



HAL
open science

Nuovi materiali per il trattamento di reflui dell'industria tessile: le fibre di carbone attivato

Lucio Donnaperma, L. Duclaux, Loris Pietrelli

► To cite this version:

Lucio Donnaperma, L. Duclaux, Loris Pietrelli. Nuovi materiali per il trattamento di reflui dell'industria tessile: le fibre di carbone attivato. *Energia Ambiente e Innovazione*, 2010, 2010 (1), pp.64-70. hal-01814521

HAL Id: hal-01814521

<https://hal.univ-smb.fr/hal-01814521>

Submitted on 18 Jun 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Nuovi materiali per il trattamento di reflui dell'industria tessile: le fibre di carbone attivato

Lucio Donnaperna*
Laurent Duclaux**
Loris Pietrelli***

- * Università degli Studi La Sapienza, Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei Materiali delle Materie prime e Metallurgia
- ** Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement, Polytech Savie, Le Bourget du Lac Cedex France
- *** ENEA, Sezione Metodi e tecnologie per la gestione dei rifiuti

I tessuti a base di fibre di carbonio (FCA) sono caratterizzati da una elevata superficie specifica e sono in grado di adsorbire un largo spettro di inquinanti organici da matrici gassose ed acquose. Le FCA sono state applicate, in ambito ENEA, nel trattamento di acque reflue derivanti dall'industria tessile

New Materials for the Treatment of Textile Wastewater: Activated Carbon Fibers

Activated Carbon Fibers (ACF) can adsorb a wide range of organic contaminants and may be also used to treat air, drinking waters and wastewater. Within ENEA, ACF have been applied to the treatment of wastewater coming from textile industries

I tessuti a base di fibre di carbonio (FCA) (*figura 1*) sono apparsi sul mercato sin dagli anni settanta e costituiscono una forma innovativa di materiali a base di carbonio che presentano numerosi vantaggi rispetto ai Carboni Attivi Granulari (CAG)^[1-3]. Questi ultimi, infatti, sono caratterizzati dalla presenza di micropori, mesopori e macropori e la loro struttura porosa è eterogenea, mentre le FCA han-

no una struttura porosa omogenea costituita prevalentemente da micropori connessi direttamente alla superficie esterna della fibra (*figura 2*). Tale caratteristica determina la riduzione della resistenza al trasferimento di massa, rendendoli ottimali per l'adsorbimento di microinquinanti e per la catalisi, considerando anche la loro elevata superficie specifica (500-3000 m²/g). Le FCA sono ottenute a partire da un precursore di origine naturale (cotone) o sintetica (nylon), che contiene una parte significativa di carbonio già in forma polimerica. La fabbricazione delle fibre avviene con modalità che differiscono per l'ordine della sequenza delle fasi costruttive: carbonizzazione, attivazione (chimica o fisica) ed eventualmente ossidazione^[4].

La carbonizzazione, ossia la decomposizione termica ad alta temperatura ottenuta in assenza di ossigeno (pirolisi), trasforma il polimero di partenza in un "materiale strutturato" a base di carbonio. La fase di attivazione^[5-9], di tipo fisico o chimico, genera una microstruttura porosa che facilita l'accesso alla struttura interna, crea nuovi pori ed allarga il diametro di quelli già creati nella carbonizzazione^[10]. La fase di ossidazione^[11-12], che ha luogo

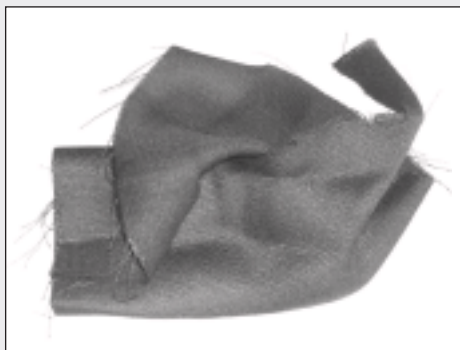


Figura 1a
Il tessuto in fibre di carbone
Fonte: immagine di proprietà degli autori

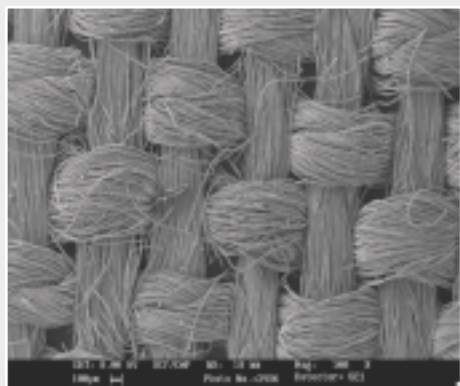


Figura 1b
La trama del tessuto fotografata al SEM
Fonte: immagine di proprietà degli autori

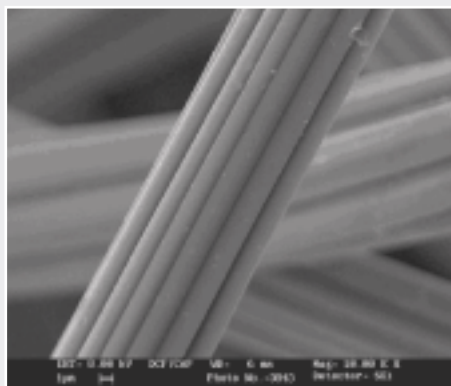


Figura 1c
Singola fibra di carbone fotografata al SEM
Fonte: immagine di proprietà degli autori

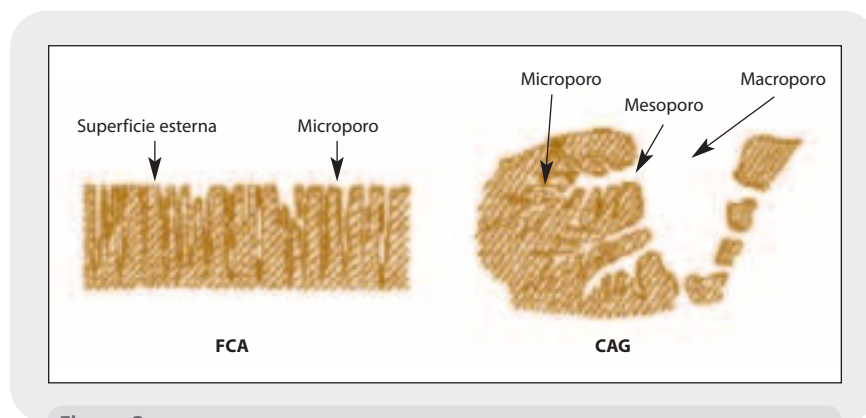


Figura 2

Rappresentazione schematica della struttura porosa degli FCA e dei CAG

Fonte: I. Mochida, Y. Korai, M. Shirahama, S. Kawano, T. Hada, Y. Seo, M. Yoshikawa, A. Yasutake, *Carbon* 38 (2000) 227

dopo lo stadio di attivazione, porta alla modifica della porosità permettendo la funzionalizzazione della superficie e, quindi, alla variabilità negli impieghi delle FCA.

Alcuni impieghi delle Fibre di Carbone Attivo

Le FCA, grazie alla loro elevata superficie specifica (fino a 3000 m²/g) ed alle caratteristiche della superficie, possono essere largamente utilizzate per rimuovere alcuni inquinanti da acqua ed aria ed in particolare:

- *eliminazione di microinquinanti presenti in soluzioni acquose*^[11-12]. Le FCA sono efficaci e selettive nell'adsorbire composti di tipo aromatico nell'acqua destinata al consumo umano, ciò grazie alle cinetiche di adsorbimento 5-10 volte superiori rispetto a quelle riscontrate con il CAG (minore resistenza al trasferimento di massa);
- *eliminazione dell'ossigeno disciolto (OD) presente nell'acqua*: utilizzazione delle FCA come supporto catalitico^[13]. Possono trovare impiego nei circuiti di raffreddamento di grosse centrali per la produzione di energia;
- *effetto battericida in soluzione acquosa*^[14-16]. Le FCA esercitano un'azione battericida se impregnate con metalli, i campi di applicazione possono essere infiniti soprattutto nei presidi sanitari;

- *adsorbimento di composti organici volatili (COV)*;
- *abbattimento di ossidi di zolfo (SO_x)*^[17-19]. L'adsorbimento di anidride solforosa e la sua conversione in H₂SO₄ rappresentano una novità in quanto non si produce gesso (CaSO₄) contrariamente al processo che utilizza calcare;
- *abbattimento degli ossidi di azoto dall'aria*^[20]. Le temperature elevate normalmente utilizzate nei processi fin qui utilizzati, contribuiscono a produrre emissioni inquinanti: le FCA sono efficaci a temperature <300 °C;
- *abbattimento del solfuro d'idrogeno dall'atmosfera*^[21-23].

Numerose ulteriori applicazioni per il trattamento di reflui acquosi e gassosi sono in via di sperimentazione (eliminazione dello iodio radioattivo rilasciato in atmosfera, abbattimento del mercurio ecc.).

Fibre di carbone utilizzate per il trattamento di reflui dell'industria tessile^[24]

Nei laboratori dell'ENEA (Centro Ricerche Casaccia) in collaborazione con l'Università degli Studi della Savoia (Francia) è stata sviluppata un'attività di ricerca relativa al trattamento delle acque reflue derivanti dall'industria tessile. In particolare, sono stati eseguiti test per determinare l'efficacia di adsorbimento ed i parametri operativi per rendere applicabili le fibre di carbonio. Le prove sono state

eseguite utilizzando fibra in carbonio attivato Actitex FC 1201 (PICA Italia, Milano) ed un colorante reattivo Remazol Black 5 (Dystar).

La caratterizzazione del materiale (determinazione dei gruppi funzionali in superficie, analisi termogravimetrica, analisi della porosità, determinazione della superficie specifica, potenziale Z ecc.) ha evidenziato la presenza, in superficie, di gruppi ossidrilici e la prevalenza di micropori con

una forte componente di pori <1nm (ultramicro-pori) (figura 3). Le prove per determinare le cinetiche e le isoterme di adsorbimento sono state eseguite in batch.

Le cinetiche di adsorbimento sono state studiate a pH=2.5 e sono stati utilizzati tre modelli (primo ordine, $q_t=q_e(1-e^{-kt})$, secondo ordine, $q_t=q_e[k_2q_e t/(1+k_2q_e t)]$ e diffusione intra-particellare, $q_t=kit^{1/2}$) per studiare il comportamento del colorante quan-

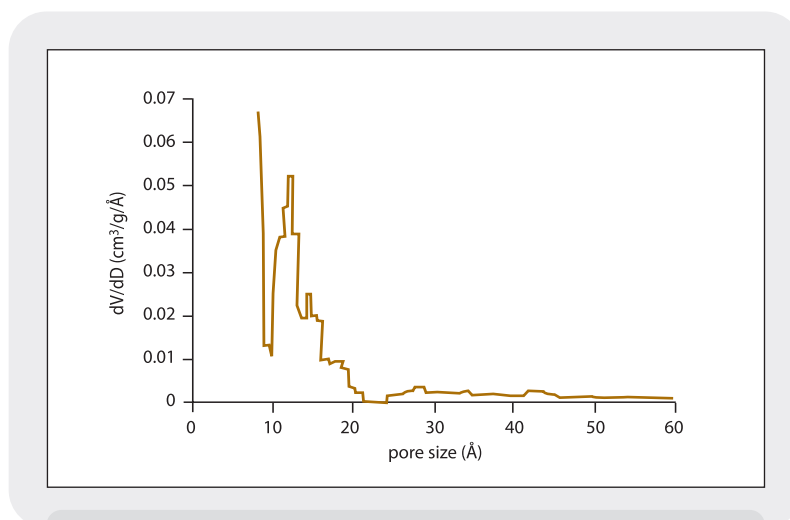


Figura 3
Distribuzione dei pori sulle fibre di carbone
Fonte: elaborazione degli autori

Tabella 1 – Caratteristiche principali della FCA Actitex FC 1201

H ₂ O	20%	Mesopori	0,10 cm ³ /g
pH-PZC	4,8	Principali gruppi in superficie	
Sup. specifica	1.405 m ² /g	Carbossili in sup.	0,027 meq/g
Volume tot pori	0,64 cm ³ /g	Lattoni in sup	0,139 meq/g
V. Ultrapori	0,34 cm ³ /g	Fenoli	0,677 meq/g
	0,20 cm ³ /g	Carbonili	0,238 meq/g

Fonte: elaborazione degli autori

Tabella 2 – Caratteristiche principali del colorante Remazol Black 5

Fornitore	DYSTAR	Dimensioni	0,92-3,15 nm
Classe	Di-azo	MW	991
Solubilità	50 g/l	pKa	3,8 e 6,9

Fonte: Adsorbimento di Remazol Black a pH=2,5

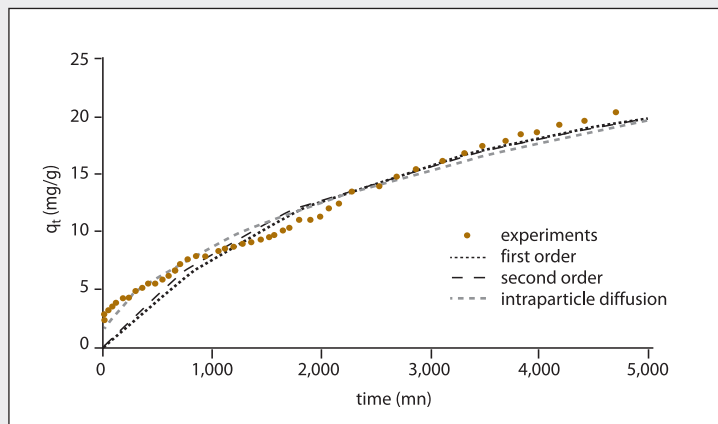


Figura 4
 Adsorbimento di Remazol Black a pH=2,5
 Fonte: elaborazione degli autori

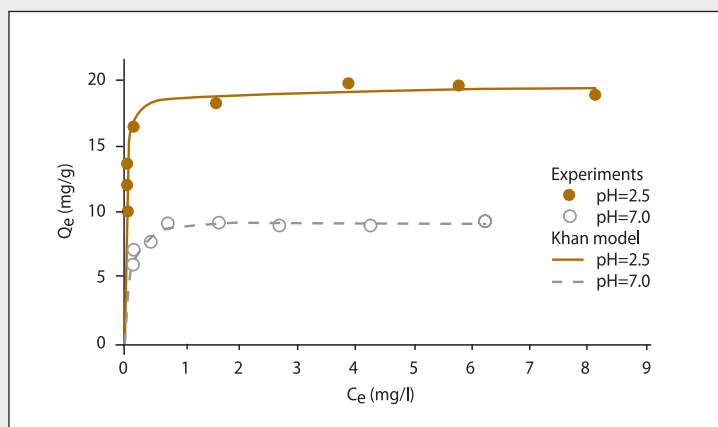


Figura 5
 Isotherme di adsorbimento
 Fonte: elaborazione degli autori

Tabella 3 – Parametri relativi ai modelli utilizzati per le cinetiche di adsorbimento

1° ordine	2° ordine	Diffusione intraparticellare	
k_1 (min ⁻¹)	k_2 (gmg ⁻¹ min ⁻¹)	$1,0 \times 10^{-7}$	k_3 (gmg ⁻¹ min ^{-1/2})
q_e (mg/g)	q_e (mg/g)	31,7	R ² 0,977
R ²	R ²	0,976	SSE 42
SSE	SSE	103	

Fonte: elaborazione degli autori

Tabella 4 – Parametri relativi alle isoterme di adsorbimento

Langmuir		Freundlich		Khan	
q_{\max} (mg/g)	19,54	k_f ($\text{mg}^{1-1/n}\text{L}^1/\text{ng}^{-1}$)	17,21	q_{\max} (mg/g)	18,04
b (L/mg)	50,35	n	11,63	b/a	60,9 / 0,99
R^2	0,94	R^2	0,86	R^2	0,95
SSE	5,58	SSE	14,17	SSE	5,27

Fonte: elaborazione degli autori

do viene adsorbito dalla fibra di carbone.

Le isoterme di adsorbimento sono state studiate utilizzando i modelli di Langmuir ($q_e = q_{\max} b C_e / (1 + b C_e)$), Freundlich ($q_e = K_f C_e^{1/n}$) e di Khan ($q_e = q_{\max} b C_e / (1 + b C_e)^{ak}$). Dai dati sperimentali si evince che, dal punto di vista cinetico, il modello della diffusione intraparticellare sembra controllare il fenomeno dell'adsorbimento del colorante anionico e ciò giustifica elevati tempi di adsorbimento. La capacità di adsorbimento per il colorante è bassa (21 mg/g) a conferma che anche le dimensioni del colorante, maggiori rispetto a quelle dei pori della fibra, contribuiscono al basso grado di adsorbimento del coloran-

te. Il modello di Khan può essere applicato in quanto meglio di altri si accosta alle isoterme di adsorbimento sperimentali. Test di adsorbimento eseguiti in funzione della temperatura hanno mostrato che il processo di adsorbimento è spontaneo, essendo l'entalpia di adsorbimento pari a -38.2 kJ/mole. Il valore dell'entropia riscontrato è stato pari a $+9.7$ J/mole.K, a conferma che il meccanismo di adsorbimento di questo specifico colorante (neutro o leggermente carico a bassi valori di pH) dipende dalla dispersione delle molecole e dalle relative interazioni che determinano un addensamento sulla superficie del materiale adsorbente.

Bibliografia

- [1] Wang Y.L., Wan Y.Z., Dong X.H., Cheng G.X., Tao H.M., Wen T.Y., *Preparation and characterization of antibacterial viscose-based activated carbon fiber supporting silver*. Carbon, 36, 1998, 1567-1571.
- [2] Ryu Z., Zheng J., Wang M., Zhang B., *Characterization of pore size distributions on carbonaceous adsorbents by DFT*, Carbon, 37, 1999, 1257-1264.
- [3] Ryu Y.K., Kim K.L., Lee C.H., *Adsorption and Desorption of n-Hexane, Methyl Ethyl Ketone, and Toluene on an Activated Carbon Fiber from Supercritical Carbon Dioxide*, Ind. Eng. Chem., 39, 2000, 2510-2518.
- [4] Osmond N. M., *Ads. Sci. Technol.*, 18, 2000, 529-539.
- [5] Cazorla-Amoros D., Salinas-Martinez C., Alcaniz-Monge J., Gardner M., North A., Dore J., Carbon, 36, 1998, 309-312.
- [6] Alcaniz-Monge J., Cazorla-Amoros J., Linares-Solano D., Yoshida S., Oya A., *Formation of mesopores in phenolic resin-derived carbon fiber by catalytic activation using cobalt*. Carbon, 33, 1995, 1085-1090.
- [7] Pastor A.C., Rodriguez-Reinoso F., Marsh H., Martinez M.A., *Preparation of activated carbon cloths from viscous rayon. Part I. Carbonization procedures*. Carbon, 37, 1999, 1275-1283.
- [8] Pradhan B.K., Sandle N.K., *Effect of different oxidizing agent treatments on the surface properties of activated carbons*. Carbon, 37, 1999, 1323-1332.
- [9] Mangun C.L., Benak K.R., Daley M.A., *Economy J., Oxidation of Activated Carbon Fibers: Effect on Pore Size, Surface Chemistry, and Adsorption Properties*, Chem. Mater., 11, 1999, 3476-3483.
- [10] Molina-Sabio M., Gonzalez M. T., Rodriguez-Reinoso F., Sepulveda-Escribano A., *Effect of steam and carbon dioxide activation in the micropore size distribution of activated carbon*. Carbon, 34, 1996, 505-509.
- [11] Murayama H., Moriyama N., Mitobe H., Mukai H., Takase Y., Shimizu K. -I., Kitayama Y., *Evaluation of activated carbon fiber filter for sampling*

of organochlorine pesticides in environmental water samples. *Chemosphere*, 52, 2003, 825-833.

- [12] Shen Z., Wang W., Jia J., Ye J., Feng X., Peng A., *Degradation of dye solution by an activated carbon fiber electrode electrolysis system*. *Journal of Hazardous Materials*, B84, 2001, 107-116.
- [13] Moon J.S., Park K.-K., Kim J.-H., Seo G., *Reductive removal of dissolved oxygen in water by hydrazine over cobalt oxide catalyst supported on activated carbon fiber*. *Applied Catalysis A: General*, 201, 2000, 81-89.
- [14] Oya A., Yoshida S., *Preparation and properties of an antibacterial activated carbon fiber containing mesopores*. *Carbon*, 34, 1996, 53-57.
- [15] Le Pape H., Solano-Serena F., Contini P., Devillers C., Maftah A., Leprat P., *Evaluation of the antimicrobial properties of an activated carbon fibre supporting silver using a dynamic method*. *Carbon*, 40, 2002, 2947-2954.
- [16] Piskin E., Atac A. *Glow-discharge modified activated carbon cloths as skin substitutes*. *J. Biomed. Mater. Res.*, 30, 1996, 493-499.
- [17] Ling L., Li K., Li L., Miyamoto S., Korai Y., Kawano S., Mochida I., *Removal of SO₂ over ethylene tar pitch and cellulose based activated carbon fibers*. *Carbon*, 37, 1999, 499-504.
- [18] Mochida I., Kuroda K., Kawano S., Matsumura Y., Yoshikawa M., *Kinetic study of the continuous removal of SO_x on polyacrylonitrile-based activated carbon fibres: 1. Catalytic activity of PAN-ACF heat-treated at 800°C*. *Fuel*, 76, 1997, 533-536.
- [19] Muniz J., Herrero J.E., Fuertes A.B., *Treatments to enhance the SO₂ capture by activated carbon fibres*. *Appl. Catal. B: Environmental*, 18, 1998, 171-179.
- [20] Muniz J., Marban G., Fuertes A.B., *Low temperature selective catalytic reduction of NO over modified activated carbon fibres*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 27, 2000, 27-36
- [21] Bouzaza A., Laplanche A., Marsteau S., *Adsorption-oxidation of hydrogen sulfide on activated carbon fibers: effect of the composition and the relative humidity of the gas phase*. *Chemosphere*, 54, 2004, 481-488.
- [22] Ampelogova N.I., Kritskii V.G., Krupennikova N.I., Skvortsov A.I., *Carbon-Fiber Adsorbent Materials for Removing Radioactive Iodine from Gases*. *Atomic Energy*, 92, 2002, 336-340.
- [23] Hayashi T., Lee T.G., Hazelwood M., Hedrick E., Biswas P., *Characterization of activated carbon fiber filters for pressure drop, submicrometer particulate collection, and mercury capture*. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 50, 2000, 922-929.
- [24] Donnaperna L., Duclaux L., Gaudiou R., Hirn M.P., Merli C., Pietrelli L., *Comparison of adsorption of Remazol Black B and Acidol Red on microporous Activated Carbon Felt.*, *J. Coll. Sci. And Techn.* 2009, 339, 2009, 275-284.