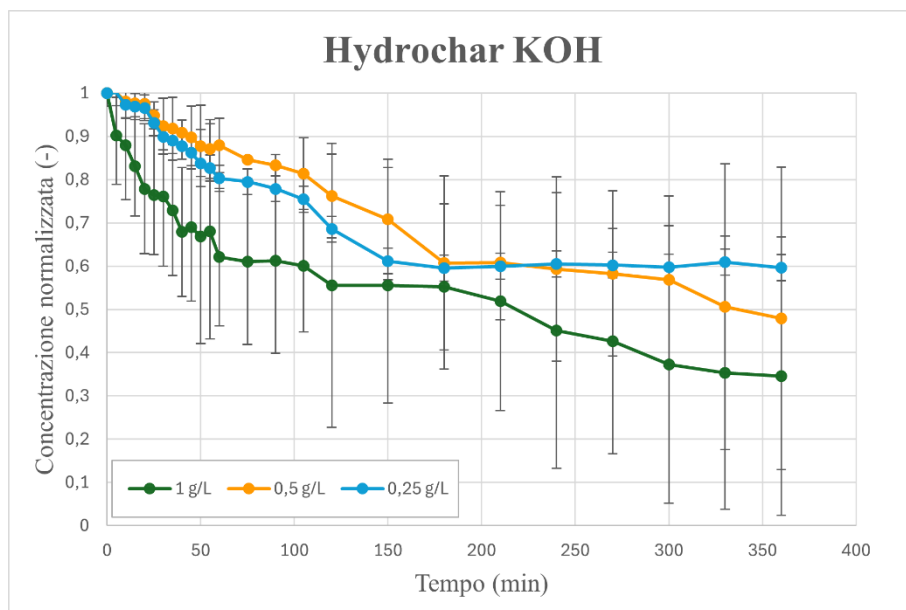
Figura 28: capacità di adsorbimento in funzione del tempo per il carbone attivo

Nelle due figure precedenti si osservano i vari cambiamenti dell'adsorbimento del blu di metilene nel tempo, i quali mostrano che la velocità di adsorbimento aumenta con l'incremento del tempo di contatto fino al raggiungimento dell'equilibrio. Si nota una rapida crescita dell'adsorbimento del blu di metilene nelle fasi iniziali, seguita poi da una decrescita raggiunto l'equilibrio. Questo suggerisce che durante la prima fase di adsorbimento, sono disponibili un sufficiente numero di siti attivi e che, gradualmente, vengono occupati, limitando un ulteriore adsorbimento [44].

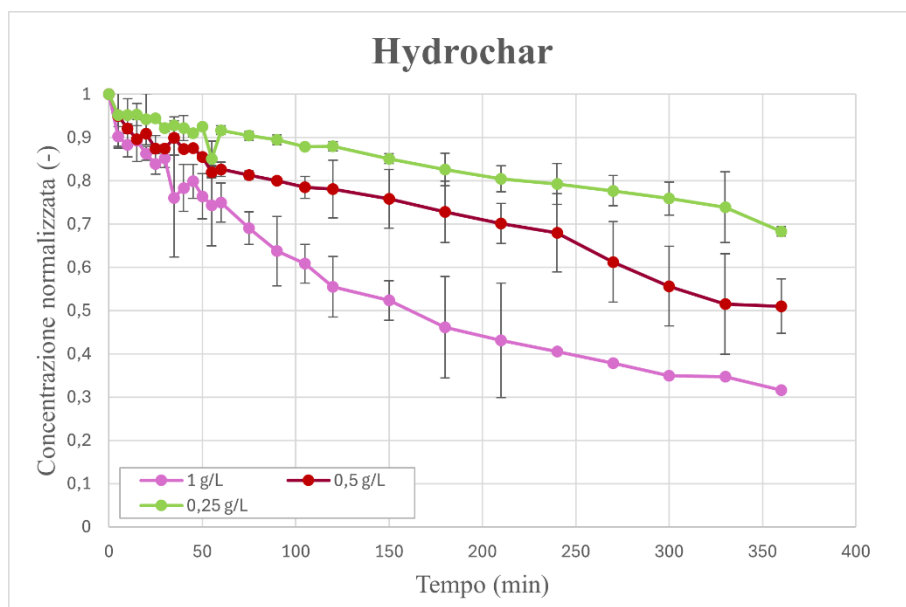
Infatti, i cambiamenti nella velocità di adsorbimento sono dovuti principalmente alle variazioni del gradiente di concentrazione. Inizialmente, il rapido adsorbimento è facilitato da un alto gradiente di concentrazione, il quale agisce come forza spingente, e questo per via dell'aumento del numero di siti attivi disponibili. Tuttavia, con il passare del tempo, il gradiente di concentrazione diminuisce perché le molecole di blu di metilene vanno ad accumularsi sui siti di adsorbimento e, di conseguenza, la velocità diminuisce fino a raggiungere l'equilibrio, dove le molecole di blu di metilene che si desorbono dall'adsorbente sono in equilibrio dinamico con quelle che si riassorbono su di esso. Questo spiega perché, dopo un certo periodo di tempo, la percentuale di adsorbimento rimane pressoché costante [26][41].

Nella Figura 28, la curva più alta è quella riferita al dosaggio di 0,25 g/L per via delle stesse motivazioni descritte precedentemente, ovvero l'effetto del dosaggio dell'adsorbente su  $q_e$ .

Di seguito, sono stati confrontati tutti gli altri materiali adsorbenti, attivati con KOH e non attivati.



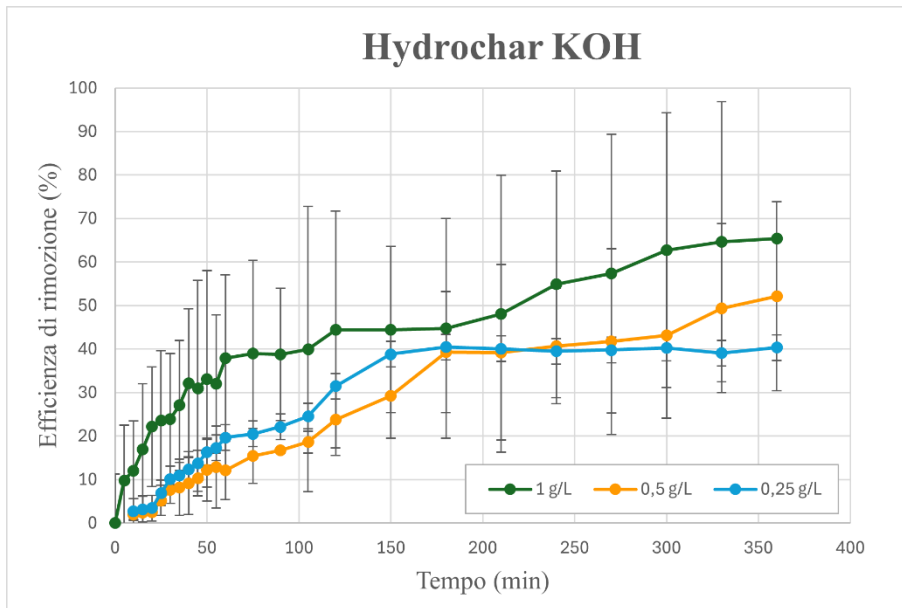
(a)



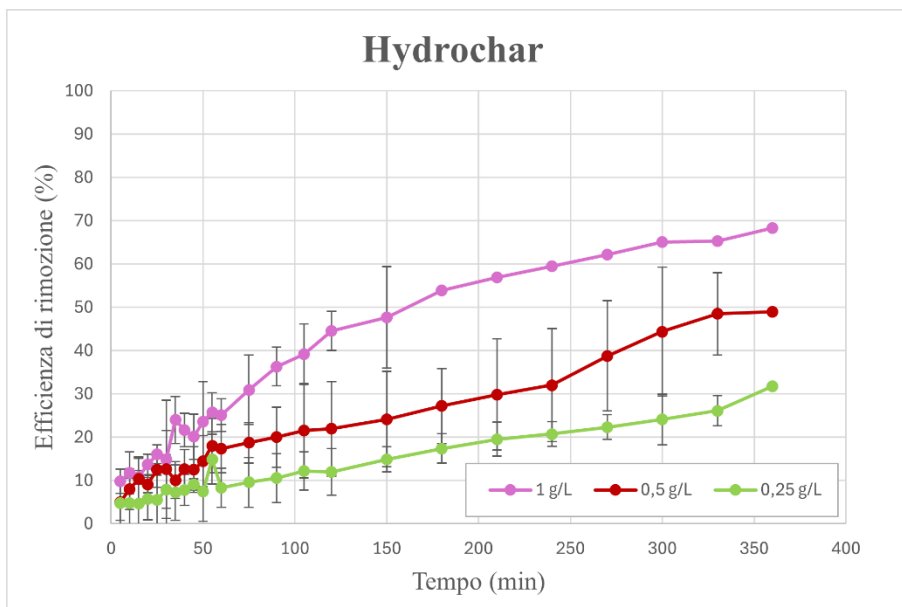
(b)

Figura 29: concentrazione normalizzata del BM in funzione del tempo per l'hydrochar (a) attivato e (b) non attivato

Nella Figura 29 si può notare come, nel caso dell'attivazione con KOH, si sia riusciti ad arrivare a delle concentrazioni minori rispetto al primo caso, migliorando così la capacità di adsorbimento del materiale. Inoltre, il tempo necessario per un adsorbimento maggiore è diminuito nel caso dei materiali attivati. Tuttavia, dal grafico si nota come non si riesca ad arrivare, in ogni caso, ad una completa rimozione del colorante, nemmeno con il dosaggio da 1 g/L, fattore che indica un bisogno di prolungare il tempo di contatto o un maggior quantitativo di dosaggio richiesto.

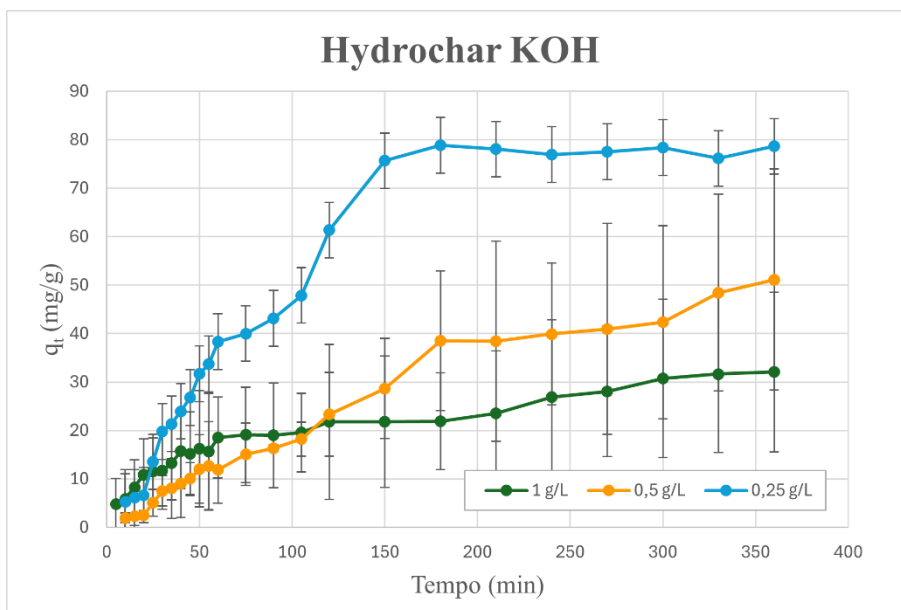


(a)

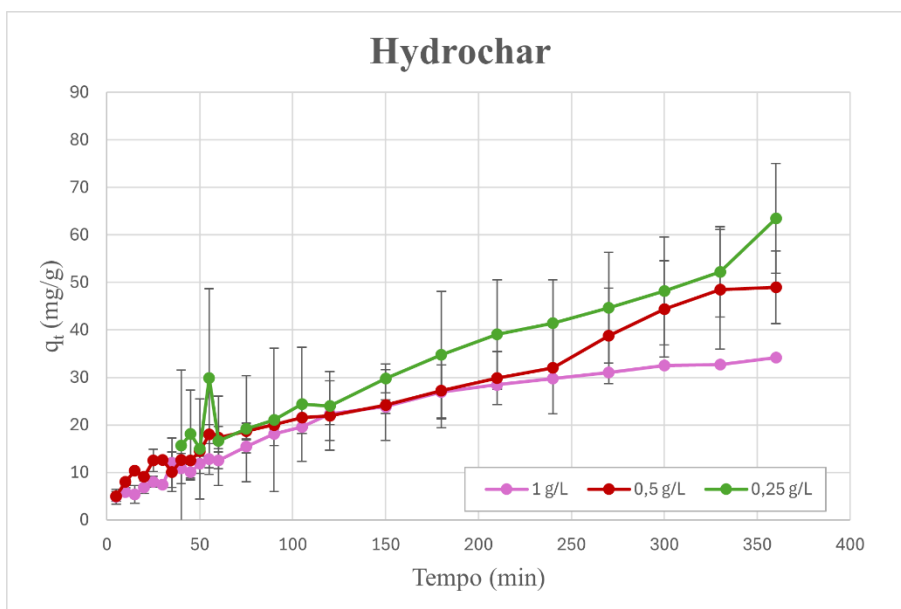


(b)

Figura 30: efficienza di rimozione in funzione del tempo per l'hydrochar (a) attivato e (b) non attivato



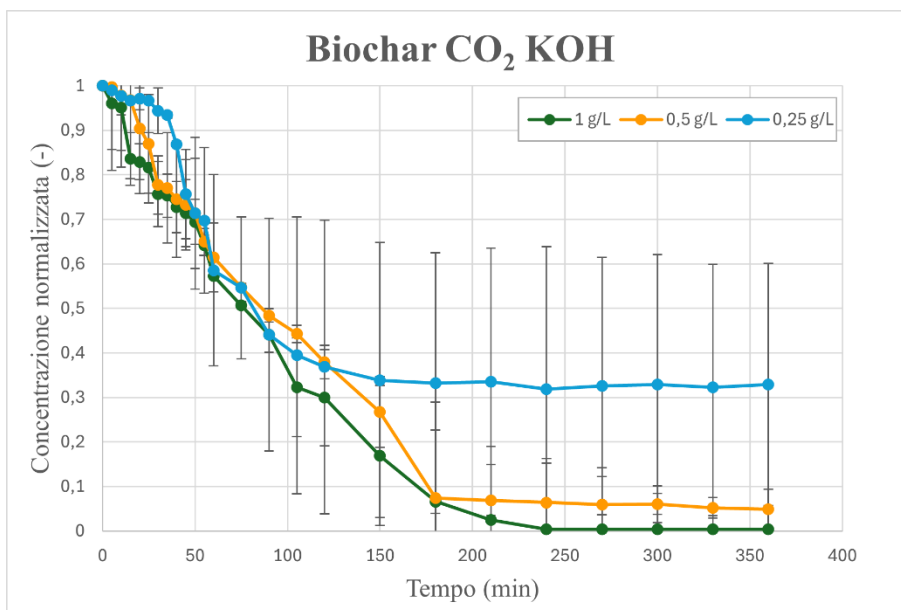
(a)



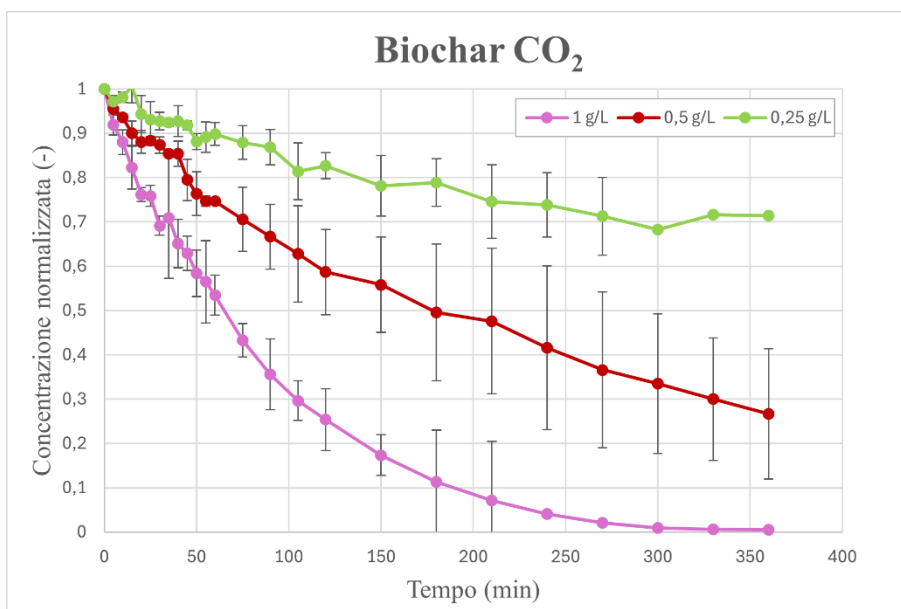
(b)

Figura 31: capacità di adsorbimento in funzione del tempo per l'hydrochar (a) attivato e (b) non attivato

Anche in queste due figure di confronto (Figura 30, Figura 31) si può osservare un miglioramento nell'efficienza di rimozione e nella capacità di adsorbimento per quanto riguarda l'hydrochar attivato con KOH.



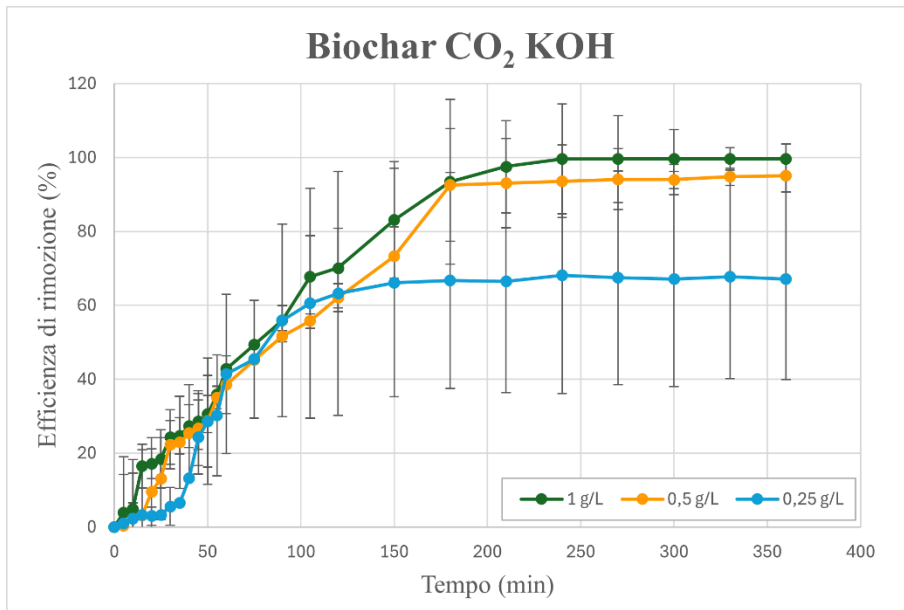
(a)



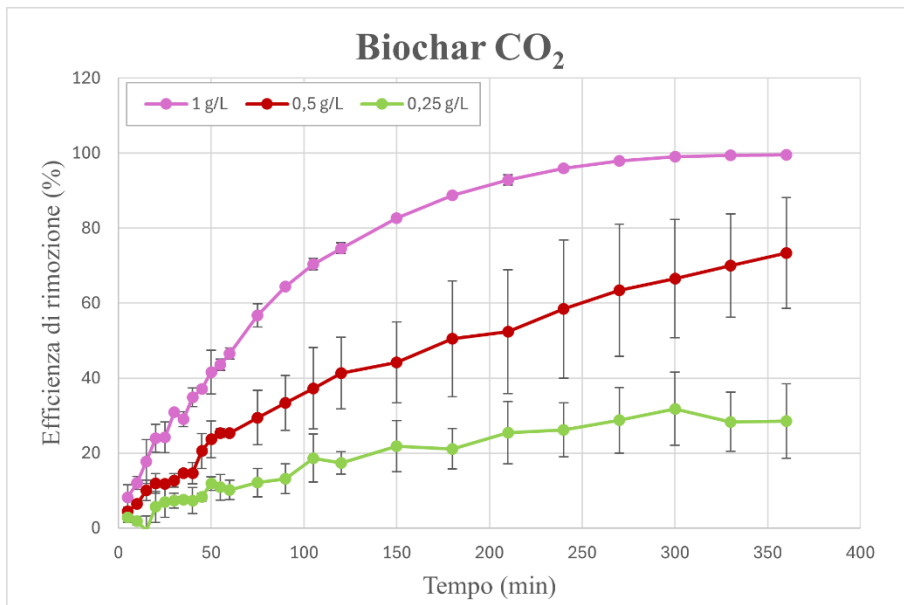
(b)

Figura 32: concentrazione normalizzata in funzione del tempo per il biochar CO<sub>2</sub> (a) attivato e (b) non attivato

Nella Figura 32 si nota come per i dosaggi da 1 g/L non ci sia una grande differenza tra materiale attivato e non, se non nella velocità con cui si è arrivati ad una rimozione totale dell'inquinante, in questo caso più veloce per il biochar CO<sub>2</sub> attivato tramite KOH. Invece, per quanto riguarda i dosaggi da 0,5 e 0,25 g/L risulta una grande differenza in termini di rimozione finale ottenuta, molto maggiore per il materiale attivato rispetto all'altro.

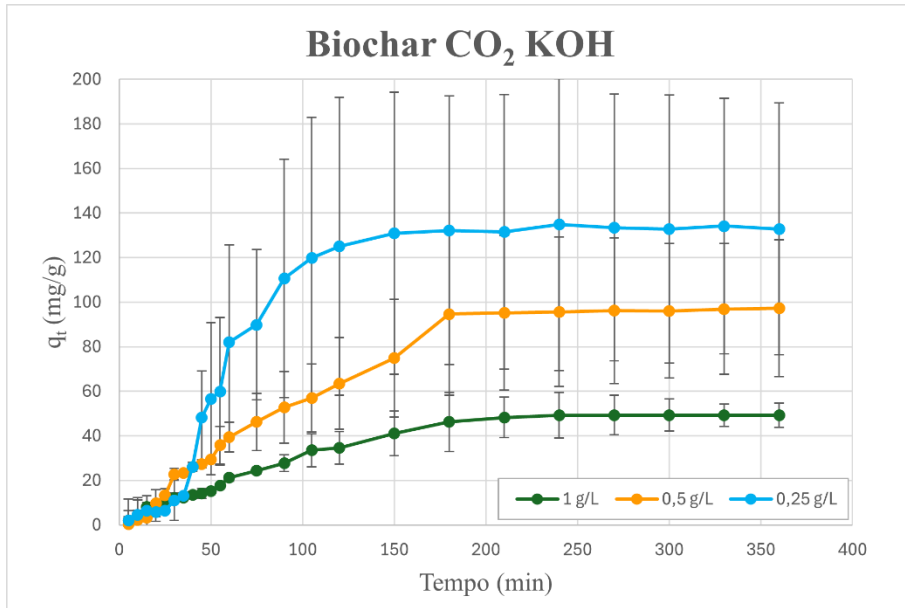


(a)

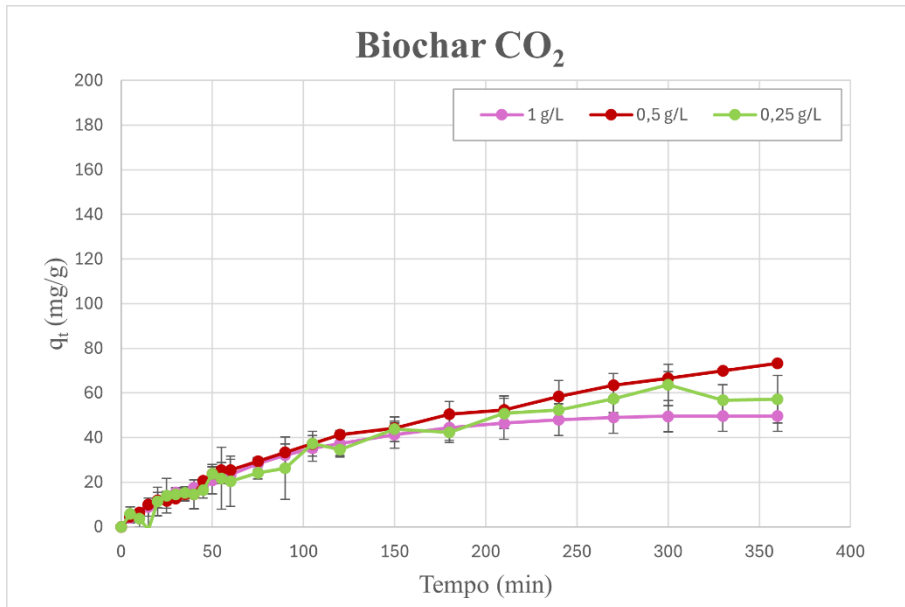


(b)

Figura 33: efficienza di rimozione in funzione del tempo per il biochar CO<sub>2</sub> (a) attivato e (b) non attivato



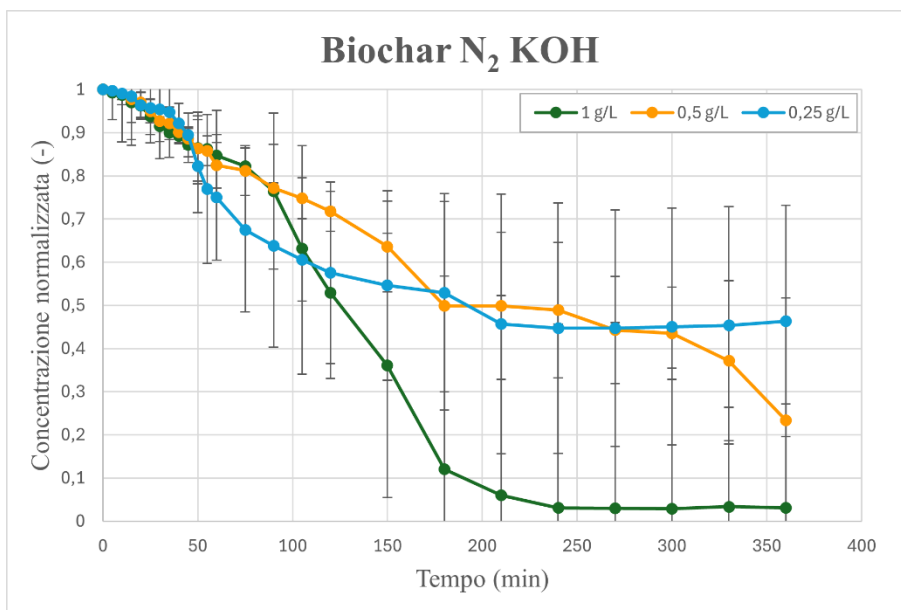
(a)



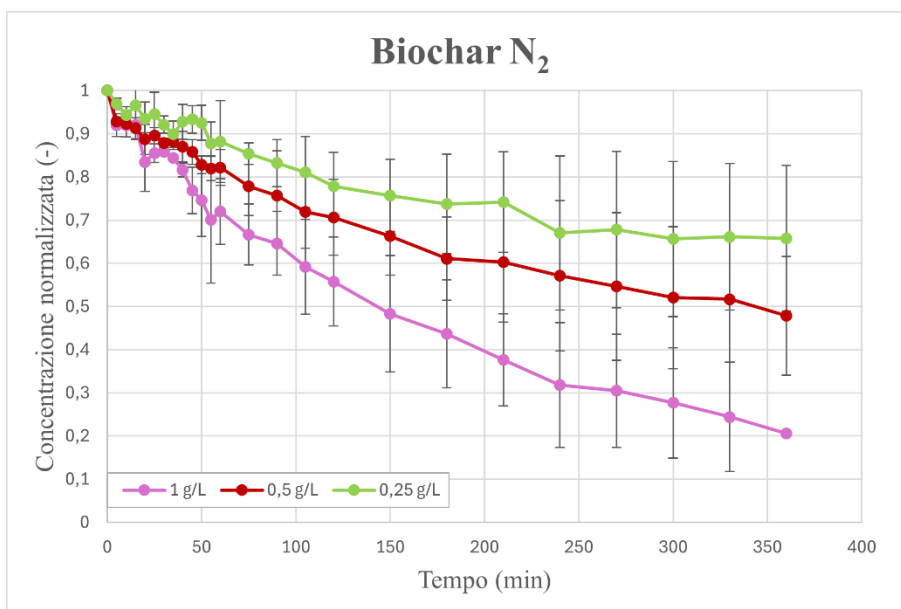
(b)

Figura 34: capacità di adsorbimento in funzione del tempo per il biochar CO<sub>2</sub> (a) attivato e (b) non attivato





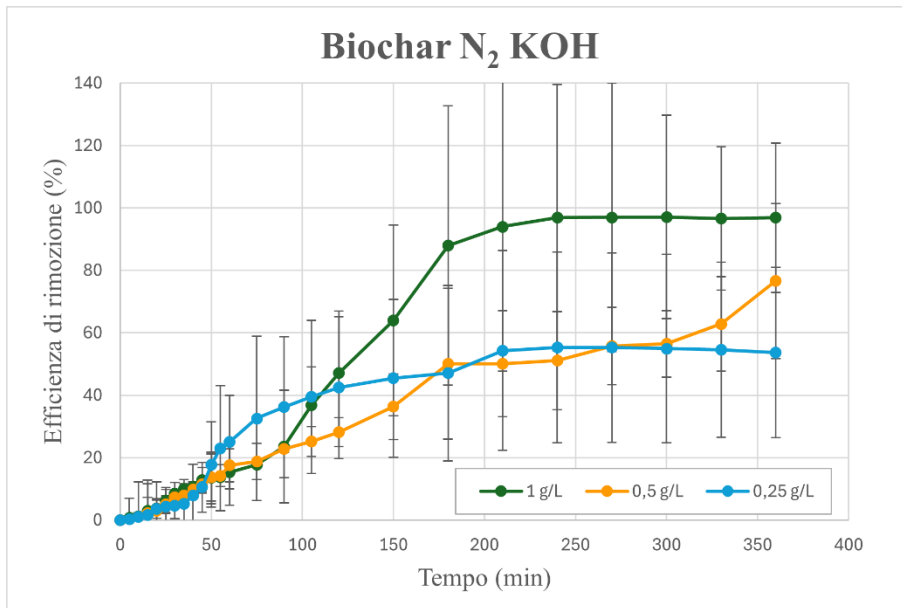
(a)



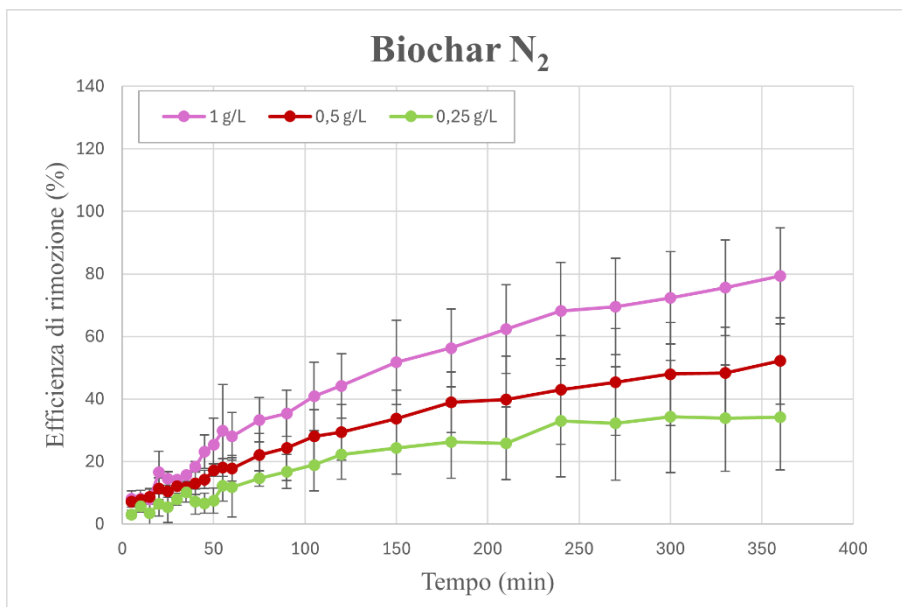
(b)

Figura 35: concentrazione normalizzata in funzione del tempo per il biochar N<sub>2</sub> (a) attivato e (b) non attivato

Dalla Figura 35 si nota come la concentrazione del biochar N<sub>2</sub> attivato tramite KOH arrivi quasi alla completa rimozione di inquinante con il dosaggio di 1 g/L e con gli altri dosaggi si nota un aumento nella velocità di rimozione rispetto al corrispettivo quantitativo di materiale non attivato.

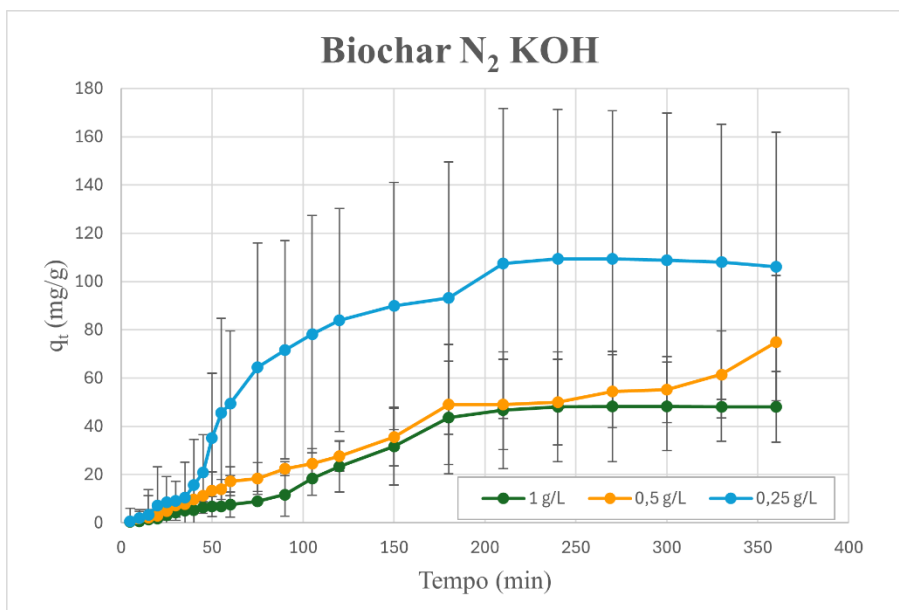


(a)

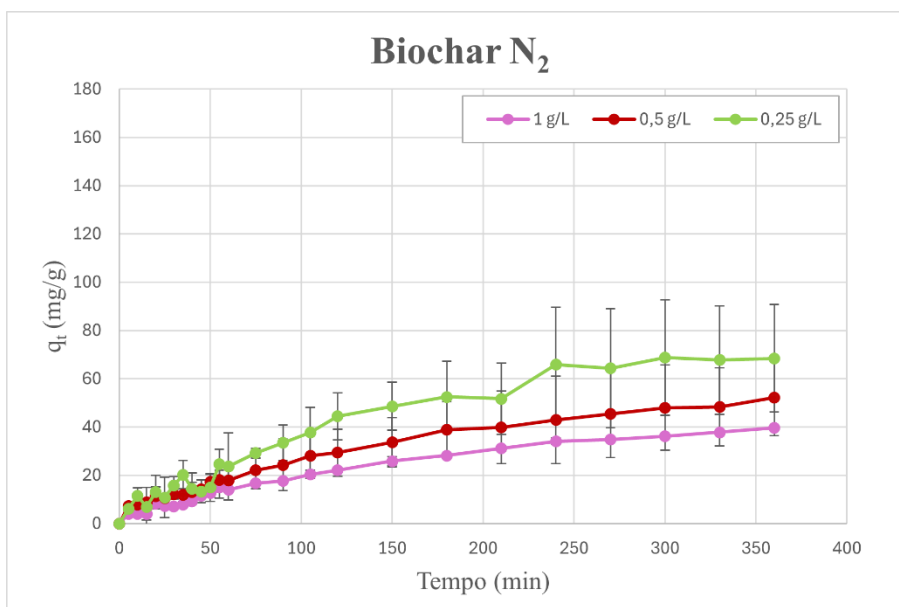


(b)

Figura 36: efficienza di rimozione in funzione del tempo per il biochar N<sub>2</sub> (a) attivato e (b) non attivato



(a)



(b)

Figura 37: capacità di adsorbimento in funzione del tempo per il biochar N<sub>2</sub> (a) attivato e (b) non attivato

Anche da queste ultime figure (Figura 36, Figura 37) si nota un miglioramento sia in termini di efficienza di rimozione che in termini di capacità di adsorbimento nel caso di utilizzo di materiali adsorbenti attivati.

In generale, il comportamento di questi grafici riflette quello che era stato detto prima con il carbone attivo: una pendenza inizialmente più accentuata che, in seguito, evolve verso un asintoto orizzontale, anche se in modo più lento rispetto al caso del carbone attivo.

### 4.2.3 Effetto del pH

Nella Figura 38 viene illustrata la variazione dell'efficienza di rimozione e la capacità di adsorbimento per l'hydrochar in funzione del pH. I dati usati per creare questi grafici sono stati ottenuti dai valori sperimentali ottenuti a 6 ore dall'inizio dell'esperimento. Si è andati a porre particolare attenzione sull'hydrochar poiché era l'unico materiale che, senza una variazione di pH, non riusciva ad ottenere dei risultati promettenti nell'esperimento di adsorbimento del blu di metilene, nonostante ci fosse già stato un leggero miglioramento grazie alla sua attivazione tramite KOH.

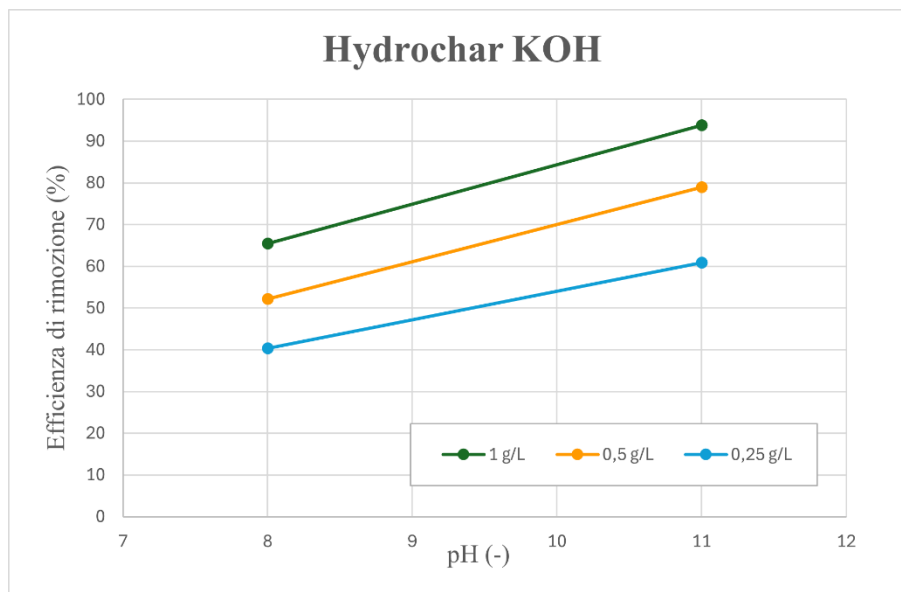


Figura 38: effetto del pH sull'efficienza di rimozione

L'uso di un pH maggiore ha agevolato il processo di adsorbimento, visto che sono aumentati sia il grado di rimozione che la capacità di adsorbimento con l'incremento del pH.

Questo effetto accade proprio quando si impiegano soluzioni con un pH maggiore del pH del Punto di Carica Zero. Infatti, la superficie dell'adsorbente diventa carica negativamente, portando ad un maggior adsorbimento del BM cationico carico positivamente per via delle forze elettrostatiche di attrazione. A livelli di pH più bassi, la superficie si carica positivamente, permettendo agli ioni  $H^+$  di competere in modo effettivo con i cationi del colorante. Questa competizione porta ad una riduzione nella quantità di colorante adsorbito (mg/g) e ad una minor efficienza di rimozione.

Inoltre, l'effetto dell'esperimento di rimozione del blu di metilene ad un pH diverso può essere osservato anche nei grafici sottostanti (Figura 39, Figura 40, Figura 41) dove è stata tracciata la concentrazione normalizzata in funzione del tempo.

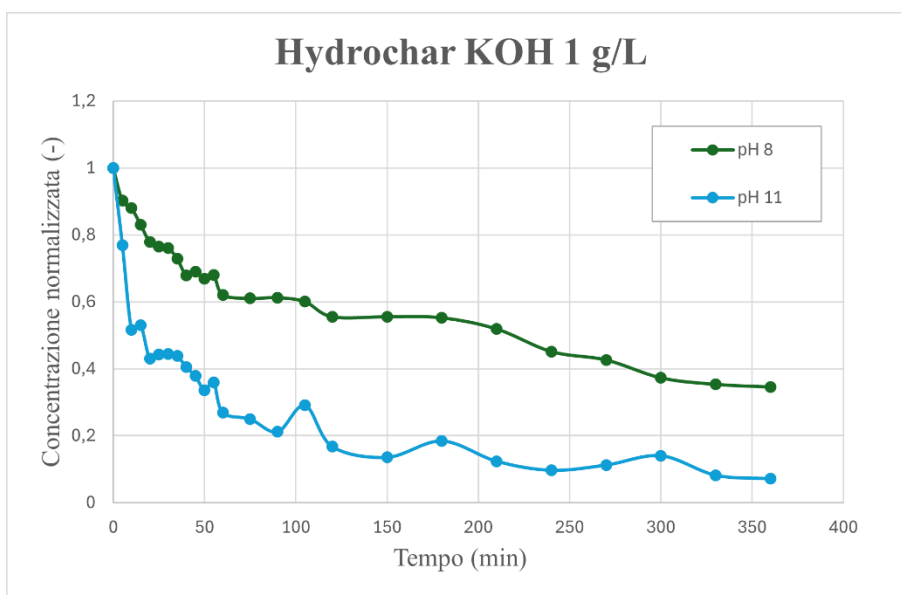


Figura 39: effetto del pH sulla concentrazione normalizzata in funzione del tempo per 1 g/L di hydrochar KOH

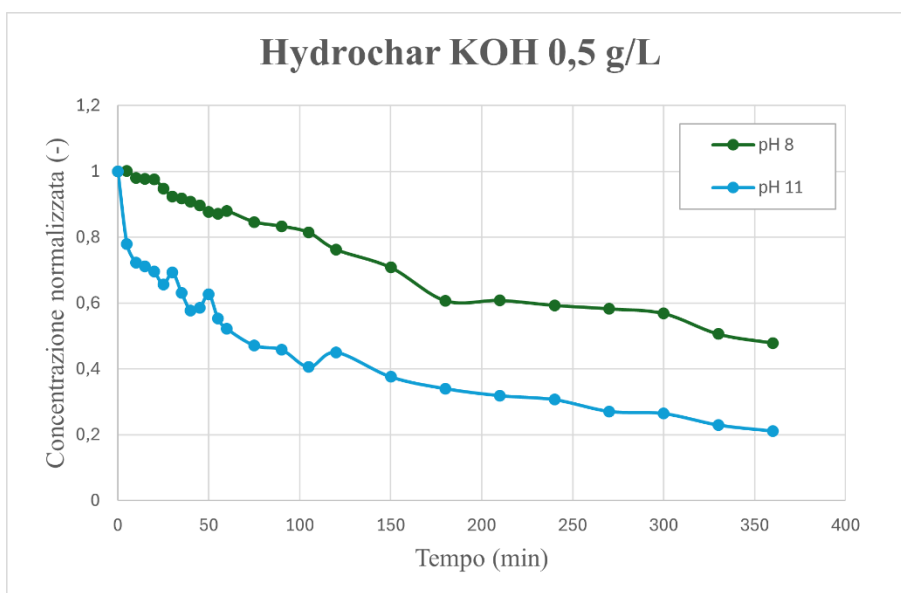


Figura 40: effetto del pH sulla concentrazione normalizzata in funzione del tempo per 0,5 g/L di hydrochar KOH

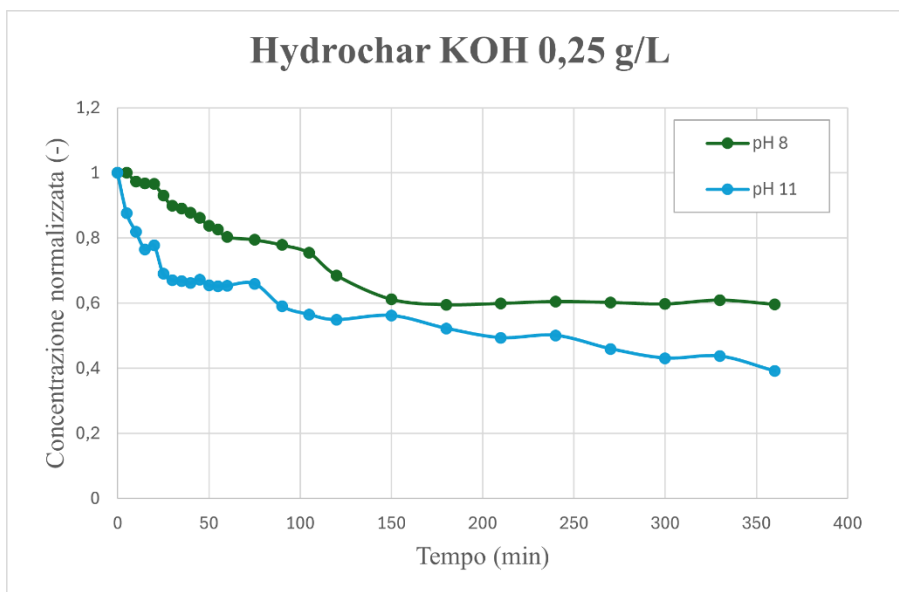


Figura 41: effetto del pH sulla concentrazione normalizzata in funzione del tempo per 0,25 g/L di hydrochar KOH

Si può notare come nel caso di pH=11, la soluzione è sicuramente sopra il pH del Punto di Carica Zero, come viene indicato dalle curve decisamente più basse.

### 4.3 Modellazione

Per quanto riguarda il modellamento dei dati sperimentali ottenuti, sono state condotte analisi cinetiche e termodinamiche, accompagnate da uno step di pulizia dei dati e una verifica del modello. In particolare, si è andati a valutare la presenza di anomalie nei residui come descritto nel paragrafo 3.4.5.

Un esempio di una rilevazione di un'anomalia si può vedere dal campione di hydrochar a 0,5 g/L nella Figura 42:

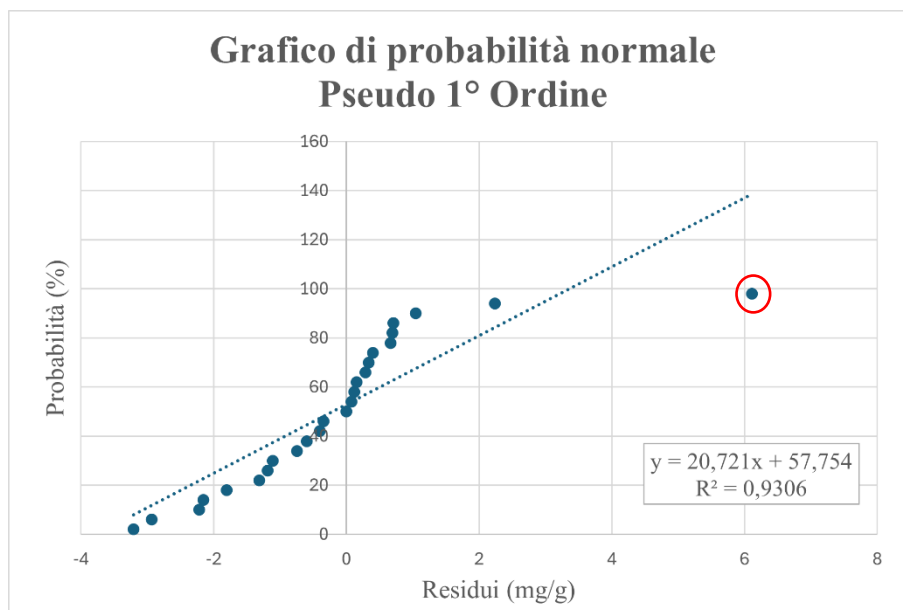


Figura 42: grafico di probabilità normale con la presenza di un'anomalia

In questo caso, il modello ipotizzato è lo pseudo prim'ordine e, come si può vedere, è presente un punto che devia in maniera significativa dal trend lineare, andando ad influenzare abbastanza la pendenza della linea di tendenza. Questo punto ha un residuo standardizzato di circa 6, molto oltre il range di [-2, 2].

Dopo la sua rimozione, il risultato finale viene mostrato in Figura 43:

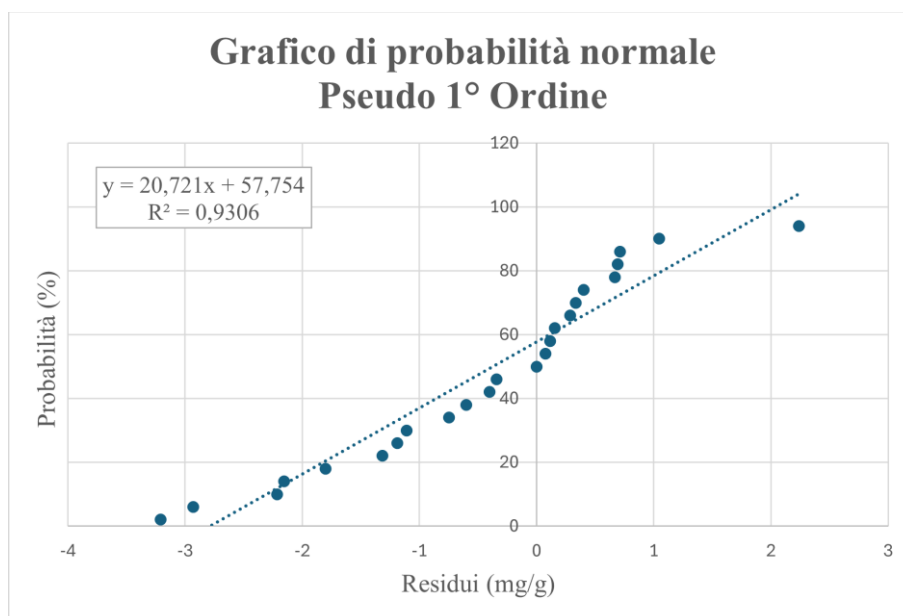


Figura 43: grafico di probabilità normale senza l'effetto dell'anomalia

Come si può osservare dal grafico, il valore di  $R^2$  è notevolmente migliorato, e la linea di tendenza ora rappresenta meglio i residui.

Allo stesso modo, è possibile osservare l'effetto dell'anomalia sul grafico di non casualità. Nelle prossime figure, i due grafici sono messi a confronto prima e dopo la rimozione dell'anomalia, e si può notare come i punti, che nel primo grafico (Figura 44) hanno un andamento sinusoidale, mostrano la loro vera natura nel secondo grafico (Figura 45), senza uno schema preciso.

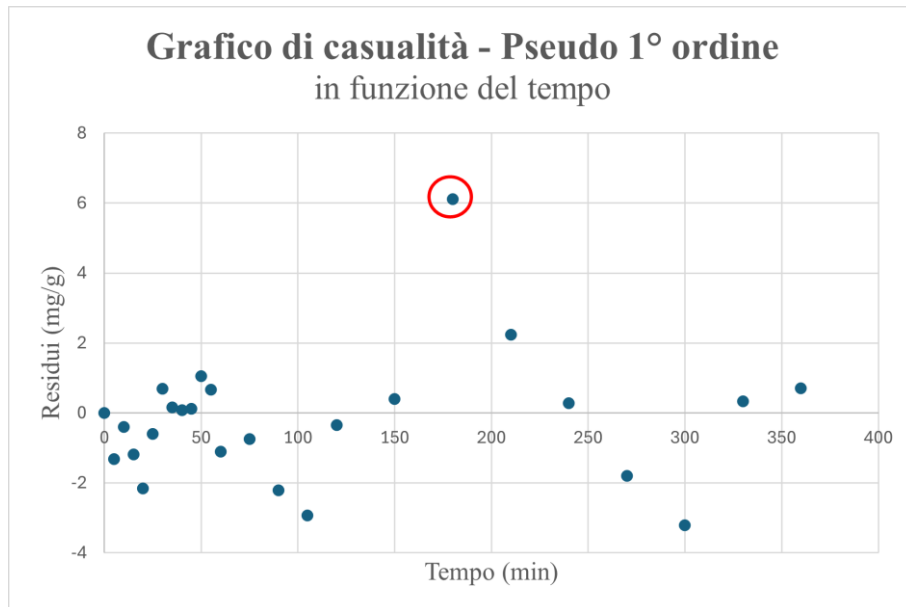


Figura 44: grafico di casualità con la presenza di un'anomalia

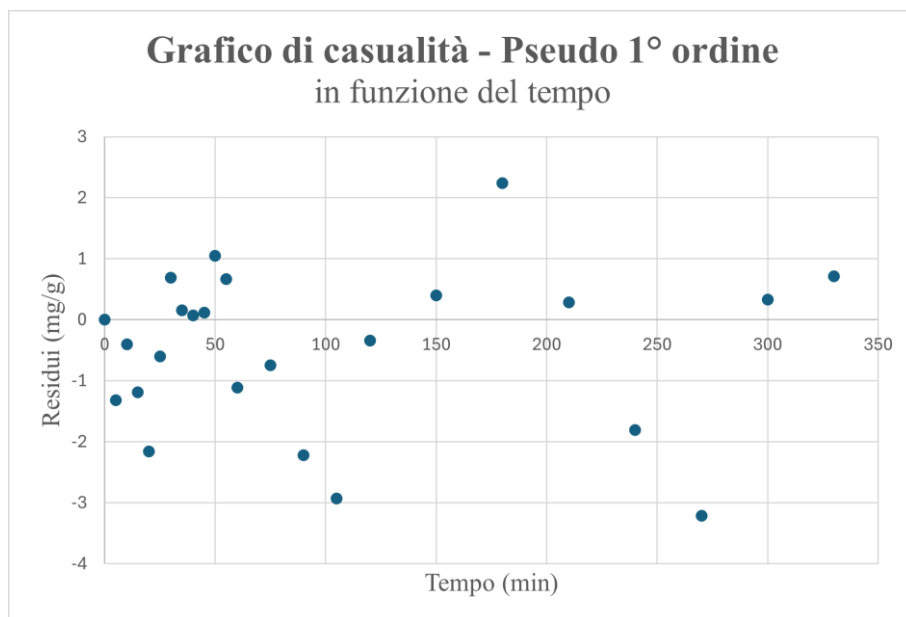


Figura 45: grafico di casualità senza l'effetto dell'anomalia



La stessa procedura è stata adottata per ogni esperimento.

Il grafico di probabilità normale e di non casualità saranno presentati nel paragrafo 4.3.2 sulla verifica del modello, che spiega come valutare la normalità della distribuzione dei residui, la loro casualità e quindi la validità dei modelli testati.

### 4.3.1 Cinetica

Per quanto riguarda la cinetica, il modello più adatto è stato selezionato basandosi sul valore del coefficiente di determinazione  $R^2$  e, in particolare, sulla differenza tra il valore di  $q_e$  calcolato dal modello e quello sperimentale. Tuttavia, basarsi solamente su piccole variazioni del valore di  $R^2$  potrebbe non essere sufficiente per distinguere l'interpretazione migliore dei modelli [37].

$C_0$ (g/L)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	Pseudo Prim'ordine			Pseudo Second'ordine		
		$k_1$ (1/min)	$q_{e,calc}$ (mg/g)	$R^2$ (-)	$k_2$ (g/mg.min)	$q_{e,calc}$ (mg/g)	$R^2$ (-)
1,00	32,45	0,0092	27,65	0,9238	0,00056	<b>33,27</b>	<b>0,9557</b>
0,50	54,03	0,0067	<b>72,83</b>	<b>0,9879</b>	0,00032	119,93	0,9874
0,25	76,50	0,0210	<b>86,26</b>	<b>0,9780</b>	0,00011	118,94	0,9675

Tabella 15: stima dei parametri dei modelli e valutazione delle prestazioni per l'hydrochar KOH

Per quanto riguarda i test dell'hydrochar attivato con KOH, entrambi i modelli approssimano bene i dati sperimentali, come si può vedere dalla Tabella 15, la quale presenta valori alti di  $R^2$ . In particolare, tenendo conto l' $R^2$  e la differenza tra il  $q_e$  sperimentale e quello calcolato, il modello dello pseudo prim'ordine sembra essere leggermente più accurato, soprattutto per i dosaggi di 0,5 e 0,25 g/L. Le due costanti cinetiche  $k_1$  e  $k_2$  derivano dai due modelli rispettivi.

Nelle tre figure di seguito i grafici mostrano i dati sperimentali come  $q_t$  in funzione del tempo, con l'approssimazione fatta dalle curve del primo e second'ordine:

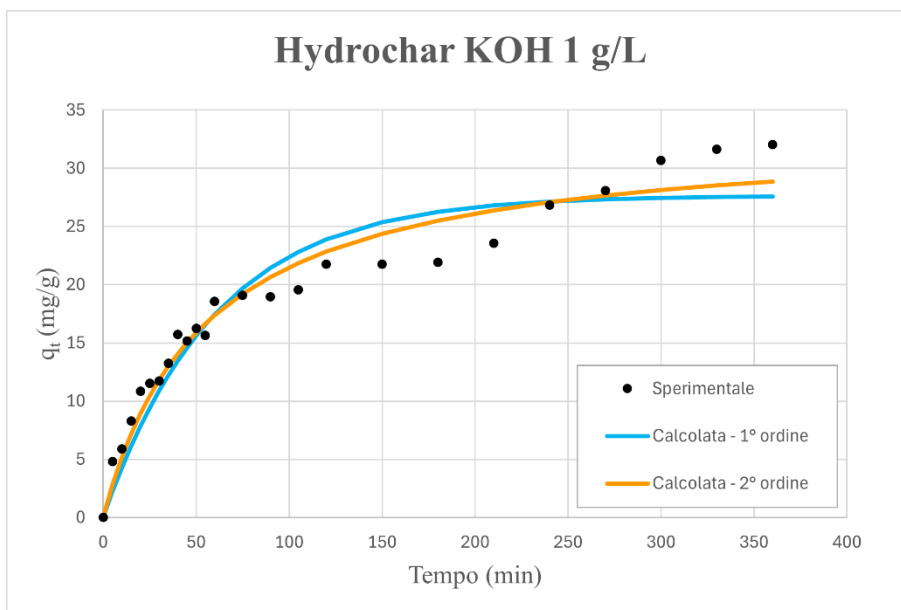


Figura 46: adattamento dei dati sperimentali usando i modelli di pseudo 1° e 2° ordine per 1 g/L di hydrochar KOH

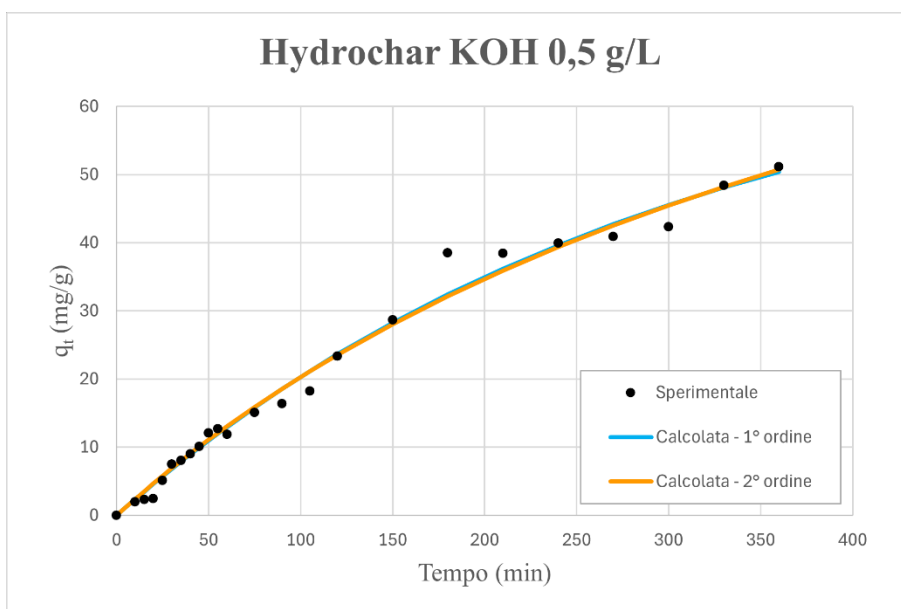


Figura 47: adattamento dei dati sperimentali usando i modelli di pseudo 1° e 2° ordine per 0,5 g/L di hydrochar KOH

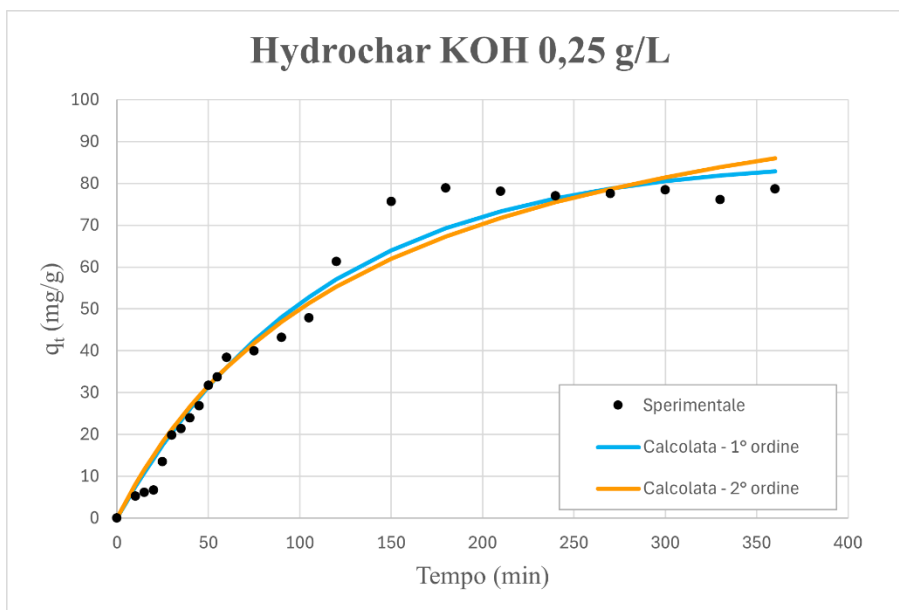


Figura 48: adattamento dei dati sperimentali usando i modelli di pseudo 1° e 2° ordine per 0,25 g/L di hydrochar KOH

Il grafico con il dosaggio di 0,5 g/L (Figura 47) è quello che approssima meglio l'andamento dei punti sperimentali, mentre in quello con concentrazione più alta sono presenti delle deviazioni da analizzare in seguito, dove potrebbe essere necessario usare un diverso modello che possa approssimare più accuratamente la cinetica.

Per quanto riguarda il biochar CO<sub>2</sub> attivato tramite KOH, la Tabella 16 mostra come il modello di pseudo prim'ordine riesca a adattare meglio i dati sperimentali, cosa che si può vedere dai valori di  $q_e$  e  $R^2$ . Infatti, nel seguente caso i valori di  $q_e$  calcolati tramite il primo modello sono molto simili ai valori trovati sperimentalmente, soprattutto per quanto riguarda il dosaggio di 1 g/L, dove c'è una differenza di nemmeno 5 mg/g. I valori di  $R^2$  sono tutti molto alti, cosa che supporta ciò che si può notare dai valori di  $q_e$ .

$C_0$ (g/L)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	Pseudo Prim'ordine			Pseudo Second'ordine		
		$k_1$ (1/min)	$q_{e,calc}$ (mg/g)	$R^2$ (-)	$k_2$ (g/mg.min)	$q_{e,calc}$ (mg/g)	$R^2$ (-)
1,00	49,28	0,0161	<b>53,45</b>	<b>0,9891</b>	0,00018	70,65	0,9787
0,50	97,12	0,0184	<b>112,42</b>	<b>0,9858</b>	3,43198E-05	163,11	0,9793
0,25	132,20	0,0291	<b>147,96</b>	<b>0,9331</b>	3,20682E-05	203,72	0,9094

Tabella 16: stima dei parametri del modello e valutazione delle prestazioni per il biochar CO<sub>2</sub> attivato con KOH

Le curve che vanno a rappresentare l'adattamento dei dati in base ai due modelli utilizzati sono raffigurate nelle figure di seguito (Figura 49, Figura 50, Figura 51):

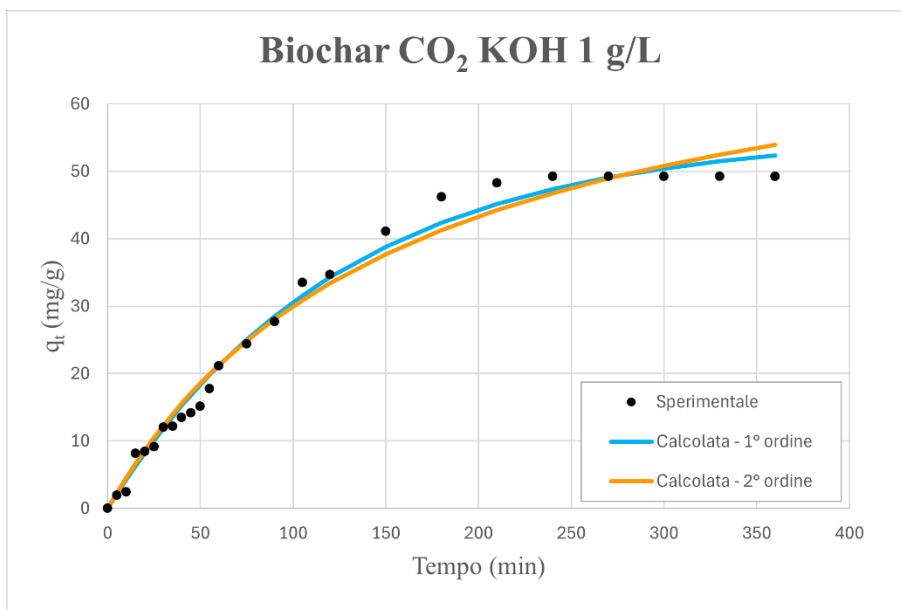


Figura 49: adattamento dei dati sperimentali usando i modelli di pseudo 1° e 2° ordine per 1 g/L di biochar CO<sub>2</sub> KOH

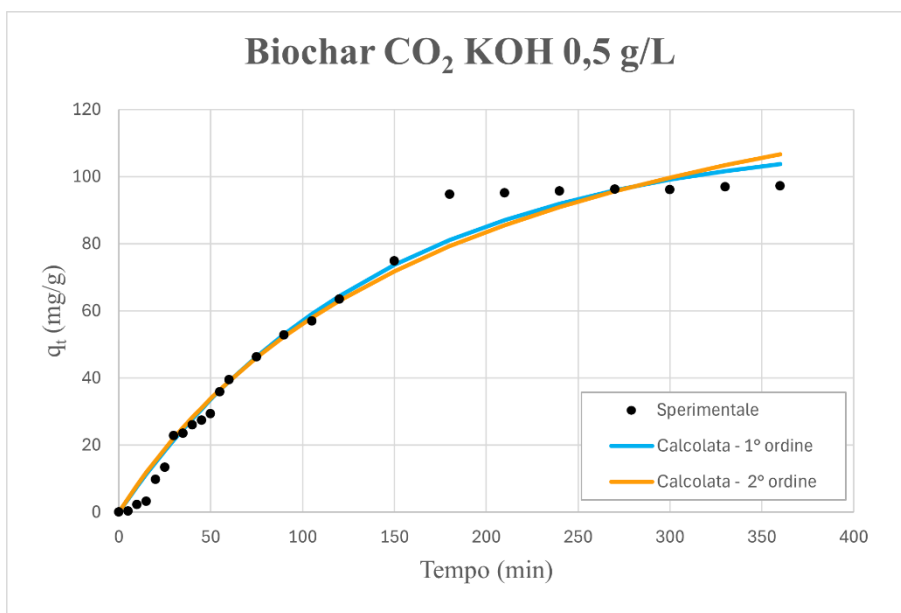


Figura 50: adattamento dei dati sperimentali usando i modelli di pseudo 1° e 2° ordine per 0,5 g/L di biochar CO<sub>2</sub> KOH

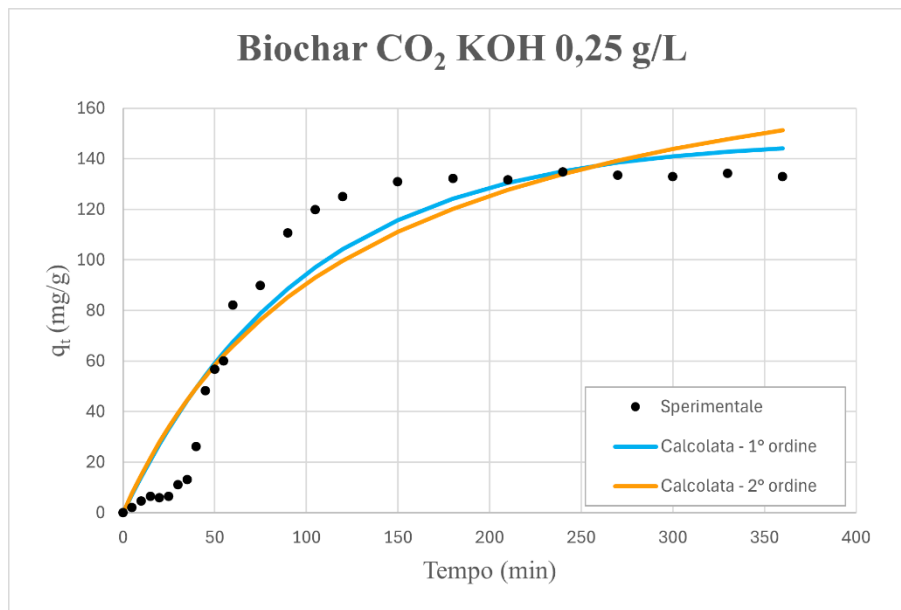


Figura 51: adattamento dei dati sperimentali usando i modelli di pseudo 1° e 2° ordine per 0,25 g/L di biochar CO<sub>2</sub> KOH

Le curve delle concentrazioni da 1 g/L e 0,5 g/L hanno un andamento ottimale, mentre il caso da 0,25 g/L mostra alcune discrepanze, le quali potrebbero essere la causa della deviazione calcolata dai valori di  $q_e$  rispetto al valore sperimentale.

Per il biochar N<sub>2</sub> attivato con KOH, nella Tabella 17 si possono leggere i valori ottenuti, dove si può notare come il modello di pseudo prim'ordine riesca a adattare meglio i dati sperimentali per le prime due concentrazioni, mentre, nell'ultimo caso, sia leggermente meglio il secondo modello.

C <sub>0</sub> (g/L)	q <sub>e,exp</sub> (mg/g)	Pseudo Prim'ordine			Pseudo Second'ordine		
		k <sub>1</sub> (1/min)	q <sub>e,calc</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup> (-)	k <sub>2</sub> (g/mg.min)	q <sub>e,calc</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup> (-)
1,00	50,42	0,0109	<b>101,07</b>	<b>0,9494</b>	4,30874E-05	185,76	0,9470
0,50	104,29	0,0030	<b>131,03</b>	<b>0,9853</b>	2,04329E-05	230,61	0,9852
0,25	214,90	0,0023	125,03	<b>0,9599</b>	7,41205E-06	<b>182,90</b>	0,9479

Tabella 17: stima dei parametri dei modelli e valutazione delle prestazioni per il biochar N<sub>2</sub> attivato con KOH

Le stesse informazioni possono essere osservate nelle seguenti figure (Figura 52, Figura 53, Figura 54):

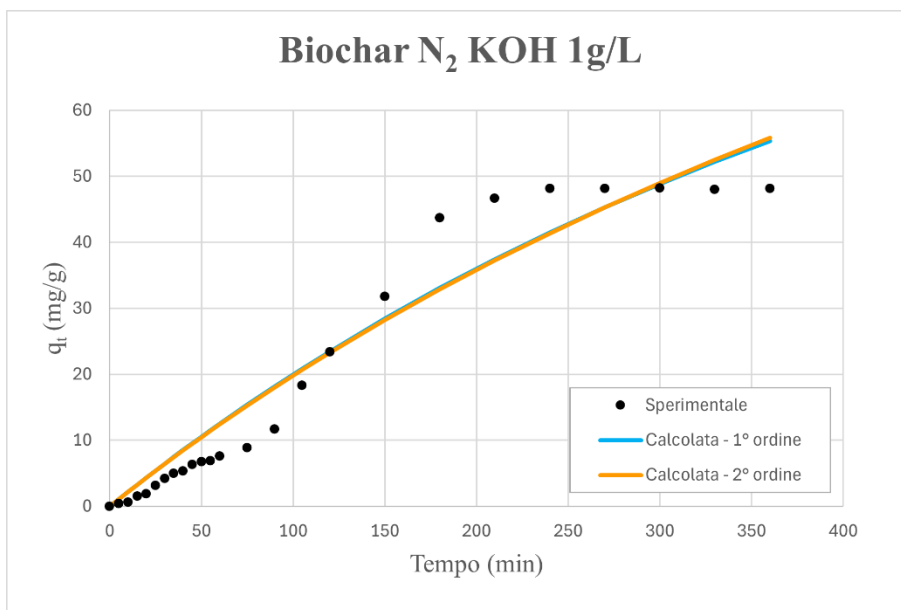


Figura 52: adattamento dei dati sperimentali usando i modelli di pseudo 1° e 2° ordine per 1 g/L di biochar N<sub>2</sub> KOH

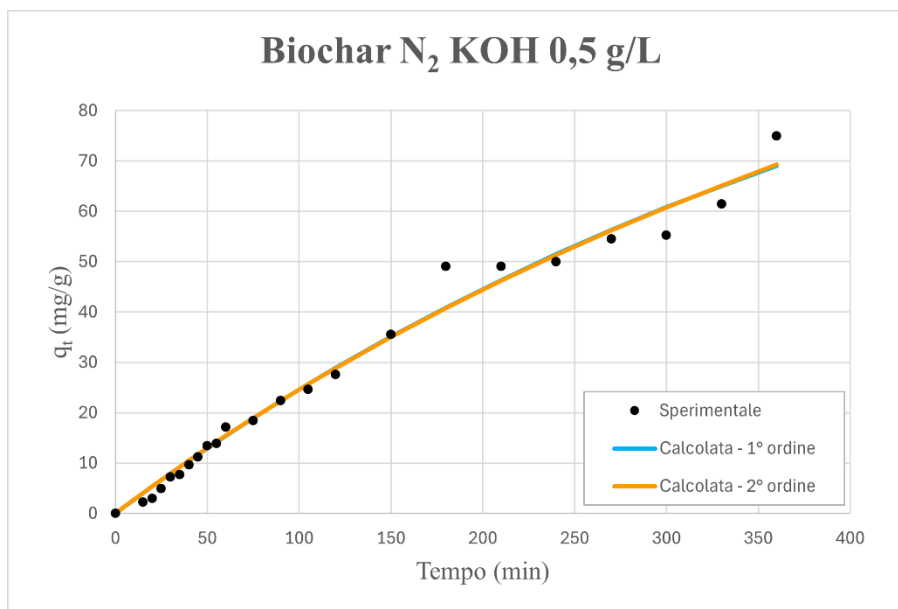


Figura 53: adattamento dei dati sperimentali usando i modelli di pseudo 1° e 2° ordine per 0,5 g/L di biochar N<sub>2</sub> KOH

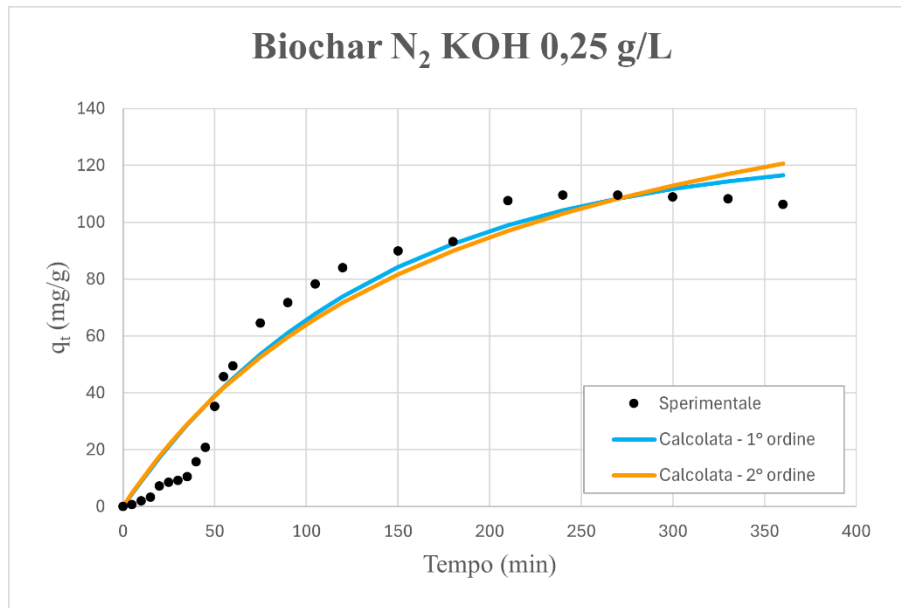


Figura 54: adattamento dei dati sperimentali usando i modelli di pseudo 1° e 2° ordine per 0,25 g/L di biochar N<sub>2</sub> KOH

Infine, nella Tabella 18 vengono mostrati i risultati ottenuti per il carbone attivo:

C <sub>0</sub> (g/L)	q <sub>e,exp</sub> (mg/g)	Pseudo Prim'ordine			Pseudo Second'ordine		
		k <sub>1</sub> (1/min)	q <sub>e,calc</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup> (-)	k <sub>2</sub> (g/mg.min)	q <sub>e,calc</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup> (-)
1,00	50,14	0,0228	<b>57,73</b>	<b>0,9953</b>	0,0002	83,65	0,9916
0,50	103,66	0,0159	<b>111,80</b>	<b>0,9926</b>	9,43631E-05	152,92	0,9890
0,25	198,10	0,0136	<b>224,45</b>	<b>0,9917</b>	3,80363E-05	318,51	0,9866

Tabella 18: stima dei parametri del modello e valutazione delle prestazioni per il carbone attivo

In questo caso, il modello dello pseudo prim'ordine è il migliore per l'adattamento dei dati sperimentali. I valori di R<sup>2</sup> risultano molto alti e anche i valori di q<sub>e</sub> sono abbastanza vicini ai valori originali.

I grafici mostrati nelle figure successive (Figura 55, Figura 56, Figura 57) mostrano un adattamento abbastanza preciso, con alcune oscillazioni per quanto riguarda i dosaggi da 0,5 e 0,25 g/L.

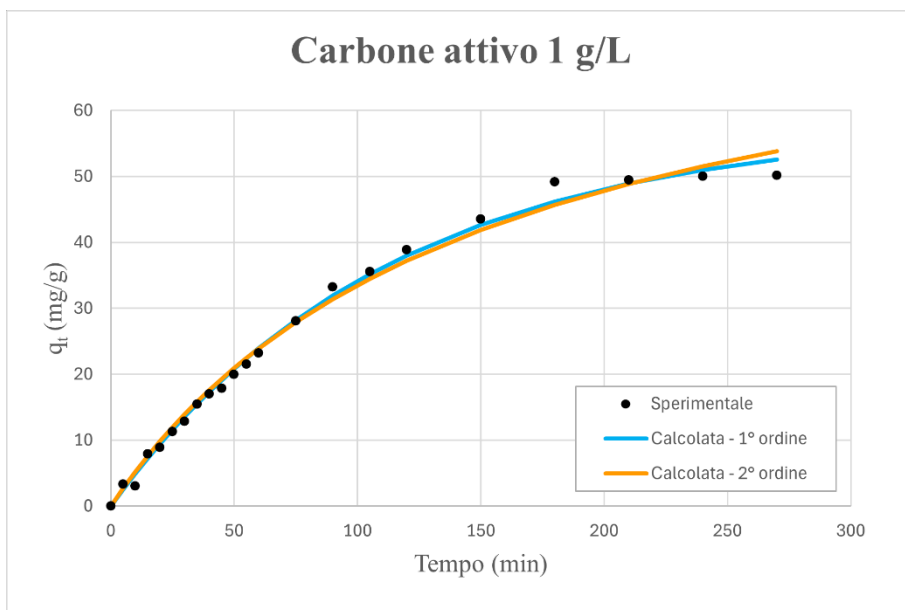


Figura 55: adattamento dei dati sperimentali usando i modelli di pseudo 1° e 2° ordine per 1 g/L di carbone attivo

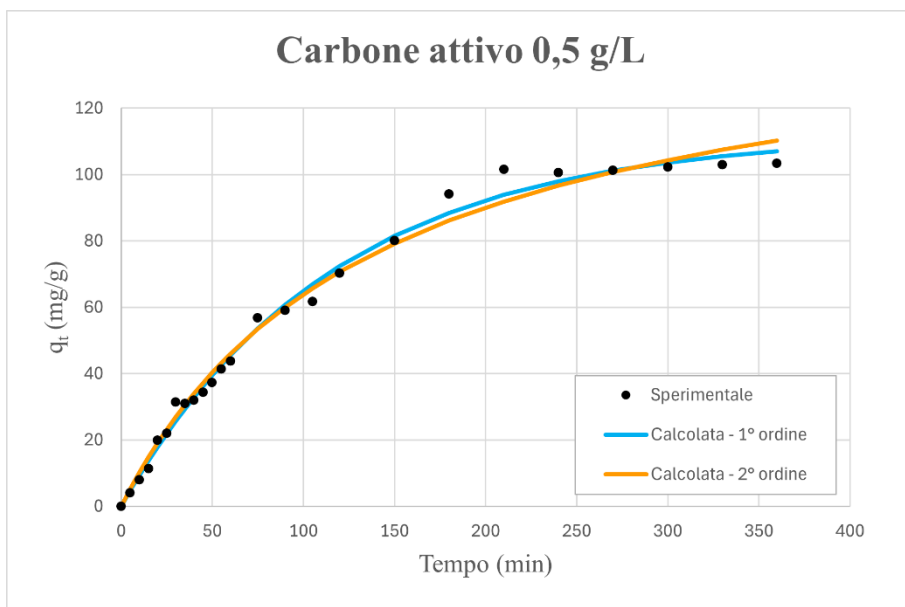


Figura 56: adattamento dei dati sperimentali usando i modelli di pseudo 1° e 2° ordine per 0,5 g/L di carbone attivo



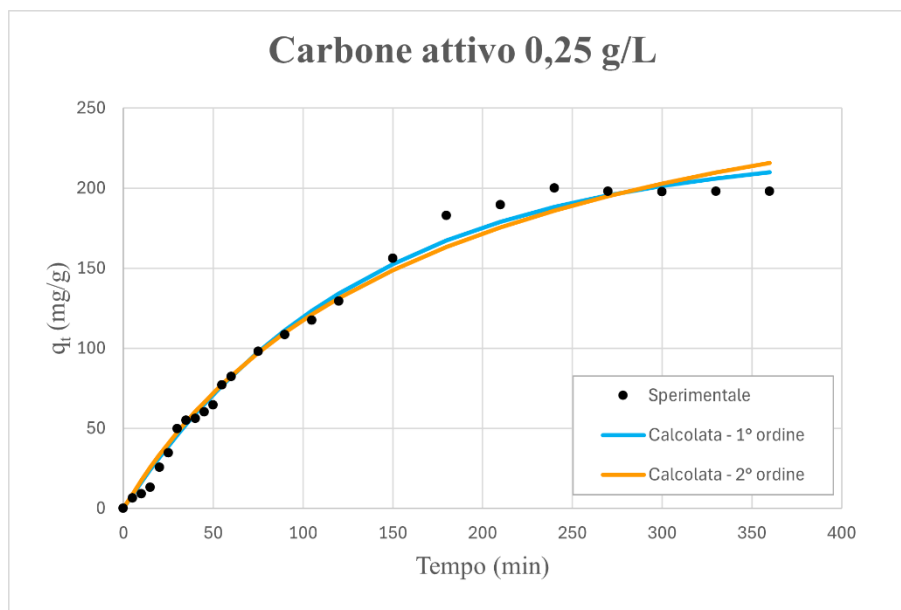


Figura 57: adattamento dei dati sperimentali usando i modelli di pseudo 1° e 2° ordine per 0,25 g/L di carbone attivo

### 4.3.2 Verifica del modello

Dopo aver trovato i modelli non lineari che riescono a adattare meglio i dati ottenuti dall'esperimento di adsorbimento, è stato condotto un ulteriore passaggio, ovvero la verifica del modello per controllare le assunzioni su cui si basava il modellamento. In particolare, i test menzionati nel paragrafo 3.5.2 sono i test di normalità e di casualità. In più, è stato calcolato il valore di  $R^2$  per assicurarsi della bontà del modello.

I valori di  $R^2$  sono stati considerati tutti soddisfacenti, poiché ognuno ha un valore sopra 0,8. Tuttavia,  $R^2$  da solo informazioni sulla qualità dell'adattamento del modello, per esempio quanto bene la regressione non lineare approssima i dati sperimentali, ma non da informazioni se le variabili indipendenti considerate sono davvero la causa della variazione nella variabile dipendente o se il modello è corretto [40].

Il modello si basa sulle ipotesi iniziali di casualità e normalità dei residui, che sono fondamentali per valutarne l'adeguatezza. Il test di casualità viene utilizzato per verificare se i residui presentano una distribuzione puramente casuale, senza alcuno schema riconoscibile. Se dal grafico dei residui rispetto alla variabile indipendente  $q_e$  si osserva una struttura, ciò suggerisce che il modello non riesce a descrivere alcune componenti deterministiche presenti nei dati. Questo implica che il residuo contiene informazioni sistematiche non modellate, rendendo necessaria una revisione del modello, con eventuali estensioni o modifiche per migliorare la sua capacità di adattamento.

Oltre alla verifica della casualità, è altrettanto importante confermare che i residui seguano una distribuzione normale. La normalità dei residui è un presupposto chiave per molte tecniche statistiche e per la validità delle inferenze effettuate dal modello. Affidarsi esclusivamente al

test di casualità non è sufficiente, poiché anche residui casuali potrebbero non seguire una distribuzione normale. Pertanto, i test di normalità sono indispensabili per valutare quanto il modello sia appropriato e per garantire che le ipotesi statistiche sottostanti siano soddisfatte. Solo attraverso una verifica combinata di casualità e normalità dei residui si può ottenere una valutazione completa dell'adeguatezza del modello, guidando eventuali interventi necessari per migliorare la sua capacità descrittiva e predittiva.

Comunque, il modello non viene automaticamente scartato se è presente una piccola deviazione dal comportamento ideale dei residui. Quando si vanno a comparare dei modelli dovrebbe essere scelto quello che si avvicina di più al comportamento reale dei residui [40].

Si dovrebbe porre più attenzione sui punti centrali rispetto a quelli esterni quando si va a fare l'interpretazione dei grafici di probabilità normale [40].

### *Hydrochar KOH 1 g/L*

Nel modellamento dei dati dell'hydrochar, il modello di pseudo-primo ordine (PFO) approssimava meglio i casi di 0,5 e 0,25 g/L, mentre per quello da 1 g/L si è preferito il modello di pseudo-secondo ordine (PSO). Nella Figura 58 si possono osservare i grafici di probabilità normale dove, in entrambi i casi, i dati vengono adattati in modo soddisfacente, in particolare nel caso del PFO, come si può notare dal valore di  $R^2$ .

Per quanto riguarda la casualità (Figura 59), si può osservare la presenza di un andamento verso la fine in entrambi i modelli, dove questi sono tra i tipi di grafici che non risultano adeguati [45]. I grafici di casualità, quindi, non garantiscono l'ipotesi di casualità e, in questo caso, potrebbe essere necessario utilizzare un modello diverso o modificare il modello di pseudo prim'ordine.

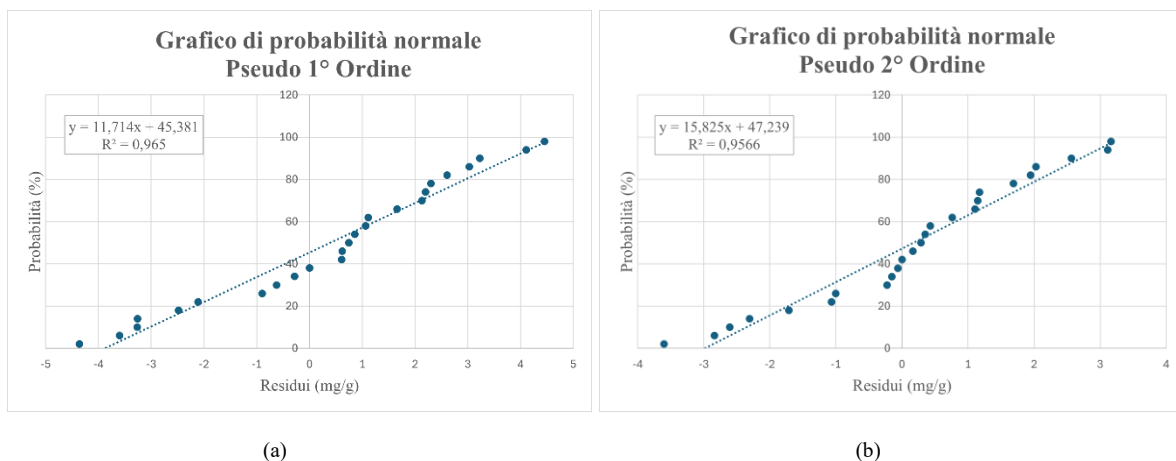
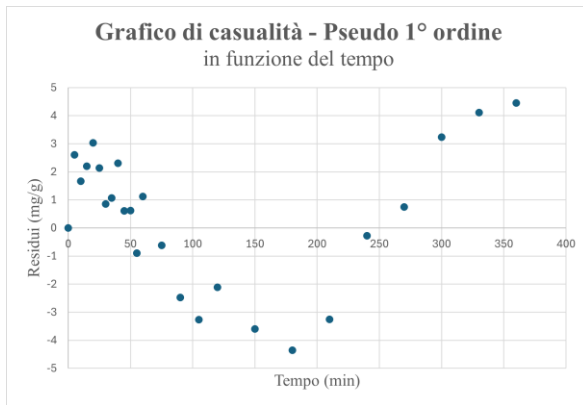
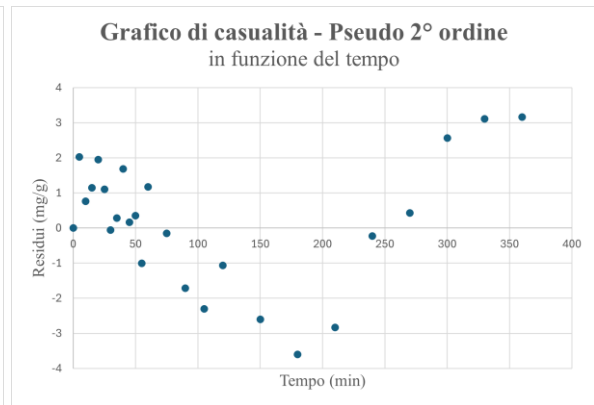


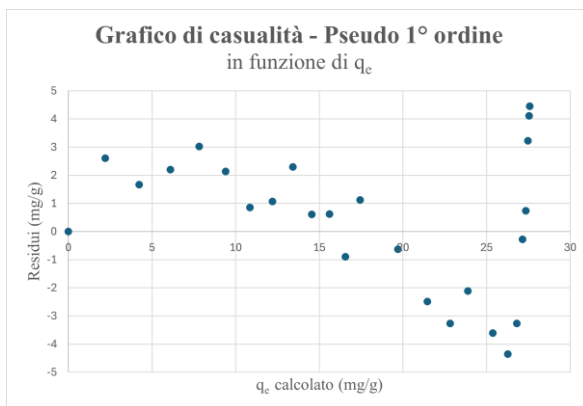
Figura 58: grafici di probabilità normale dei modelli di pseudo (a) 1° ordine e (b) 2° ordine - Hydrochar KOH 1g/L



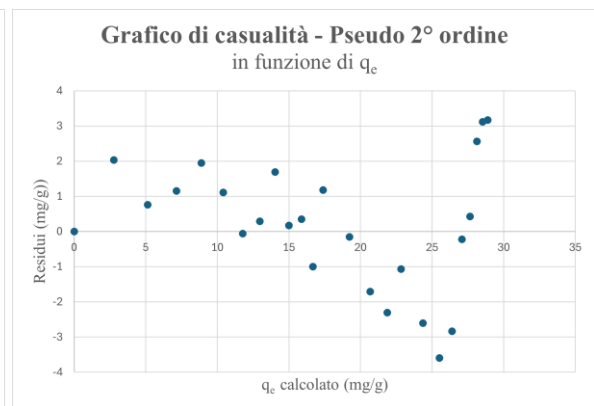
(a)



(b)



(c)

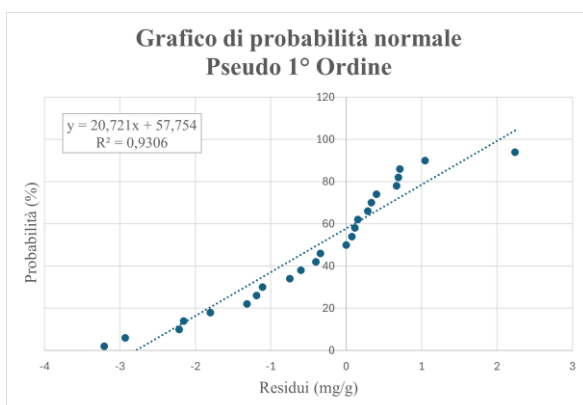


(d)

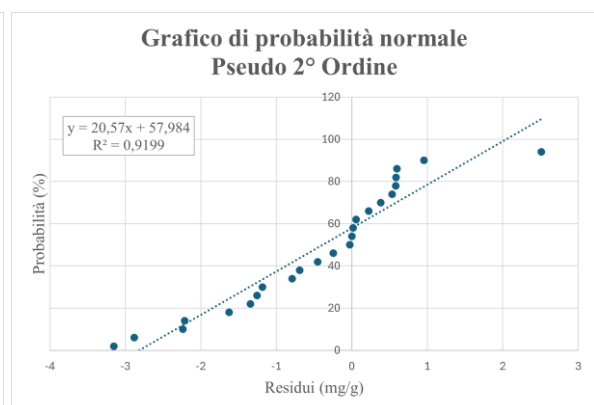
Figura 59: grafici di casualità per i modelli di pseudo (a,c) 1° ordine e (b,d) 2° ordine - Hydrochar KOH 1 g/L

### Hydrochar KOH 0,5 g/L

Anche in questo caso il modello PSO risulta il migliore, come si può vedere dalla Figura 60. Per quanto riguarda la casualità dei grafici (Figura 61), si può notare un andamento per alcuni punti ma, essendo nella zona centrale, le ipotesi sono comunque confermate.

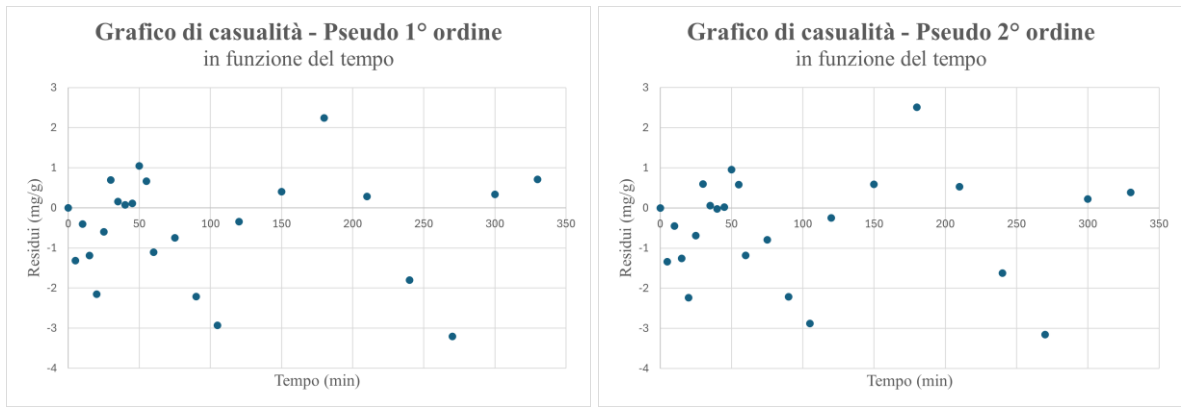


(a)



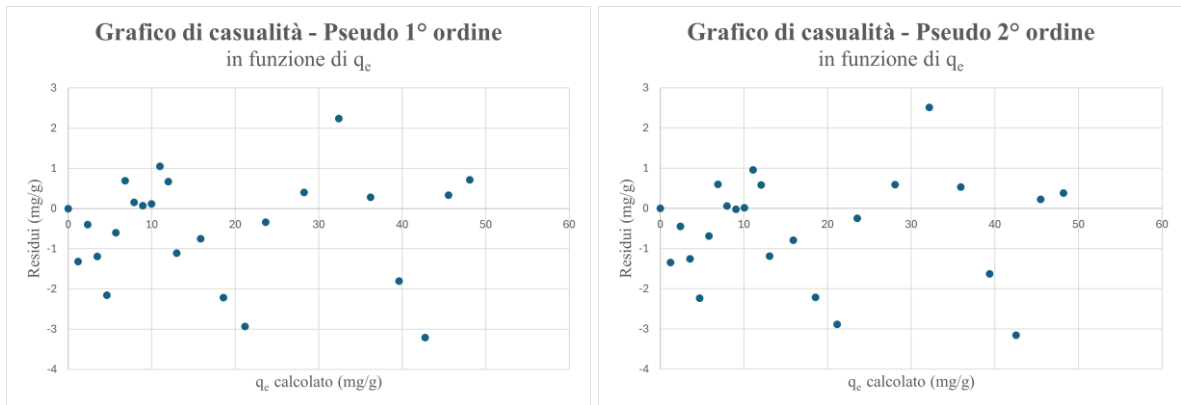
(b)

Figura 60: grafici di probabilità normale dei modelli di pseudo (a) 1° ordine e (b) 2° ordine - Hydrochar KOH 0,5 g/L



(a)

(b)



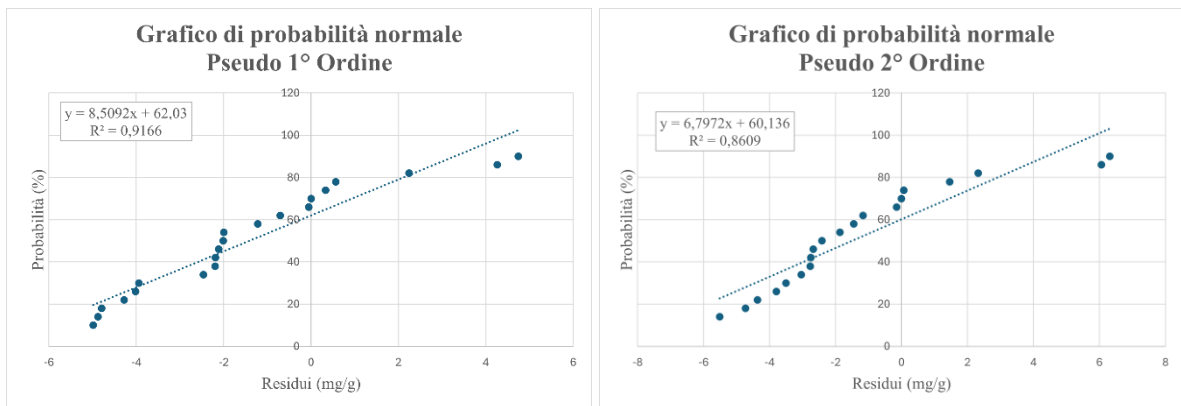
(c)

(d)

Figura 61: grafici di casualità per i modelli di pseudo (a,c) 1° ordine e (b,d) 2° ordine - Hydrochar KOH 0,5 g/L

### Hydrochar KOH 0,25 g/L

Nella Figura 62 si possono notare gli andamenti dei punti. Il modello che riesce a adattarli meglio risulta essere il PSO, con un valore di  $R^2$  più alto rispetto all'altro modello. Per quanto riguarda la casualità (Figura 63), si può notare, nel caso del PSO non si nota un particolare andamento dei punti; perciò, le ipotesi rimangono valide; mentre per il secondo modello, si vede un andamento nei punti finali.



(a)

(b)

Figura 62: grafici di probabilità normale dei modelli di pseudo (a) 1° ordine e (b) 2° ordine - Hydrochar KOH 0,25 g/L

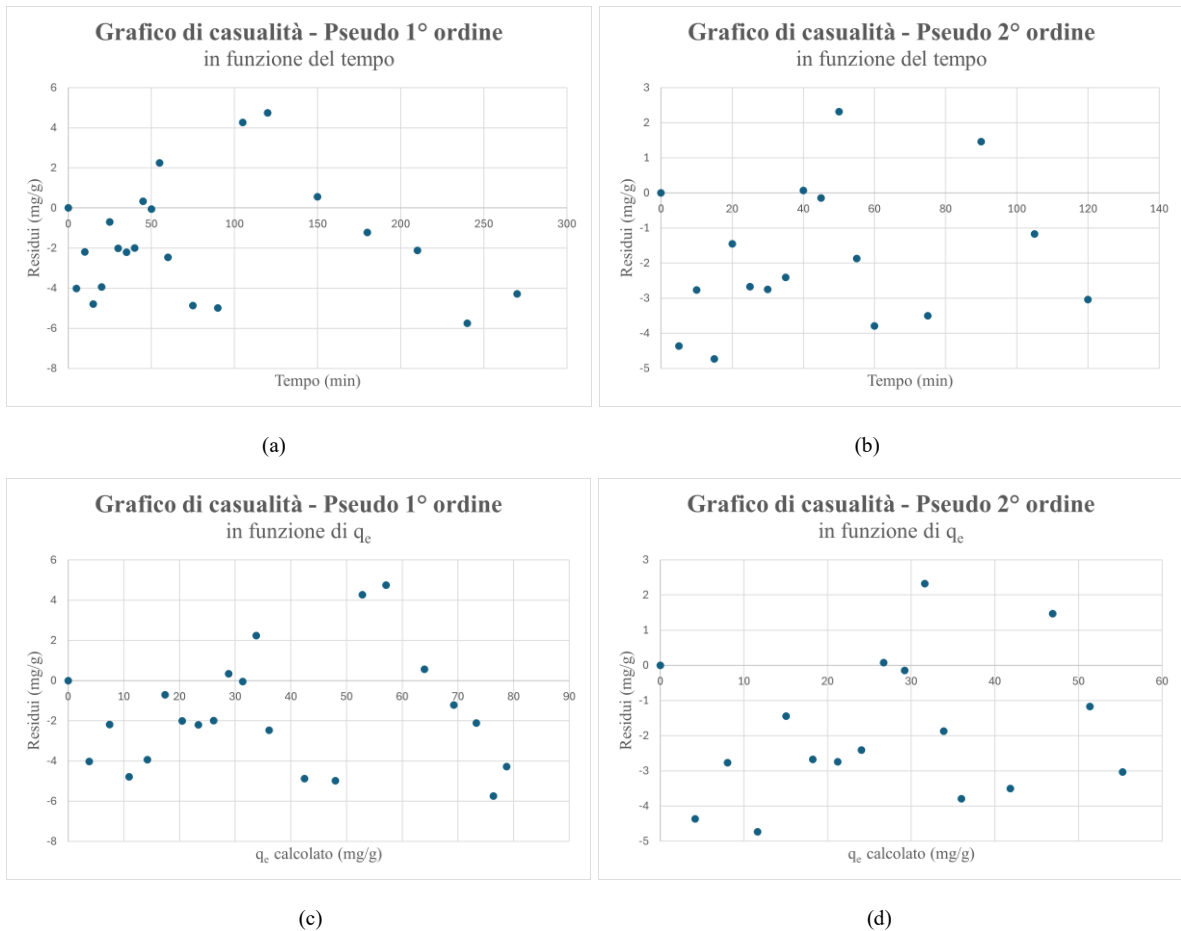


Figura 63: grafici di casualità per i modelli di pseudo (a,c) 1° ordine e (b,d) 2° ordine - Hydrochar KOH 0,25 g/L

### Biochar CO<sub>2</sub> KOH 1 g/L

Nel modellamento il modello migliore è stato il modello di pseudo prim'ordine (PFO), cosa che viene confermata anche dai grafici in Figura 64. Per quanto riguarda la casualità, invece, entrambi i modelli non rispettano le ipotesi, poiché presentano un andamento visibile nei punti esterni finali; quindi, in questo caso, si dovrebbe valutare un modello diverso.

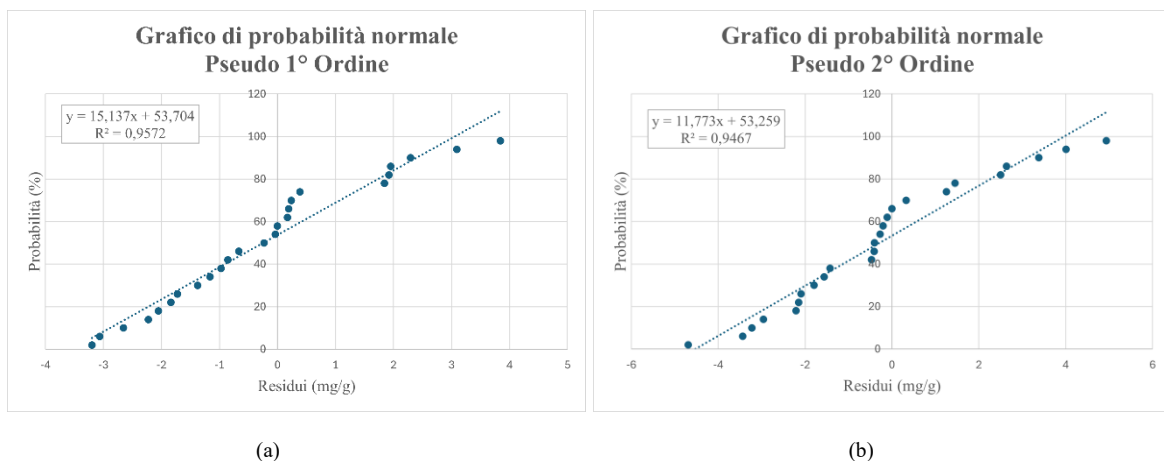
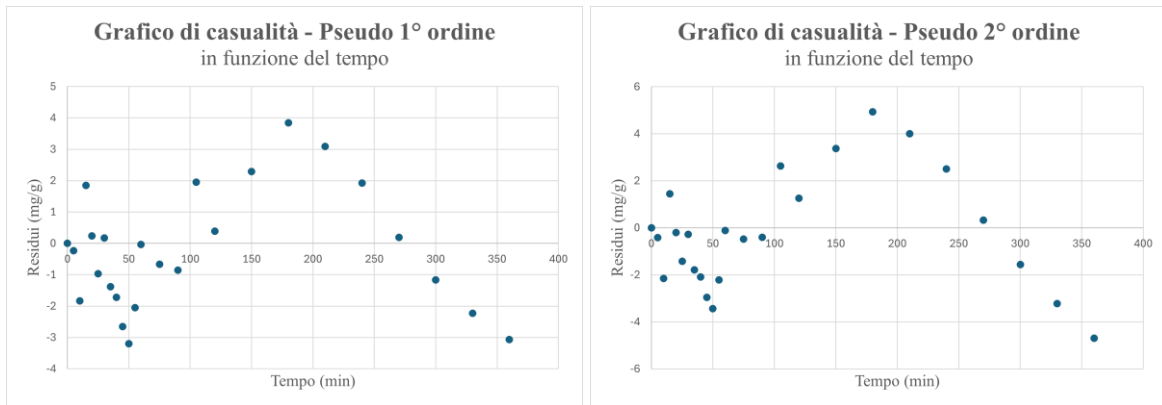
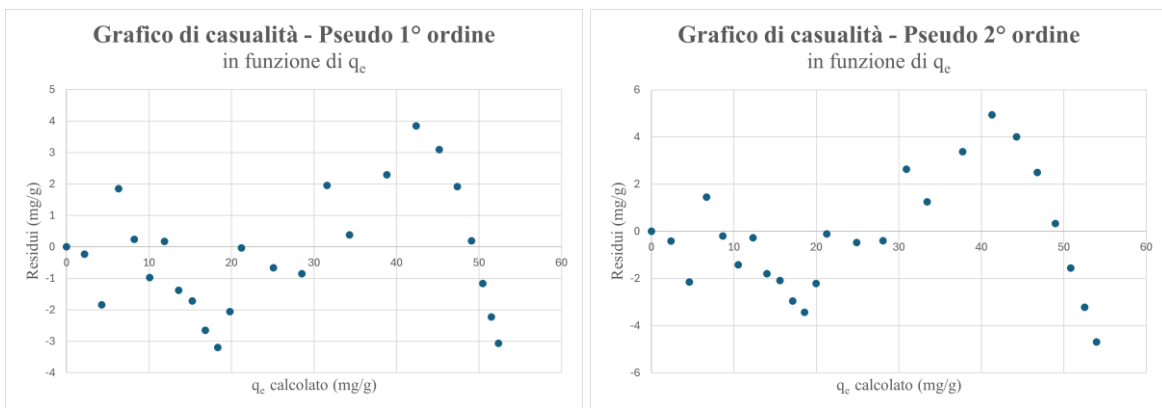


Figura 64: grafici di probabilità normale dei modelli di pseudo (a) 1° ordine e (b) 2° ordine - Biochar CO<sub>2</sub> KOH 1 g/L



(a)

(b)



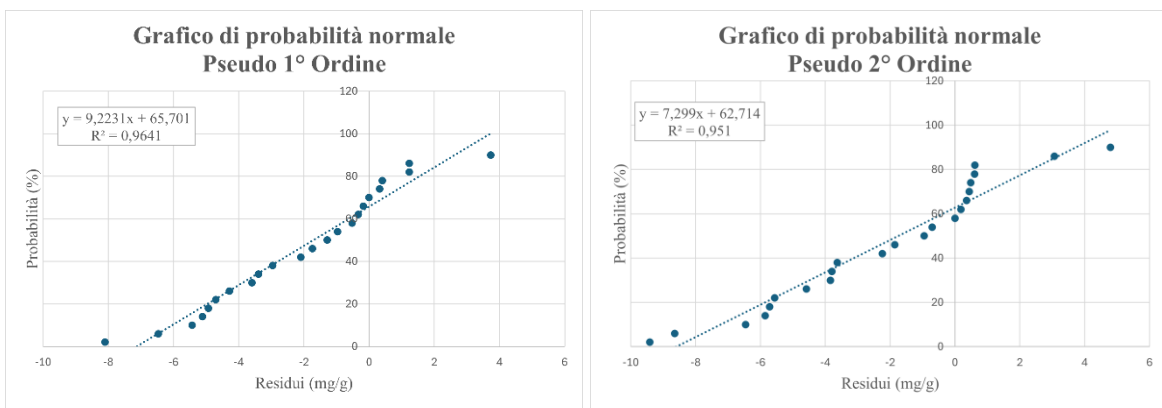
(c)

(d)

Figura 65: grafici di casualità per i modelli di pseudo (a,c) 1° ordine e (b,d) 2° ordine - Biochar CO<sub>2</sub> KOH 1 g/L

### Biochar CO<sub>2</sub> KOH 0,5 g/L

Anche in questo caso, come si può vedere anche dalla Figura 66, il modello PFO riesce a adattare meglio i punti ottenuti, come visto anche dai risultati ottenuti dal confronto tra i valori di  $q_e$  nell'applicazione del modello. Tuttavia, anche qui le ipotesi di casualità non vengono rispettate poiché è presente un chiaro andamento nei punti finali.



(a)

(b)

Figura 66: grafici di probabilità normale dei modelli di pseudo (a) 1° ordine e (b) 2° ordine - Biochar CO<sub>2</sub> KOH 0,5 g/L

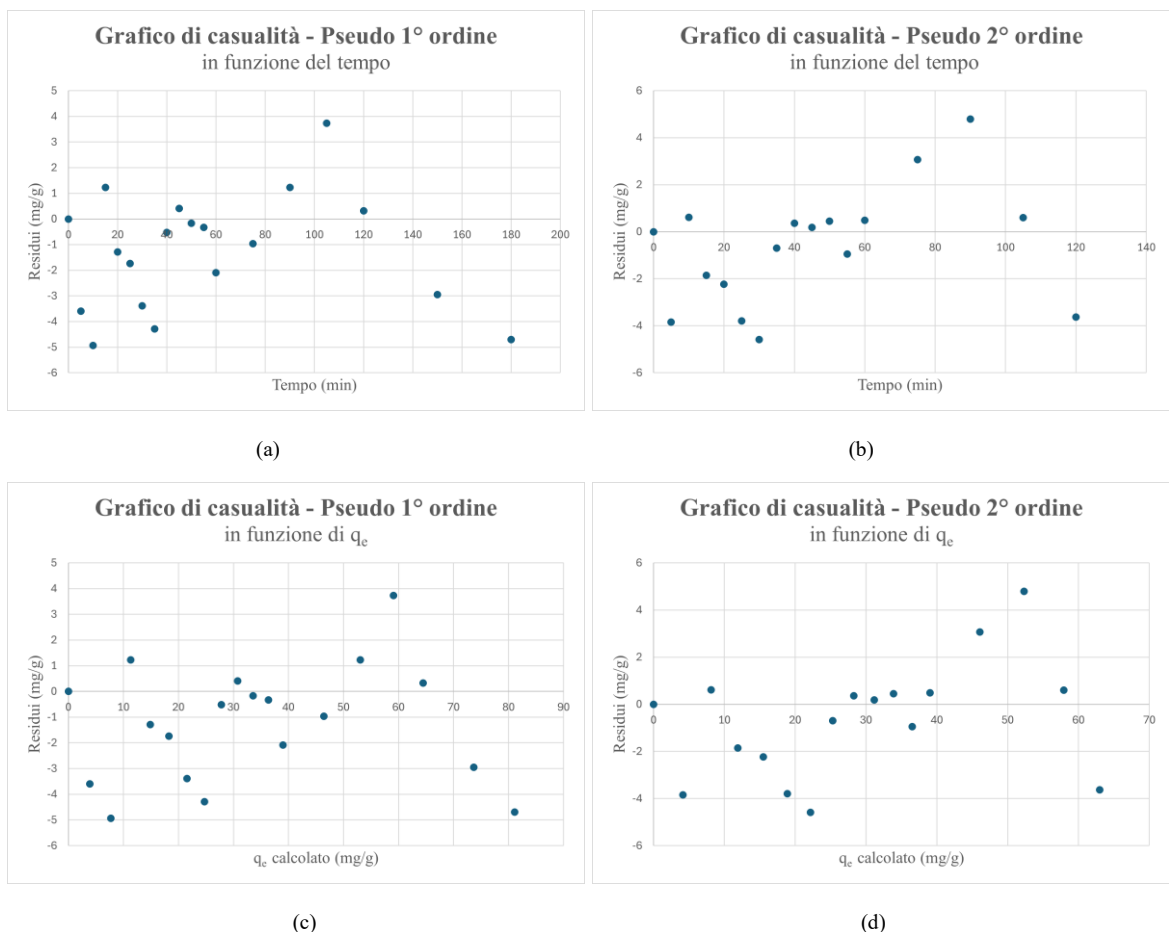


Figura 67: grafici di casualità per i modelli di pseudo (a,c) 1° ordine e (b,d) 2° ordine - Biochar CO<sub>2</sub> KOH 0,5 g/L

**Biochar CO<sub>2</sub> KOH 0,25 g/L**

Qui si può notare come entrambi i modelli riescano a adattare bene i valori dei punti e si ha il miglior adattamento da parte del modello PSO, come si può notare dalla Figura 68, diversamente dai dati ottenuti precedentemente, dove era stato preferito il primo modello. Le ipotesi di casualità, tuttavia, non vengono rispettate da nessuno dei modelli per via del visibile andamento nella parte finale della curva; quindi, si dovrebbe adattare un modello diverso.

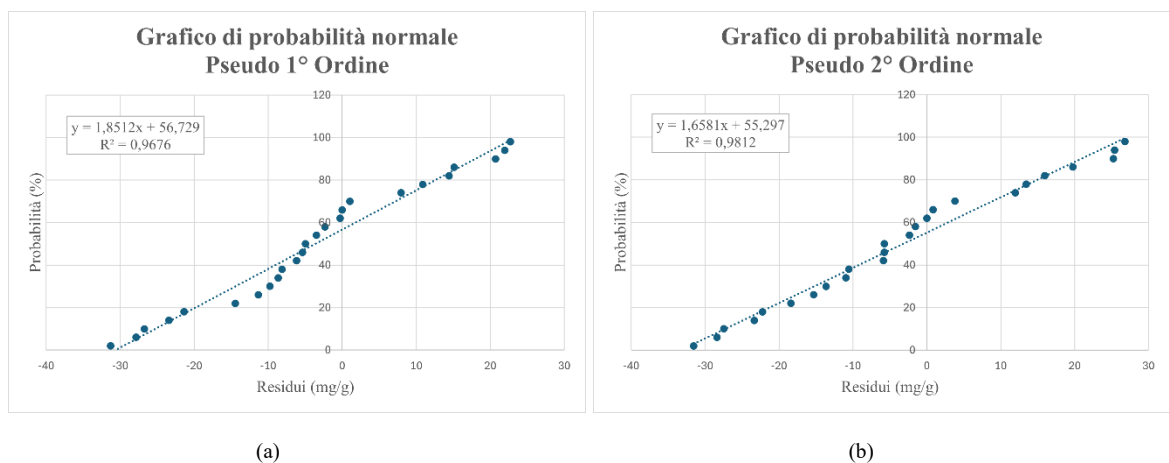
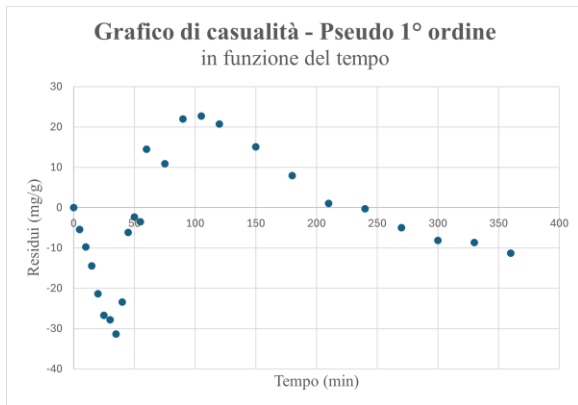
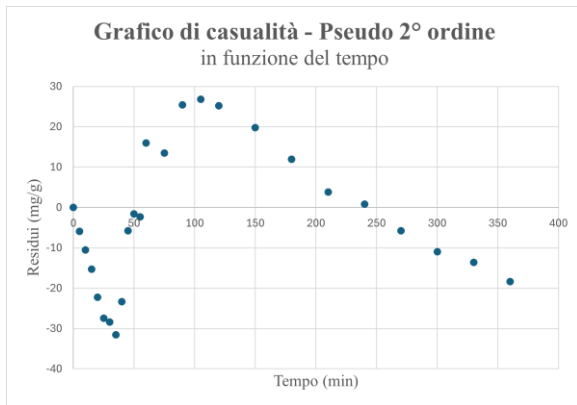


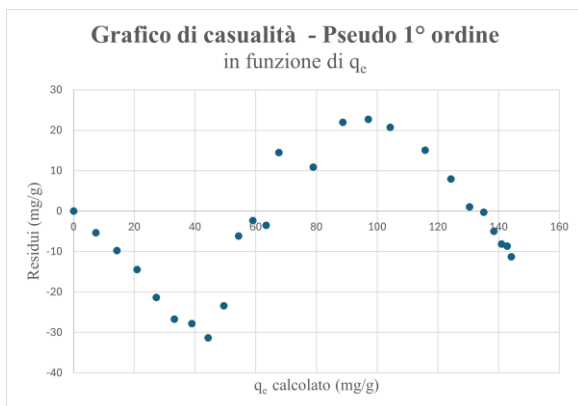
Figura 68: grafici di probabilità normale dei modelli di pseudo (a) 1° ordine e (b) 2° ordine - Biochar CO<sub>2</sub> KOH 0,25 g/L



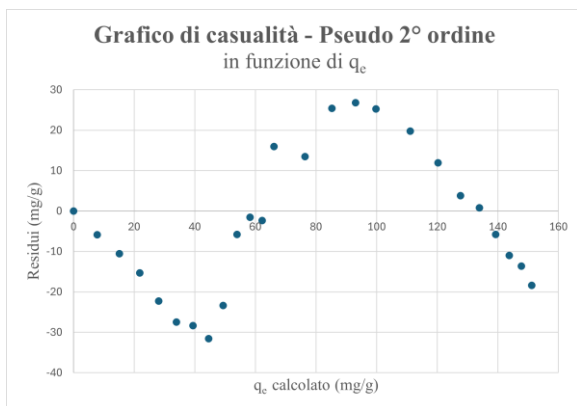
(a)



(b)



(c)

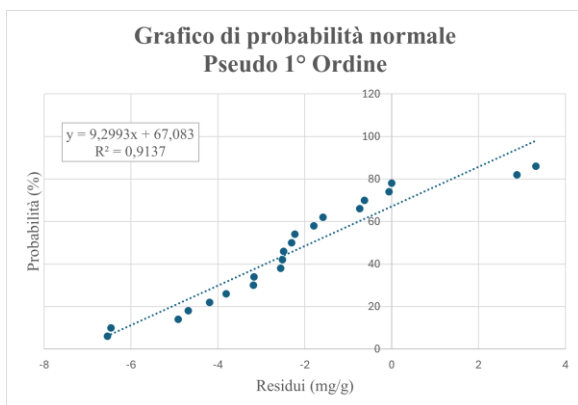


(d)

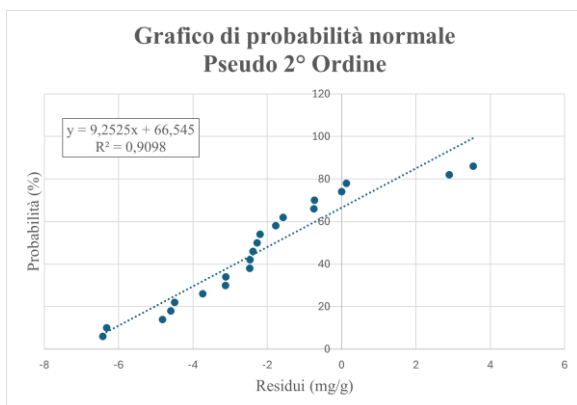
Figura 69: grafici di casualità per i modelli di psuedo (a,c) 1° ordine e (b,d) 2° ordine - Biochar CO<sub>2</sub> KOH 0,25 g/L

### Biochar N<sub>2</sub> KOH 1 g/L

Nel caso del biochar N<sub>2</sub> attivato tramite KOH, il modello che adatta meglio i dati risulta essere il PSO (Figura 70), come si era visto nelle tabelle presentata precedentemente. Le ipotesi di casualità, tuttavia, non vengono soddisfatte.



(a)



(b)

Figura 70: grafici di probabilità normale dei modelli di pseudo (a) 1° ordine e (b) 2° ordine - Biochar N<sub>2</sub> KOH 1 g/L



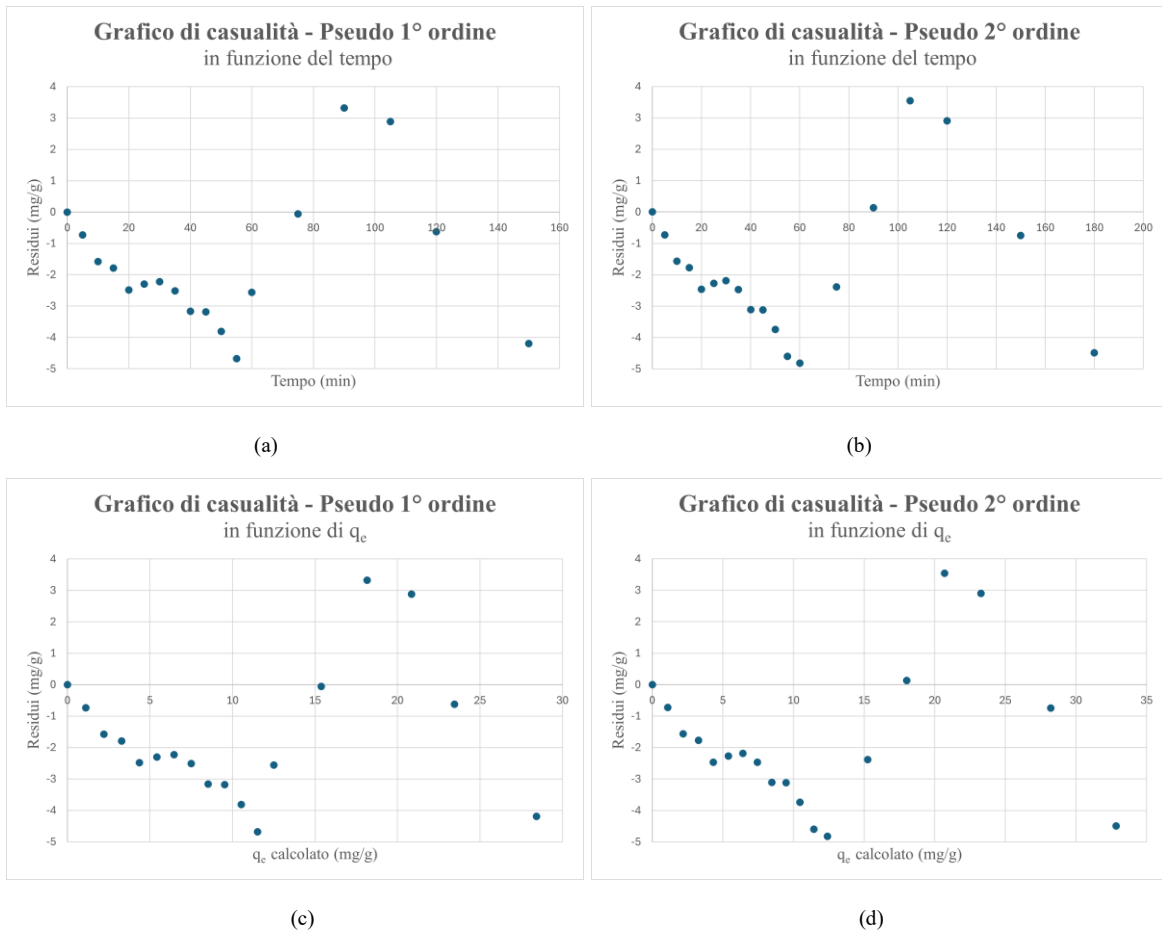


Figura 71: grafici di casualità dei modelli di pseudo (a,c) 1° ordine e (b,d) 2° ordine - Biochar N<sub>2</sub> KOH 1 g/L

### Biochar N<sub>2</sub> KOH 0,5 g/L

Dalla Figura 72 si nota come entrambi i modelli riescano ad adattare abbastanza bene i dati, con un miglior risultato da parte del modello pseudo prim'ordine. Le ipotesi di casualità vengono rispettate poiché non è presente un andamento visibile, andando a confermare la validità del PFO.

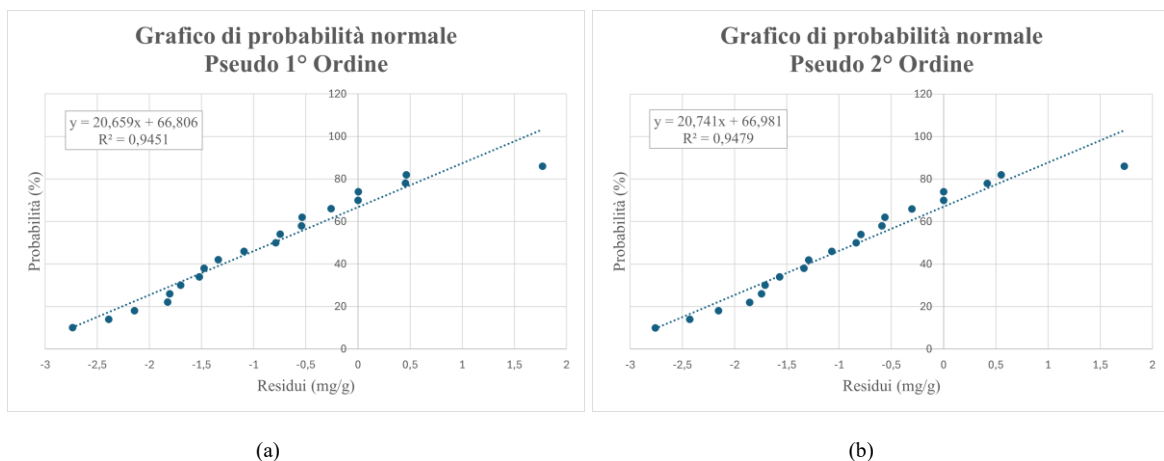


Figura 72: grafici di probabilità normale dei modelli di pseudo (a) 1° ordine e (b) 2° ordine - Biochar N<sub>2</sub> KOH 0,5 g/L

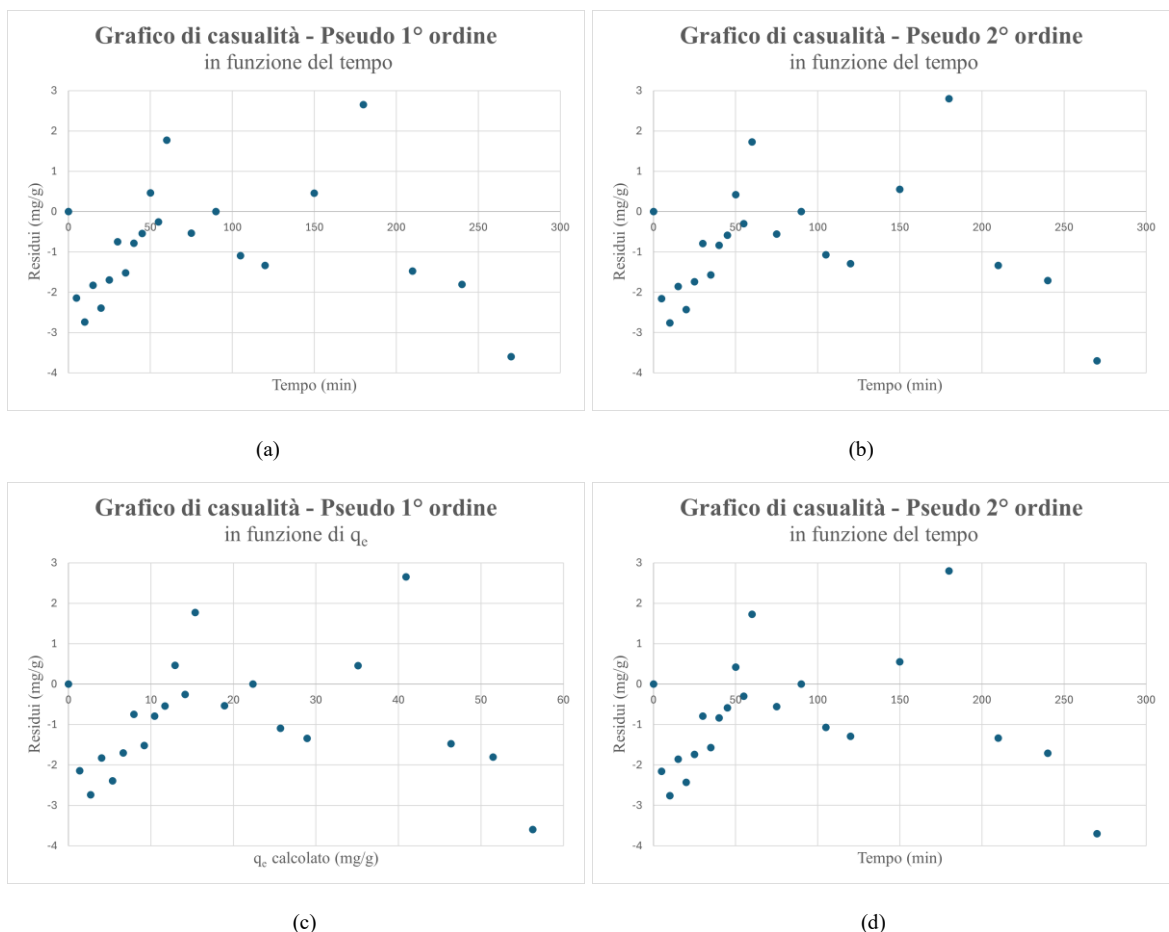


Figura 73: grafici di casualità dei modelli di pseudo (a,c) 1° ordine e (b,d) 2° ordine - Biochar  $N_2$  KOH 0,5 g/L

### Biochar $N_2$ KOH 0,25 g/L

In questo caso, entrambi i modelli adattano molto bene i dati, soprattutto il PFO (Figura 74), il quale mostra un valore di  $R^2$  più alto. Tuttavia, entrambi i modelli non rispettano le ipotesi di casualità del modello, come si può vedere dalla Figura 75; perciò è necessario utilizzare un modello diverso.

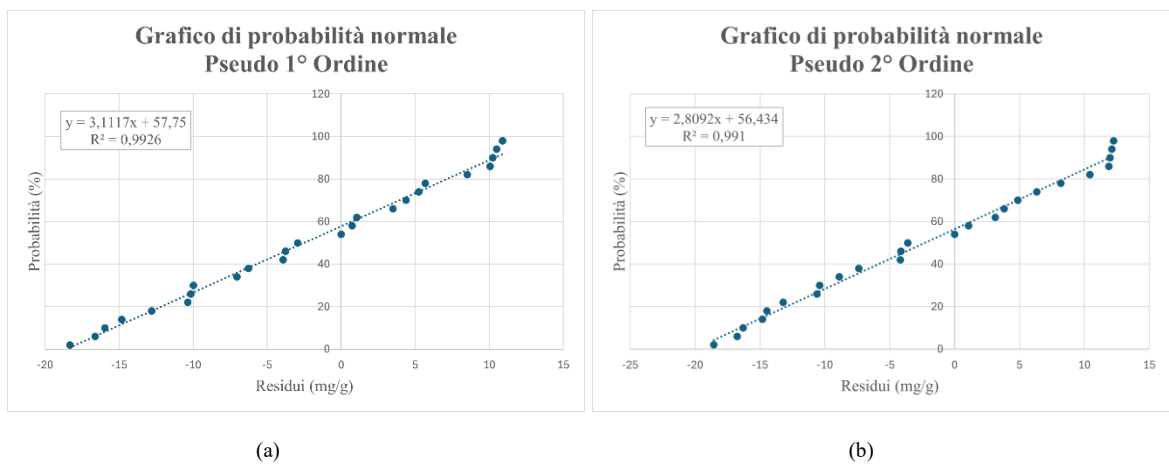


Figura 74: grafici di probabilità normale dei modelli di pseudo (a) 1° ordine e (b) 2° ordine - Biochar  $N_2$  KOH 0,25 g/L

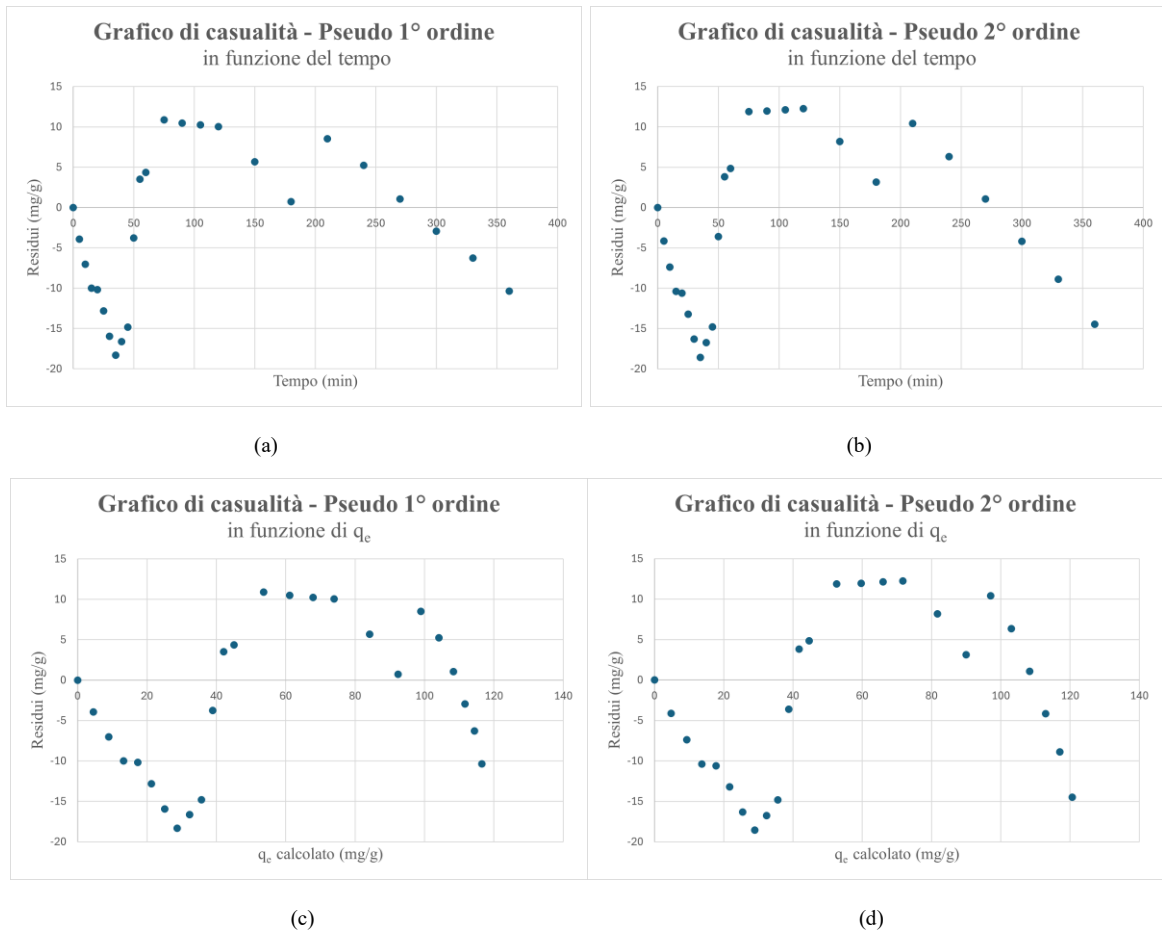


Figura 75: grafici di casualità dei modelli di pseudo (a,c) 1° ordine e (b,d) 2° ordine - Biochar  $N_2$  KOH 0,25 g/L

### Carbone attivo 1 g/L

Nella Figura 76, i grafici mostrano un valore di  $R^2$  maggiore per il modello PFO, in maniera concorde alle analisi fatte nel capitolo precedente dove si notava come il PFO risultava essere un modello migliore per il carbone attivo; anche dal punto di vista visivo, il PFO ha un andamento migliore rispetto al secondo modello. Tuttavia, entrambi i modelli presentano un leggero andamento finale (Figura 77), cosa che non fa valere le ipotesi di casualità.

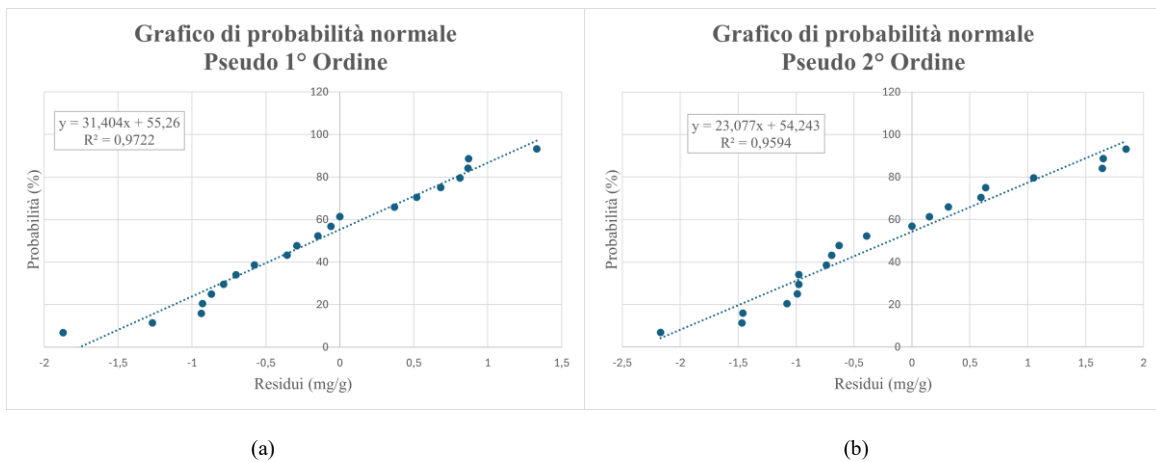


Figura 76: grafici di probabilità normale dei modelli di pseudo (a) 1° ordine e (b) 2° ordine - Carbone attivo 1 g/L

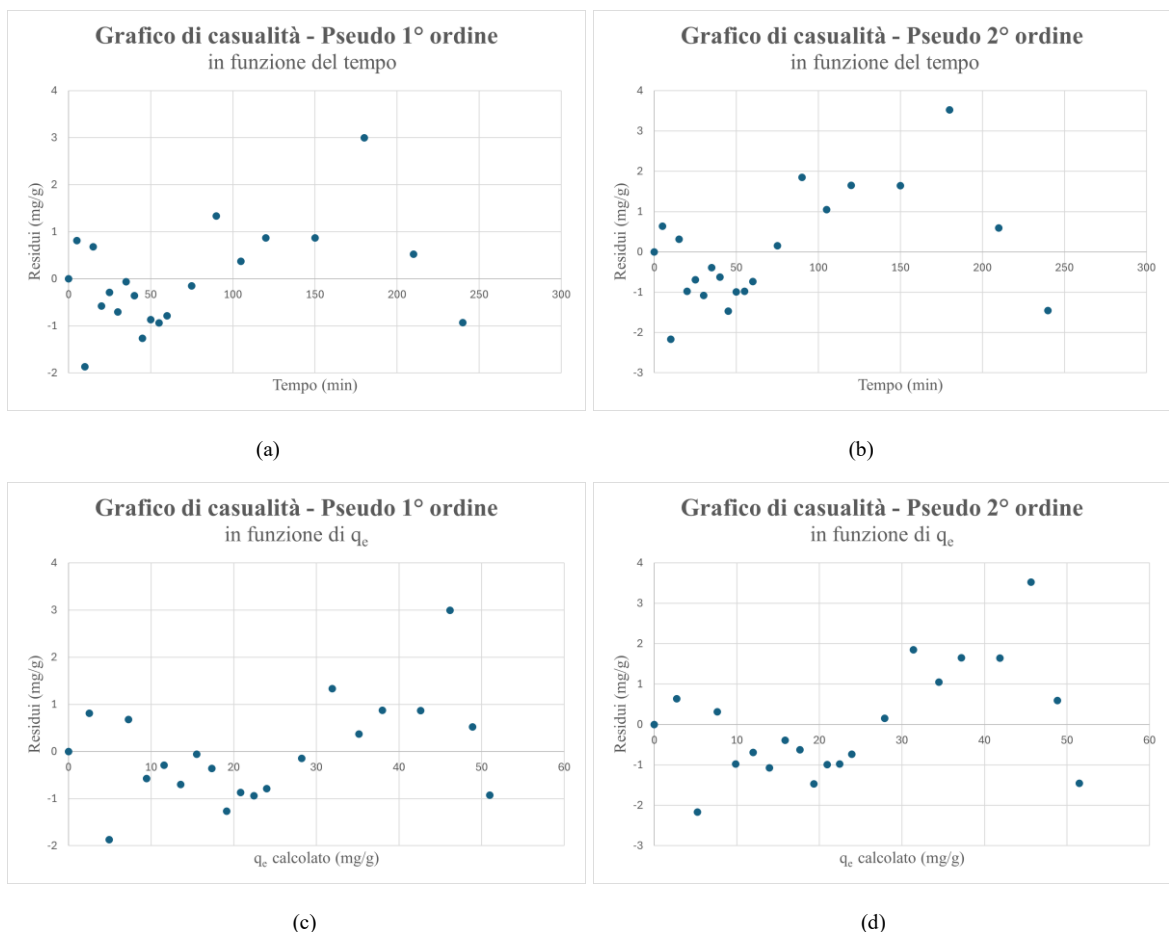


Figura 77: grafici di casualità dei modelli di pseudo (a,c) 1° ordine e (b,d) 2° ordine - Carbone attivo 1 g/L

*Carbone attivo 0,5 g/L*

In questo caso, si può notare dai grafici in Figura 78 come il modello che adatta meglio i dati risulta essere il secondo, ovvero il PSO, il quale presenta un valore di  $R^2$  migliore. Questa cosa viene confermata dai grafici di casualità che, nel caso del PSO, non presentano un andamento evidente, andando quindi a confermare la validità del modello; invece, per quanto riguarda il primo modello, si può notare un andamento nei punti esterni finali.

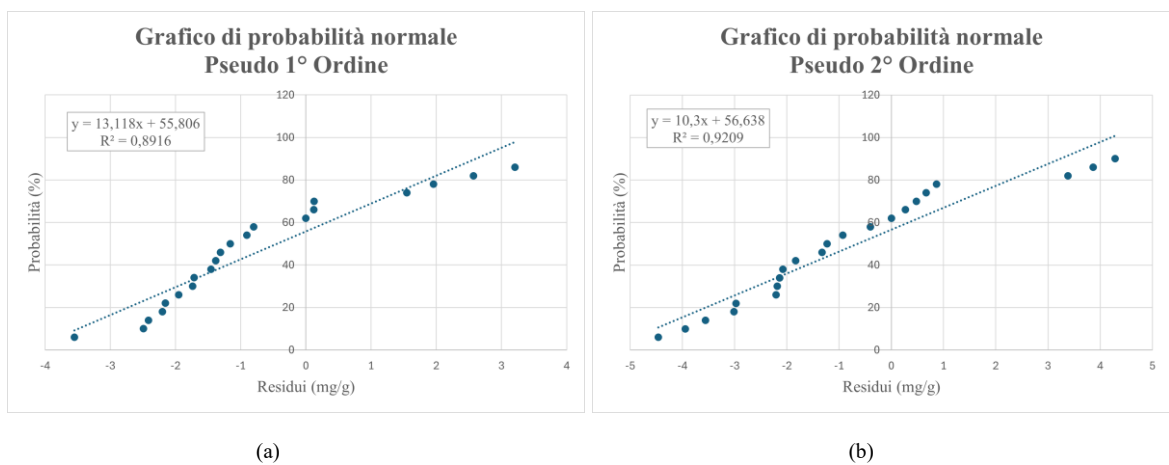


Figura 78: grafici di probabilità normale dei modelli di pseudo (a) 1° ordine e (b) 2° ordine - Carbone attivo 0,5 g/L

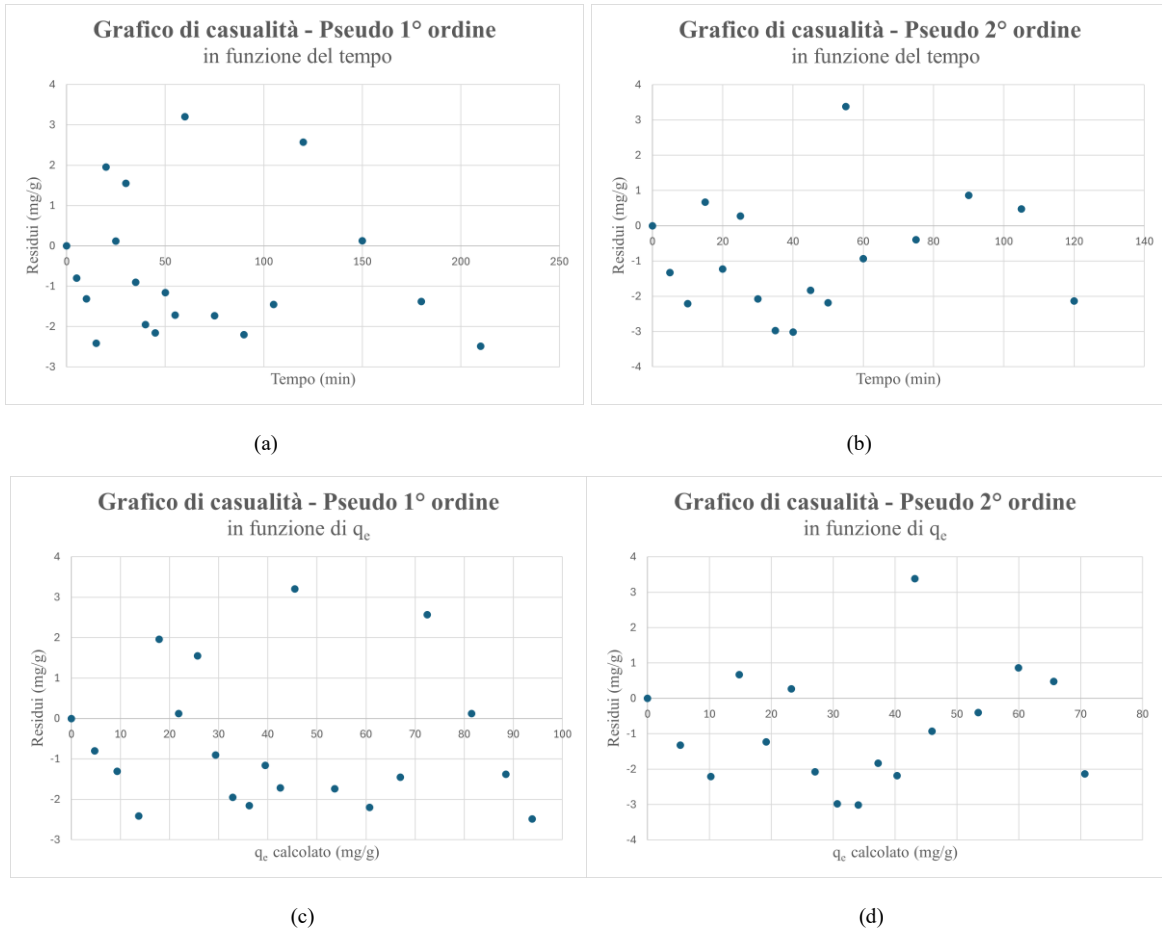


Figura 79: grafici di casualità dei modelli di pseudo (a,c) 1° ordine e (b,d) 2° ordine - Carbone attivo 0,5 g/L

### Carbone attivo 0,25 g/L

Dalla Figura 80 si osserva un buon adattamento dei dati da parte di entrambi i modelli, in particolare risulta migliore il modello PFO, il quale mostra un valore di  $R^2$  più alto e anche un andamento visivo migliore. Per quanto riguarda la casualità, le ipotesi vengono rispettate poiché non è presente nessun andamento dei punti, cosa che va a confermare la validità del PFO.

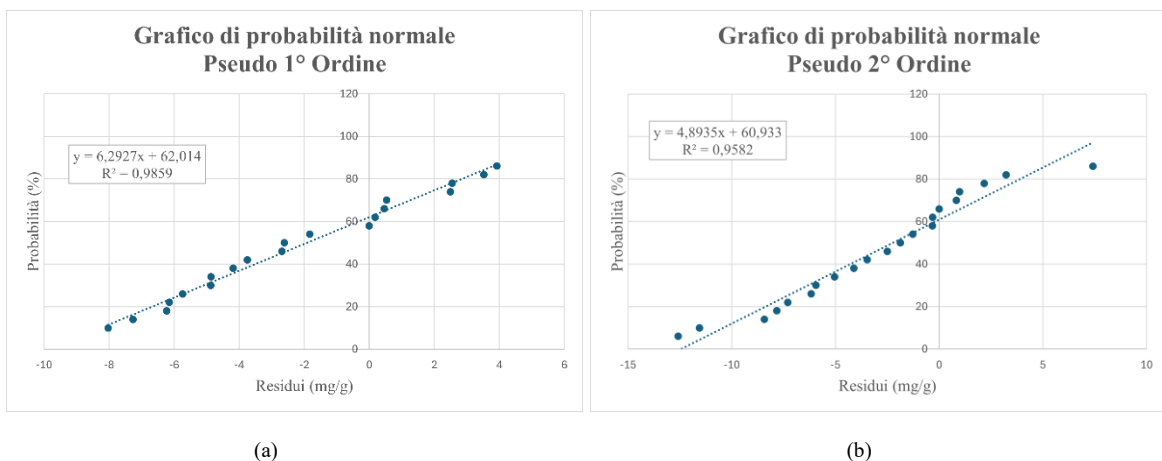


Figura 80: grafici di probabilità normale dei modelli di pseudo (a) 1° ordine e (b) 2° ordine - Carbone attivo 0,25 g/L

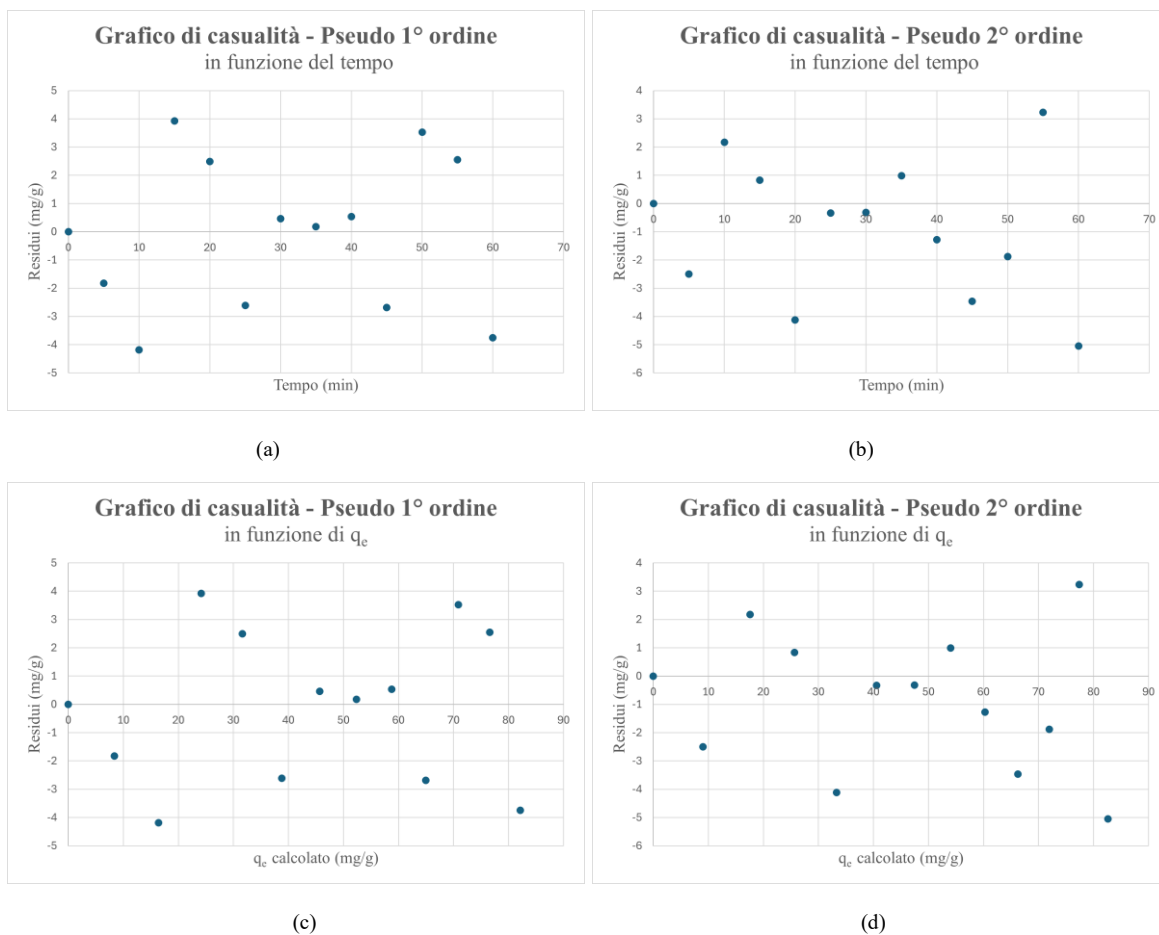
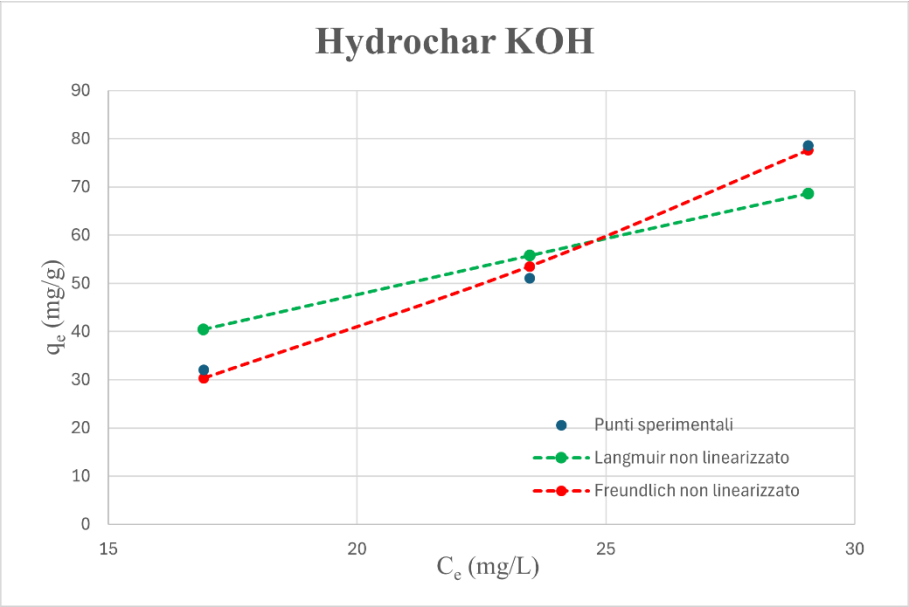


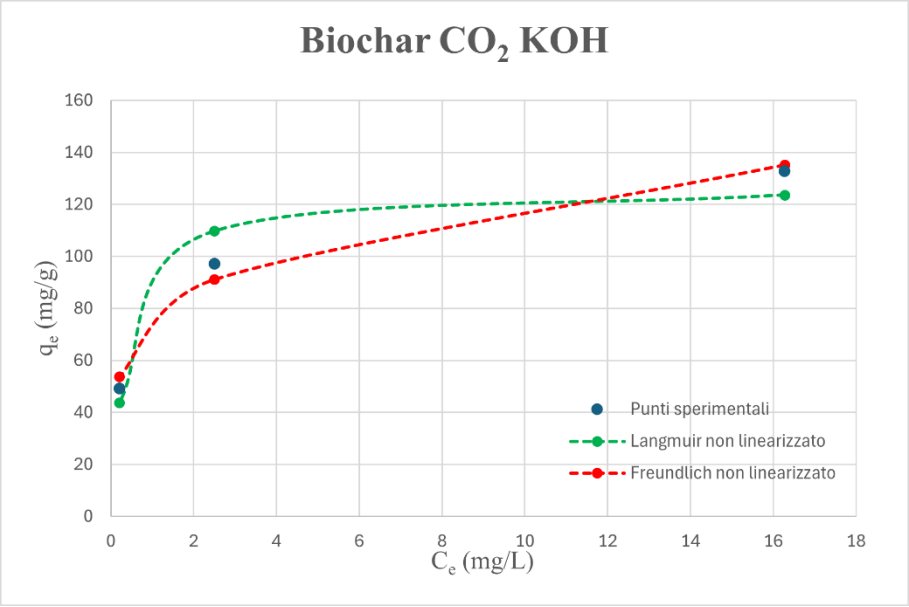
Figura 81: grafici di casualità dei modelli di pseudo (a,c) 1° ordine e (b,d) 2° ordine - Carbone attivo 0,25 g/L

### 4.3.4 Termodinamica

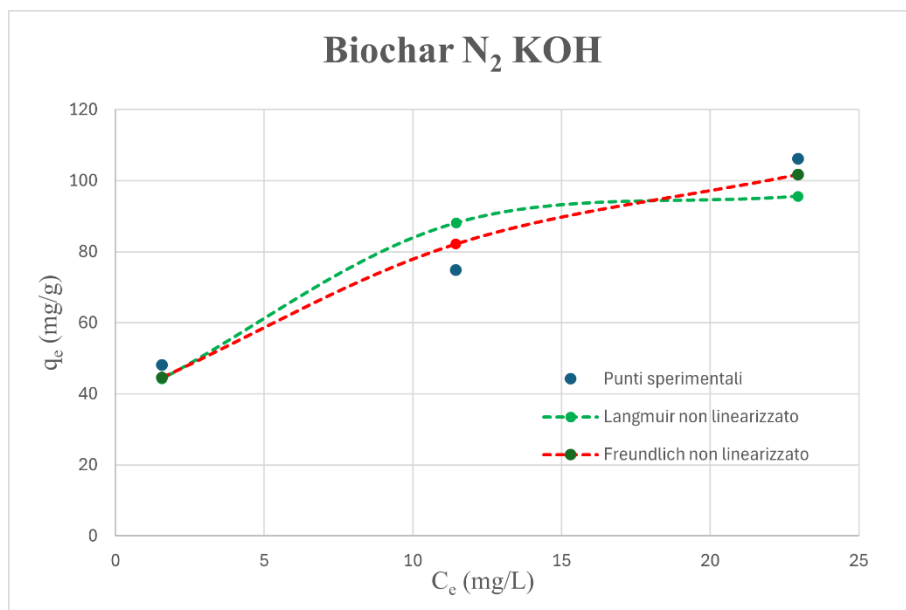
L'analisi termodinamica ha l'obiettivo di individuare l'isoterma di adsorbimento che meglio rappresenta l'andamento dei punti sperimentali relativi alla capacità di adsorbimento all'equilibrio ( $q_e$ ). È stato eseguito un confronto tra le isoterme non linearizzate di Langmuir e di Freundlich, dove la selezione del modello più adeguato è stata basata sul valore del coefficiente di determinazione  $R^2$ . I risultati dell'analisi dei dati sono riportati di seguito (Figura 82).



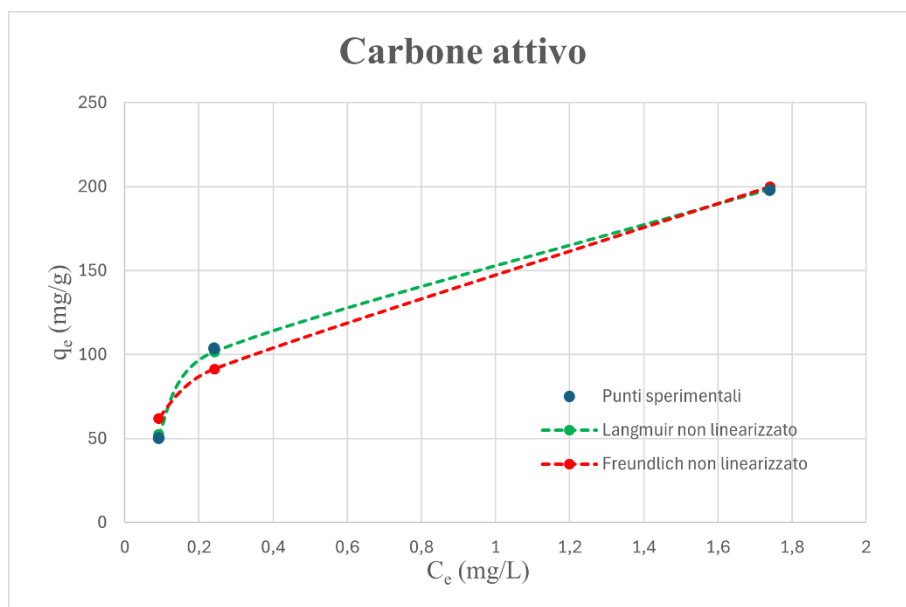
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 82: andamento dei dati sperimentali tramite le isoterme di Langmuir e Freundlich per (a) Hydrochar KOH, (b) Biochar CO<sub>2</sub> KOH, (c) Biochar N<sub>2</sub> KOH e (d) Carbone attivo

I risultati mostrati nei grafici in Figura 82 possono essere analizzati anche nella Tabella 19. L'isoterma non linearizzata di Freundlich è il modello termodinamico più accurato nel caso dell'hydrochar KOH, del biochar CO<sub>2</sub> KOH e del biochar N<sub>2</sub> KOH. Per quanto riguarda il carbone attivo, l'isoterma di Langmuir presenta un valore di R<sup>2</sup> più vicino ad 1.



Materiale	Isoterma di Langmuir			Isoterma di Freundlich		
	$k_L$ (L/mg)	$q_{max}$ (mg/g)	$R^2$ (-)	$k_F$ (mg/g)(L/mg) <sup>1/n</sup>	n(-)	$R^2$ (-)
Hydrochar KOH	0,0011	2185,90	0,9766	0,2247	0,58	<b>0,9912</b>
Biochar CO <sub>2</sub> KOH	2,6195	126,54	0,9260	75,1571	4,75	<b>0,9828</b>
Biochar N <sub>2</sub> KOH	0,4723	104,51	0,8241	38,9762	3,27	<b>0,9502</b>
Carbone attivo	3,1907	234,17	<b>0,9992</b>	160,6037	2,53	0,9739

Tabella 19: stima dei parametri e valutazione del modello per le isoterme di Freundlich e Langmuir

I dati ottenuti possono essere confrontati con i dati di letteratura illustrati in Tabella 20. Inoltre, è utile comparare anche i modelli cinetici e termodinamici scelti rispetto ai più adoperati in letteratura. Tuttavia, è da prendere in considerazione il fatto che i risultati ottenuti dagli esperimenti effettuati in questo lavoro di tesi dipendono strettamente dalla composizione della biomassa iniziale, dalle condizioni operative del processo di adsorbimento e da quello di pirolisi/HTC e, infine, dall'attivazione tramite l'agente chimico KOH.

Materiale	$q_{max}$ (mg/g)	n (-)	Modello cinetico	Modello termodinamico	Fonte
Hydrochar KOH	-	4,831	Pseudo 2° ordine	Freundlich	[49]
Hydrochar	12	-	Pseudo 2° ordine (Elovich)	Dubinin	[47]
Biochar N <sub>2</sub>	43	-	Pseudo 2° ordine (Elovich)	Langmuir	[47]
Biochar N <sub>2</sub>	18	-	Pseudo 2° ordine	Langmuir	[30]
Biochar N <sub>2</sub>	608	-	Pseudo 2° ordine	Langmuir	[1]
Carbone attivo	232,5	-	Pseudo 2° ordine	Langmuir	[29]
Carbone attivo	225	-	Pseudo 1° ordine	Langmuir	[37]

Tabella 20: confronto dei risultati per i modelli cinetici e termodinamici ottenuti con la letteratura

Nel caso dell'hydrochar e biochar CO<sub>2</sub> sono stati trovati pochi studi; quindi, è stato mostrato solo un esempio per il primo materiale che, comunque, è in accordo con quanto trovato nell'esperimento di questa tesi per quanto riguarda la scelta dei modelli. Il biochar N<sub>2</sub> è stato trovato maggiormente in letteratura e risulta concorde con i dati di questo lavoro nel caso dei modelli cinetici utilizzati, mentre il contrario per l'analisi termodinamica. Infine, i risultati trovati per il carbone attivo sono relativamente in accordo con quanto sperimentato.

In ogni caso, i valori della massima capacità di adsorbimento ( $q_{max}$ ) studiati in letteratura rientrano in un intervallo che va da 2,06 a 1282,6 mg/g [1].

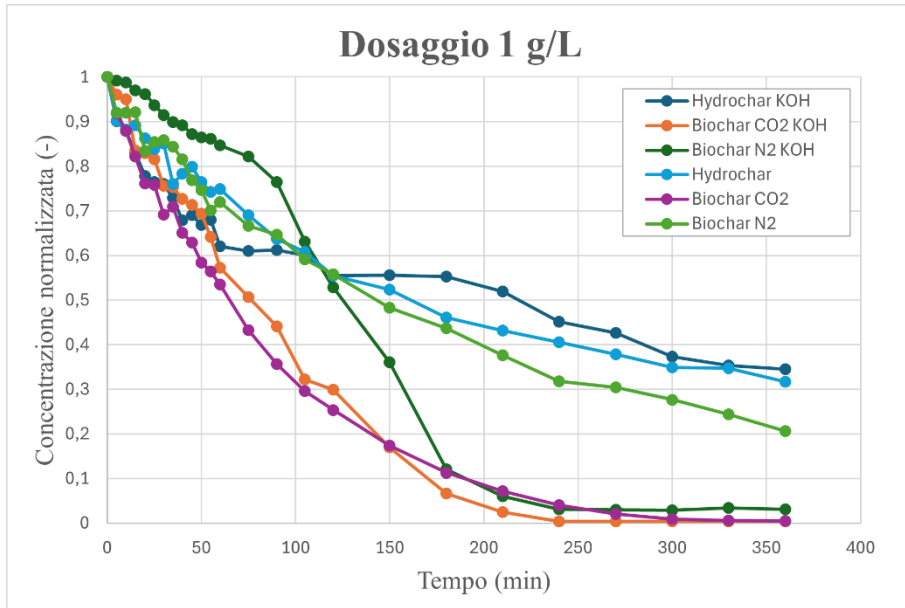
### 4.3.5 Confronto tra tutti i materiali

Al fine di completare l'analisi dei materiali adsorbenti attivati tramite KOH, sono state confrontate le concentrazioni di adsorbente attivato con KOH e quelle degli adsorbenti non attivati, per poter valutare il miglioramento da parte dei primi. Nelle figure successive (Figura 83), vengono mostrati tutti e tre i casi con le diverse concentrazioni; non è stato inserito il caso del carbone attivo perché, già precedentemente, si è visto come fosse il miglior adsorbente ed è stato usato solo come parametro di esempio.

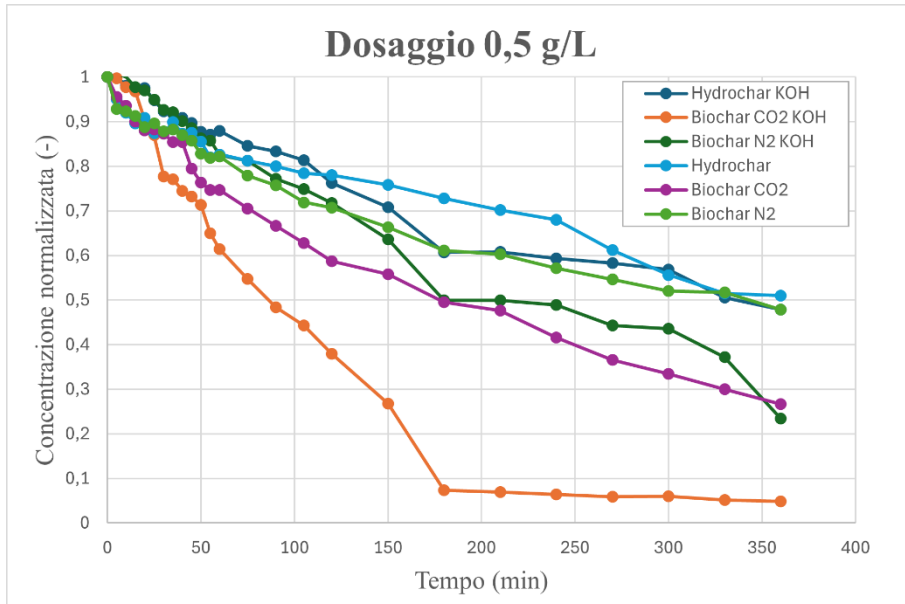
Nei grafici si può notare come il biochar CO<sub>2</sub> attivato con KOH risulti il materiale che presenta una maggiore capacità di adsorbimento, in ogni concentrazione; in particolare, nel caso del dosaggio di 1 g/L, il materiale riesce ad ottenere una concentrazione normalizzata pari a zero. Per quanto riguarda il confronto tra quello attivato e non attivato, il primo presenta un comportamento migliore in tutti i vari dosaggi, con una differenza sempre maggiore tra le due curve con il diminuire del dosaggio. Infatti, nel caso di 1 g/L le due curve, quella del materiale attivato e non attivato, sono molto vicini, seppur quella del primo riesce a raggiungere l'equilibrio più velocemente. Nei dosaggi 0,5 e 0,25 g/L, invece, la differenza tra le due curve presenta un divario molto più grande.

Anche il materiale di biochar N<sub>2</sub> presenta un miglioramento nella capacità di adsorbimento nel caso attivato. Infatti, già dal primo dosaggio, ovvero 1 g/L, si nota come il materiale attivato presenti una discesa molto più ripida fino ad arrivare molto vicino all'equilibrio, rispetto al materiale non attivato che ha una discesa più lenta e non riesce ad arrivare a concentrazioni molto basse di inquinante. Negli altri due casi la differenza è meno grande ma comunque è sicuramente visibile dai grafici, con un andamento migliore per quanto riguarda il biochar N<sub>2</sub> attivato tramite KOH.

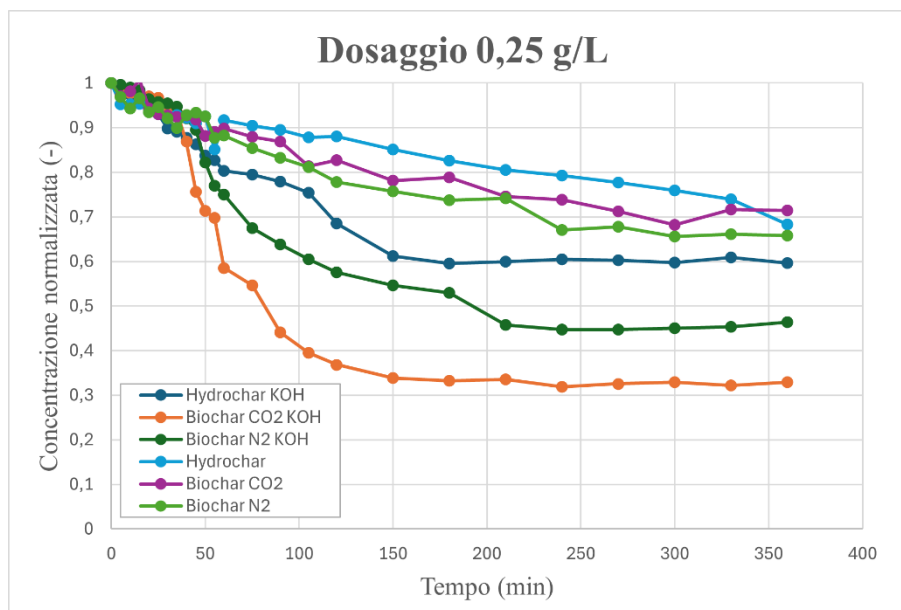
Infine, l'hydrochar KOH è quello che presenta un miglioramento meno visibile, anzi, le sue curve sono molto simili a quelle del materiale non attivato. Si nota un miglioramento del 3% e del 9 % nei casi di 0,5 e 0,25 g/L rispettivamente, dove è presente una certa differenza tra le due curve.



(a)



(b)



(c)

Figura 83: confronto tra i diversi materiali adoperati con lo stesso dosaggio (a) 1 g/L, (b) 0,5 g/L, (c) 0,25 g/L

Gli stessi risultati sono riassunti nella Tabella 21, in cui viene posta l'attenzione sull'efficienza di rimozione del BM dopo 6 ore di tempo di contatto:

Materiale	Efficienza di rimozione (%)					
	$C_{ads} = 1\text{ g/L}$		$C_{ads} = 0,5\text{ g/L}$		$C_{ads} = 0,25\text{ g/L}$	
	KOH	No KOH	KOH	No KOH	KOH	No KOH
Hydrochar	65,5	68,3	52,1	49	40,4	31,7
Biochar CO <sub>2</sub>	99,6	99,5	95,1	73,4	67,1	28,6
Biochar N <sub>2</sub>	96,9	79,4	76,6	52,2	53,6	34,2

Tabella 21: confronto tra le efficienze di rimozione dei materiali utilizzati

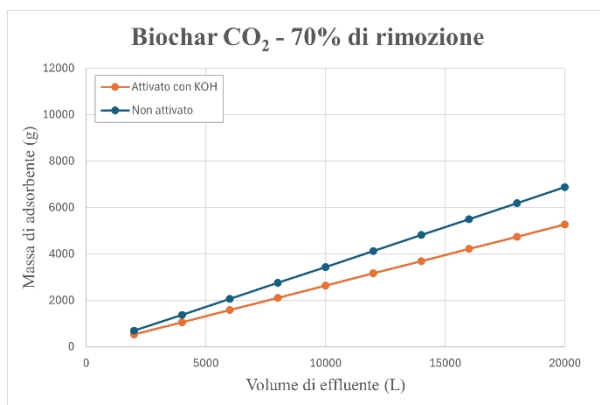
In conclusione, l'attivazione chimica con KOH ha incrementato le capacità di adsorbimento dei materiali adsorbenti utilizzati, permettendo una maggiore rimozione del BM e in un tempo minore.

## 4.4 Scale up

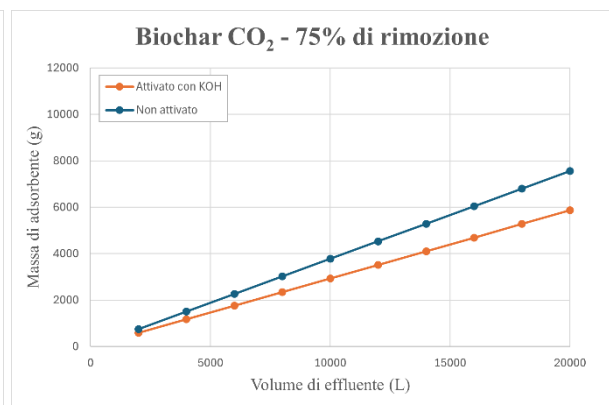
Successivamente, è stato considerato un eventuale scale up in configurazione di adsorbitore batch. I bilanci di massa e i coefficienti delle isoterme ottenuti precedentemente consentono di determinare la quantità di adsorbente necessaria per trattare un volume specifico di effluente, in funzione dell'efficienza di rimozione desiderata, a partire da una concentrazione iniziale di 50 mg/L di blu di metilene.

Tra i vari materiali utilizzati, il biochar CO<sub>2</sub> KOH ha presentato una maggiore efficienza di rimozione dell'inquinante. Per questo motivo, è stato utilizzato come esempio di questo progetto di scale up (Figura 84). L'equazione dell'isoterma non linearizzata di Freundlich è stata sostituita al bilancio di massa dell'inquinante, essendo il modello termodinamico che riesce a adattare meglio i dati sperimentali del biochar CO<sub>2</sub> KOH.

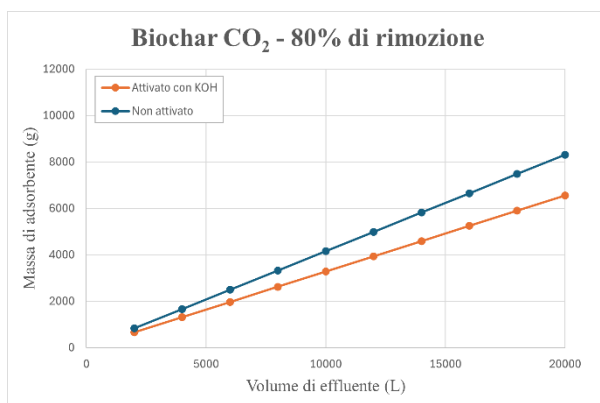
L'adsorbitore batch è a singolo stadio, ipotizzando quindi di rimuovere l'inquinante con una sola unità di separazione.



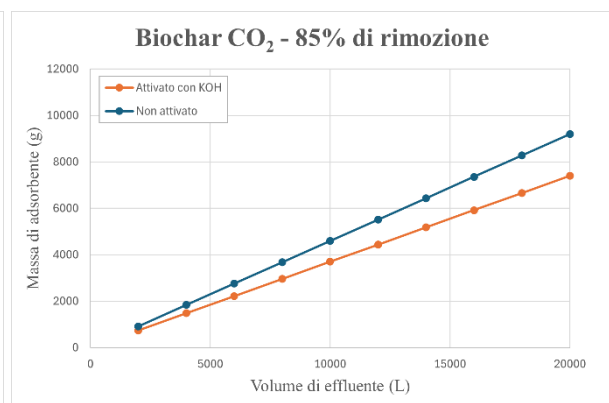
(a)



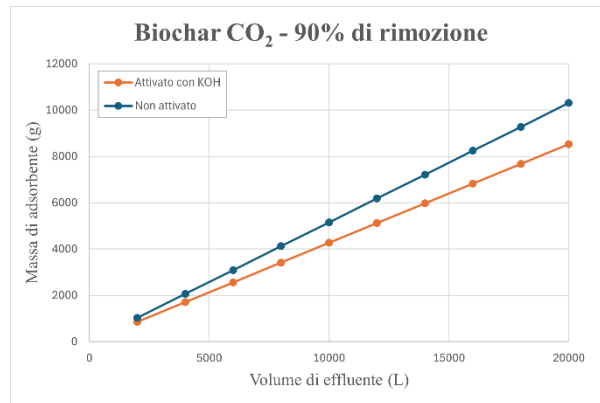
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 84: progetto di scale up per un adsorbitore a singolo stadio, in riferimento al biochar CO<sub>2</sub> attivato e non, con rimozione del (a) 70%, (b) 75%, (c) 80%, (d) 85% e (e) 90%

I risultati ottenuti sono stati confrontati con quelli del biochar CO<sub>2</sub> non attivato (Figura 84) che utilizza l'isoterma non linearizzata di Freundlich. Si nota nei grafici che nel caso del materiale attivato è richiesta una massa di adsorbente minore (circa 1,7 kg) rispetto a quello non attivato. In particolare, per la rimozione del 90% di inquinante in un volume di 20 m<sup>3</sup>, sono richiesti circa 1,8 kg in meno di adsorbente con l'utilizzo del materiale attivato.

## Conclusioni e sviluppi futuri

Il presente elaborato espone le potenzialità dell'attivazione chimica su materiali adsorbenti rinnovabili ed efficienti, quali il biochar CO<sub>2</sub> KOH e il biochar N<sub>2</sub> KOH, ricavati da materiali di scarto dell'industria della lavorazione del riso (lolla di riso). Attualmente, la lolla di riso è uno scarto agricolo e un sottoprodotto che conta circa 100 milioni di tonnellate annue [17]; quindi, implementare questo materiale nei processi di adsorbimento è un vantaggio sia per il trattamento delle acque reflue sia perché, in questo modo, si evita di smaltire questo scarto, seguendo una prospettiva di economia circolare.

In questo studio si è posta l'attenzione sugli effetti dell'attivazione chimica dei materiali adsorbenti utilizzati, trovando un riscontro positivo con un incremento generale dell'efficienza della rimozione di inquinante e in un tempo minore rispetto al caso di materiali non attivati.

Per il futuro, sarà necessario condurre studi più approfonditi per individuare la biomassa più idonea a questo tipo di applicazione e per definire le condizioni ottimali di pirolisi e/o carbonizzazione idrotermale. Parallelamente, si rende opportuna un'estensione della ricerca sull'adsorbimento per includere l'effetto di altre condizioni operative non analizzate in questa tesi, nonché la possibile applicazione su coloranti di diversa natura, come quelli di origine anionica. È inoltre indispensabile una dettagliata analisi economica per quantificare i benefici derivanti dall'utilizzo di questi materiali emergenti rispetto al carbone attivo commerciale, al fine di favorirne un'adozione su scala più ampia. Da un confronto economico preliminare, la produzione di materiali adsorbenti da scarti agricoli per la rimozione di coloranti risulta essere circa cinque volte meno costosa rispetto alla produzione di carbone attivo commerciale (CAC). Di conseguenza, anche se gli adsorbenti a basso costo presentano capacità di adsorbimento inferiori rispetto al carbone attivo, come osservato per l'hydrochar in questo studio, essi possono comunque rappresentare valide alternative al CAC [35].

Inoltre, saranno indispensabili ulteriori studi sul processo di attivazione per poter individuare le condizioni operative ottimali e gli agenti attivanti che meglio riescono a incrementare le proprietà adsorbenti di questi materiali di scarto.

Un ulteriore studio è quello di valutare l'uso di un sistema in continuo con annessa applicazione a livello industriale.

Infine, con lo scopo di utilizzare una quantità minore di adsorbente, è interessante porre l'attenzione su processi di rigenerazione del materiale adoperato. La rigenerazione dei materiali adsorbenti può essere effettuata con diversi metodi, tra cui l'uso di agenti desorbenti chelanti, alcalini, salini o tramite rigenerazione termica. Altri metodi includono la rigenerazione ultrasonica, microbiologica, chimica e l'ossidazione elettrochimica o foto-assistita. Tuttavia,

l'efficacia di questi materiali tende a ridursi dopo numerosi cicli di adsorbimento e rigenerazione, rendendoli meno efficienti nel tempo. Quelli esausti possono essere smaltiti in discarica, inceneriti o riciclati, con la possibilità di stabilizzazione per ridurre i rischi ambientali. Per migliorarne la sostenibilità, è essenziale garantire un corretto smaltimento e il loro riutilizzo in altre applicazioni come nel settore delle costruzioni, per la produzione di clinker di cemento, mattoni, materiali per strade, oppure impiegati come catalizzatori, fertilizzanti o nella produzione di ceramiche [1].

Questi sviluppi futuri potrebbero promuovere l'espansione e la diffusione dell'uso degli adsorbenti ottenuti da biomassa di scarto, che si sono rivelati un'alternativa efficace, economica e rinnovabile, in grado di apportare innovazioni significative nel campo del trattamento delle acque.



## Bibliografia

- [1] Hamad, H. N., & Idrus, S. (2022a). Recent Developments in the Application of Bio-Waste-Derived Adsorbents for the Removal of Methylene Blue from Wastewater: A Review. In *Polymers* (Vol. 14, Issue 4). MDPI. <https://doi.org/10.3390/polym14040783>
- [2] Yagub, M. T., Sen, T. K., Afroze, S., & Ang, H. M. (2014). Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. In *Advances in Colloid and Interface Science* (Vol. 209, pp. 172–184). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.04.002>
- [3] Cha, J. S., Park, S. H., Jung, S. C., Ryu, C., Jeon, J. K., Shin, M. C., & Park, Y. K. (2016a). Production and utilization of biochar: A review. In *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* (Vol. 40, pp. 1–15). Korean Society of Industrial Engineering Chemistry. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.06.002>
- [4] A. Ros, M. A. L. Ro'denas, E. Fuente, M. A. M. Mora'n, M. J. Marti'n, A. L. Solano, *Chemosphere* 65 (2006) 132.
- [5] Gupta, M., Savla, N., Pandit, C., Pandit, S., Gupta, P. K., Pant, M., Khilari, S., Kumar, Y., Agarwal, D., Nair, R. R., Thomas, D., & Thakur, V. K. (2022). Use of biomass-derived biochar in wastewater treatment and power production: A promising solution for a sustainable environment. In *Science of the Total Environment* (Vol. 825). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153892>
- [6] Huang, Y. F., Chiueh, P. T., Kuan, W. H., Lo, S. L. (2013). Pyrolysis kinetics of biomass from product information. Elsevier Ltd. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.04.034>
- [7] Brewer, C. E., & Brown, R. C. (2012). 5.18 - Biochar. In *Comprehensive Renewable Energy* (pp. 357–384). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-087872-0.00524-2>
- [8] Ahmad, M., Rajapaksha, A. U., Lim, J. E., Zhang, M., Bolan, N., Mohan, D., Vithanage, M., Lee, S. S., & Ok, Y. S. (2014). Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. In *Chemosphere* (Vol. 99, pp. 19–33). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.10.071>
- [9] Kambo, H. S., & Dutta, A. (2015). A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 45, pp. 359–378). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.01.050>
- [10] Masoumi, S., Borugadda, V. B., Nanda, S., & Dalai, A. K. (2021). Hydrochar: A review on its production technologies and applications. In *Catalysts* (Vol. 11, Issue 8). MDPI. <https://doi.org/10.3390/catal11080939>
- [11] Jedynek, K., & Charmas, B. (2023). Adsorption properties of biochars obtained by KOH activation. *Adsorption* (2024), 30, 167-183. <https://doi.org/10.1007/s10450-023-00399-7>
- [12] Lehmann, J., da Silva, J.P., Rondon, M., da Silva, C.M., Greenwood, J., Nehls, T., Steiner, C., Glaser, B., 2002. Slash-and-char: a feasible alternative for soil fertility management in the Central Amazon? In: 17th World Congress of Soil Science, 14–21 August, Thailand.
- [13] Shackley, S., Carter, S., Knowles, T., Middelink, E., Haefele, S., Sohi, S., Cross, A., Haszeldine, S., 2012. Sustainable gasification-biochar systems? A case-study of rice-husk gasification in Cambodia, Part 1: Context, chemical properties, environmental and health and safety issues. *Energy Policy* 42, 49–58
- [14] IBI, 2012. Standardized product definition and product testing guidelines for biochar that is used in soil. International Biochar Initiative, April 2012.

- [15] Singh Karam, D., Nagabovanalli, P., Sundara Rajoo, K., Fauziah Ishak, C., Abdu, A., Rosli, Z., Melissa Muharam, F., & Zulperi, D. (2022). An overview on the preparation of rice husk biochar, factors affecting its properties, and its agriculture application. In *Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences* (Vol. 21, Issue 3, pp. 149–159). King Saud University. <https://doi.org/10.1016/j.jssas.2021.07.005>
- [16] Fito, J., Abewaa, M., Mengitsu, A., Angassa, K., Ambaye, A. D., Moyo, W., & Nkambule, T. (2023). Adsorption of methylene blue from textile industrial wastewater using activated carbon developed from *Rumex abyssinicus* plant. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-32341-w>
- [17] Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., & Ahmad, A. (2010a). Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. In *Journal of Hazardous Materials* (Vol. 177, Issues 1–3, pp. 70–80). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.047>
- [18] Mosoarca, G.; Popa, S.; Vancea, C.; Dan, M.; Boran, S. Removal of Methylene Blue from Aqueous Solutions Using a New Natural Lignocellulosic Adsorbent—Raspberry (*Rubus idaeus*) Leaves Powder. *Polymers* 2022, 14, 1966. <https://doi.org/10.3390/polym14101966>
- [19] Khan, I., Saeed, K., Zekker, I., Zhang, B., Hendi, A. H., Ahmad, A., Ahmad, S., Zada, N., Ahmad, H., Shah, L. A., Shah, T., & Khan, I. (2022). Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation. In *Water (Switzerland)* (Vol. 14, Issue 2). MDPI. <https://doi.org/10.3390/w14020242>
- [20] Tomovska, R., Agirre, A., Veloso, A., & Leiza, J. R. (2014). Characterization Techniques for Polymeric Materials. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.10910-2>
- [21] Pellenz, L., de Oliveira, C. R. S., da Silva Júnior, A. H., da Silva, L. J. S., da Silva, L., Ulson de Souza, A. A., de Souza, S. M. de A. G. U., Borba, F. H., & da Silva, A. (2023a). A comprehensive guide for characterization of adsorbent materials. In *Separation and Purification Technology* (Vol. 305). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122435>
- [22] Assorbanza. (2023, November 28). Wikipedia. <https://it.wikipedia.org/wiki/Assorbanza>
- [23] Spettrofotometria. (2023, November 14). Wikipedia. <https://it.wikipedia.org/wiki/Spettrofotometria>
- [24] Chen, S., Qin, C., Wang, T., Chen, F., Li, X., Hou, H., & Zhou, M. (2019). Study on the adsorption of dyestuffs with different properties by sludge-rice husk biochar: Adsorption capacity, isotherm, kinetic, thermodynamics and mechanism. *Journal of Molecular Liquids*, 285, 62–74. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.04.035>
- [25] Ghaedi, M., Nasab, A. G., Khodadoust, S., Rajabi, M., & Azizian, S. (2014). Application of activated carbon as adsorbents for efficient removal of methylene blue: Kinetics and equilibrium study. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(4), 2317–2324. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.10.007>
- [26] Sharma, P., Kaur, R., Baskar, C., & Chung, W. J. (2010). Removal of methylene blue from aqueous waste using rice husk and rice husk ash. *Desalination*, 259(1–3), 249–257. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.03.044>
- [27] El-Halwany, M. M. (2010). Study of adsorption isotherms and kinetic models for Methylene Blue adsorption on activated carbon developed from Egyptian rice hull (Part II). *Desalination*, 250(1), 208–213. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.07.030>
- [28] Adam, O. (2016). Removal of Resorcinol from Aqueous Solution by Activated Carbon: Isotherms, Thermodynamics and Kinetics. *American Chemical Science Journal*, 16(1), 1–13. <https://doi.org/10.9734/acsj/2016/27637>

- [29] Kuang, Y., Zhang, X., & Zhou, S. (2020). Adsorption of methylene blue in water onto activated carbon by surfactant modification. *Water (Switzerland)*, 12(2). <https://doi.org/10.3390/w12020587>
- [30] Ahmad, A., Khan, N., Giri, B. S., Chowdhary, P., & Chaturvedi, P. (2020). Removal of methylene blue dye using rice husk, cow dung and sludge biochar: Characterization, application, and kinetic studies. *Bioresource Technology*, 306. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123202>
- [31] Ahmadpour, A., & Do, D. D. (1996). The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation.
- [32] Zhu, X.-L., Wang, P.-Y., Peng, C., Yang, J., Yan, X.-B.: Activated carbon produced from paulownia sawdust for high-performance CO<sub>2</sub> sorbents. *Chin. Chem. Lett.* 25, 929–932 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2014.03.039>
- [33] Yang, H.M., Zhang, D.H., Chen, Y., Ran, M.J., Gu, J.C.: Study on the application of KOH to produce activated carbon to realize the utilization of distiller's grains. *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.* 69, 012051 (2017). <https://doi.org/10.1088/1755-1315/69/1/012051>
- [34] Oginni, O., Singh, K., Oporto, G., Dawson-Andoh, B., McDonald, L., Sabolsky, E.: Influence of one-step and two-step KOH activation on activated carbon characteristics. *Bioresour. Technol. Rep.* 7, 100266–100275 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2019.100307>
- [35] Kannan, N., & Sundaram, M. M. (n.d.-a). Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons-a comparative study. [www.elsevier.com/locate/dyepig](http://www.elsevier.com/locate/dyepig)
- [36] Lin, L., Zhai, S. R., Xiao, Z. Y., Song, Y., An, Q. Da, & Song, X. W. (2013). Dye adsorption of mesoporous activated carbons produced from NaOH-pretreated rice husks. *Bioresource Technology*, 136, 437–443. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.03.048>
- [37] Mahapatra, U., Manna, A. K., & Chatterjee, A. (2022). A critical evaluation of conventional kinetic and isotherm modeling for adsorptive removal of hexavalent chromium and methylene blue by natural rubber sludge-derived activated carbon and commercial activated carbon. *Bioresource Technology*, 343. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126135>
- [38] Karaca, S., Gürses, A., Açıkyıldız, M., & Ejder (Korucu), M. (2008). Adsorption of cationic dye from aqueous solutions by activated carbon. *Microporous and Mesoporous Materials*, 115(3), 376–382. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.02.008>
- [39] Le, P. T., Bui, H. T., Le, D. N., Nguyen, T. H., Pham, L. A., Nguyen, H. N., Nguyen, Q. S., Nguyen, T. P., Bich, N. T., Duong, T. T., Herrmann, M., Ouillon, S., & Le, T. P. Q. (2021a). Preparation and Characterization of Biochar Derived from Agricultural By-Products for Dye Removal. *Adsorption Science and Technology*, 2021. <https://doi.org/10.1155/2021/9161904>
- [40] Revellame, E. D., Sharp, W., Hernandez, R., & Zappi, M. (n.d.-a). Validation Method for Modeling Adsorption Kinetics using Pseudo First Order and Pseudo Second Order Rate Laws.
- [41] Vadivelan, V., & Vasanth Kumar, K. (2005). Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. *Journal of Colloid and Interface Science*, 286(1), 90–100. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.01.007>
- [42] Senthil Kumar, P., Abhinaya, R. V., Gayathri Lashmi, K., Arthi, V., Pavithra, R., Sathyaselvabala, V., Dinesh Kirupha, S., & Sivanesan, S. (2011). Adsorption of methylene blue dye from aqueous solution by agricultural waste: Equilibrium, thermodynamics, kinetics, mechanism and process design. *Colloid Journal*, 73(5), 651–661. <https://doi.org/10.1134/S1061933X11050061>
- [43] Montgomery, D. C. (2013). Design and analysis of experiments (2013th ed.).

- [44] Nworie, \*, Oti, W., & Nwali, A. (2019). REMOVAL OF METHYLENE BLUE FROM AQUEOUS SOLUTION USING ACTIVATED RICE HUSK BIOCHAR: ADSORPTION ISOTHERMS, KINETICS AND ERROR ANALYSIS. In *J. Chil. Chem. Soc* (Vol. 64, Issue 1).
- [45] Draper, N. R., & Smith, H. (1998). *Applied Regression Analysis*.
- [46] Paluri, P., Khwaja, &, Ahmad, A., & Durbha, K. S. (n.d.). Importance of estimation of optimum isotherm model parameters for adsorption of methylene blue onto biomass derived activated carbons: Comparison between linear and non-linear methods. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-00867-y/Published>
- [47] Lang, J., Matějová, L., Cuentas-Gallegos, A. K., Lobato-Peralta, D. R., Ainassaari, K., Gómez, M. M., Solís, J. L., Mondal, D., Keiski, R. L., & Cruz, G. J. F. (2021a). Evaluation and selection of biochars and hydrochars derived from agricultural wastes for the use as adsorbent and energy storage materials. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(5). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105979>
- [48] Pier Luca Maffettone. (2009). *Metodi di Analisi dei Dati Sperimentali*. In Università di Napoli. <http://wpage.unina.it/p.maffettone/Didattica/Mads/Lezione7.pdf>
- [49] Lestari, D. I., Yuliansyah, A. T., & Budiman, A. (2022). Adsorption studies of KOH-modified hydrochar derived from sugarcane bagasse for dye removal: Kinetic, isotherm, and thermodynamic study. *Communications in Science and Technology*, 7(1), 15-22. <https://doi.org/10.21924/cst.7.1.2022.669>