

Bioadsorbimento

Metalli pesanti

- Sono degli inquinanti inorganici non biodegradabili, il cui rilascio nell'ambiente è dovuto a fonti di inquinamento circoscritte e ben identificabili, e a fonti di inquinamento di tipo diffuso.
- In virtù della loro non biodegradabilità, hanno la tendenza ad accumularsi nel suolo e quindi nella catena alimentare; essi possono avere effetti nocivi sull'uomo anche a concentrazioni non elevate.
- La pericolosità sta nella loro tendenza alla bioaccumulazione.

Classificazione metalli

- Metalli pesanti tossici (Hg, Cd, Pb, Zn, Cr, Ni, Cu etc)
- Metalli strategici
- Metalli preziosi
- Isotopi radioattivi (Uranio-238, Radio-226)

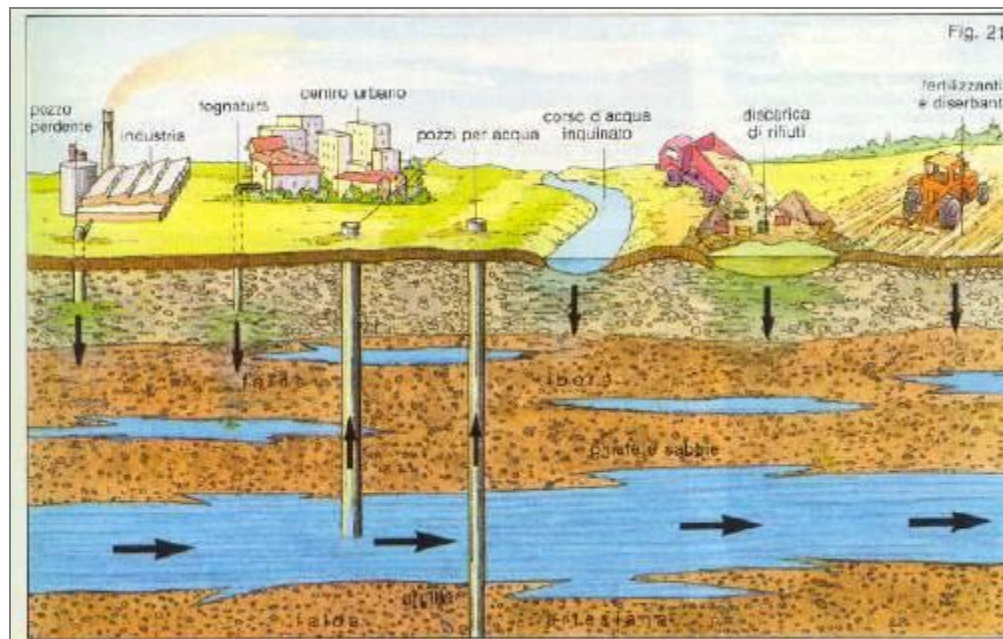
Inquinamento da metalli pesanti

Hg, Pb, Cd, Cr, As, Se, Ni, V, Zn, Cu

Fonti di inquinamento da metalli

- erosione di formazioni minerali dovuta agli agenti atmosferici
- processi industriali di estrazione e di lavorazione dei minerali
- utilizzazioni industriali dei metalli e dei loro derivati
- scarichi che si originano da insediamenti residenziali
- scarichi da zone agricole

Fonti puntuali e fonti diffuse

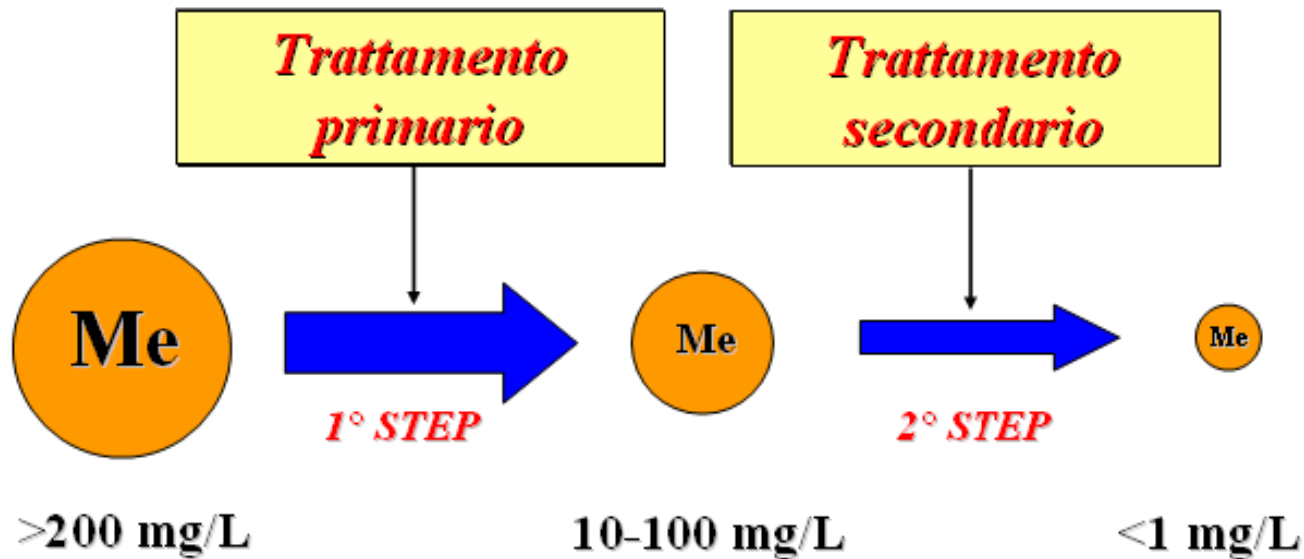


INQUINAMENTO DA METALLI PESANTI

Industrie	Metalli pericolosi	Tonnellate
Elettriche ed Elettroniche	As, Cr,Hg, Se, Ni, Cu	1.2 milioni
Petrolio e Carbone	As, Pb, V, Cd, Ni, Zn	1.2 milioni
Minerarie e Metallurgiche	Hg, Cr, Cu, As, Zn, Pb	0.39 milioni
Agricole	Mg, As, Cu	1.4 milioni
Manufatturiere	Cr, Co, Ni, Fe	0.24 milioni
Scarti di lavorazione	Vari	0.72 milioni

Tecnologie di depurazione per fonti puntuali

- Precipitazione
- Evaporazione
- Elettrolisi
- Osmosi inversa
- Elettrodialisi
- Cristallizzazione
- Scambio ionico
- Adsorbimento su carbone attivo



Svantaggi generali delle tecniche tradizionali

- incompleta rimozione dei metalli pesanti
- alto consumo di reagenti ed energia
- co-presenza di sostanze organiche, agenti complessanti e metalli alcalino terrosi che riducono la capacità di rimozione
- produzione fanghi tossici e prodotti di scarto difficili da gestire



inertizzazione
stabilizzazione chimica/fisica



BIOADSORBIMENTO



proprietà di alcuni tipi di biomasse inattive e morte di legare e concentrare metalli pesanti in soluzioni acquose anche molto diluite

Vantaggi:

- Materiali adsorbenti a basso costo

- Non si ha produzione di fanghi di scarto

- Possibilità di trattare soluzioni anche molto diluite (10 mg/L)

- Alternativa alle resine scambiatrici

Può essere utilizzato come trattamento finale di un processo di depurazione

- dopo la precipitazione

- dopo l'estrazione con solvente

MATERIALI BIOADSORBENTI 1

Biomasse di funghi, lieviti e batteri

- biomasse coltivate o di scarto

- ceppi misti / ceppi selezionati / ceppi ingegnerizzati

- Trattamento chimico per incrementare capacità bioadsorbenti

Biomasse di alghe

- alghe marroni adatte per legare ioni metallici

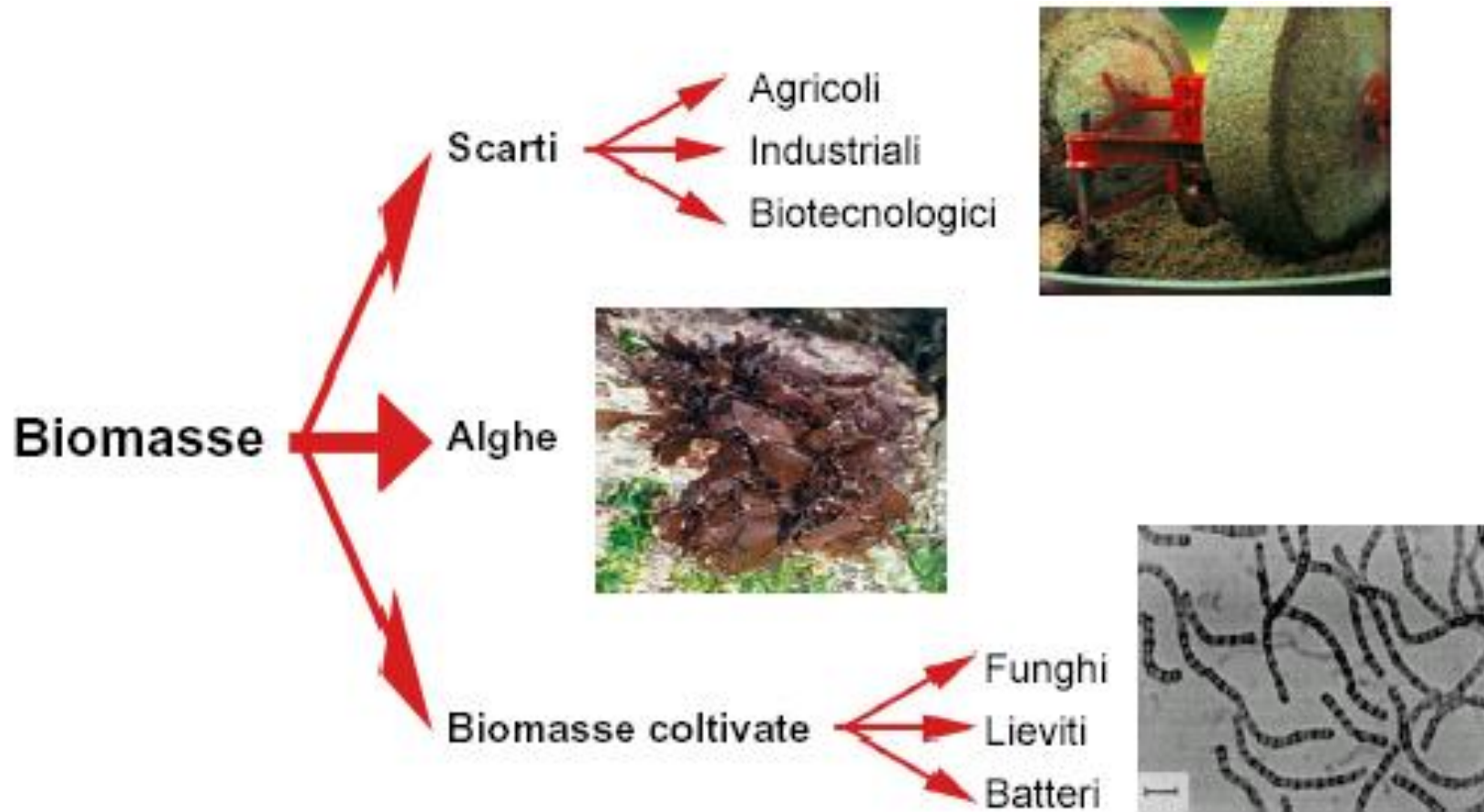
Biopolimeri

- materiali di origine cellulosica molto abbondanti in natura

- materiali organici di scarto (lana, riso, paglia, muschio di torba, piante etc...)

- richiedono spesso un pretrattamento

MATERIALI BIOADSORBENTI 2



BIOPOLIMERI

- **Corteccia e altri materiali ricchi di tannino**

i gruppi polioidrossidi e polifenoli sono i responsabili dell'adsorbimento
lo scambio ionico avviene sui gruppi ossidrilici del fenolo

- **Lignina**

presenza di diversi gruppi funzionali sulla superficie, soprattutto gruppi fenolici

- **Chitina, chitosano**

la chitina è seconda solo alla cellulosa per abbondanza in natura
il chitosano può essere prodotto chimicamente dalla chitina

- **Xantano**

adsorbenti contenenti gruppi che portano lo zolfo
elevata affinità per i metalli pesanti

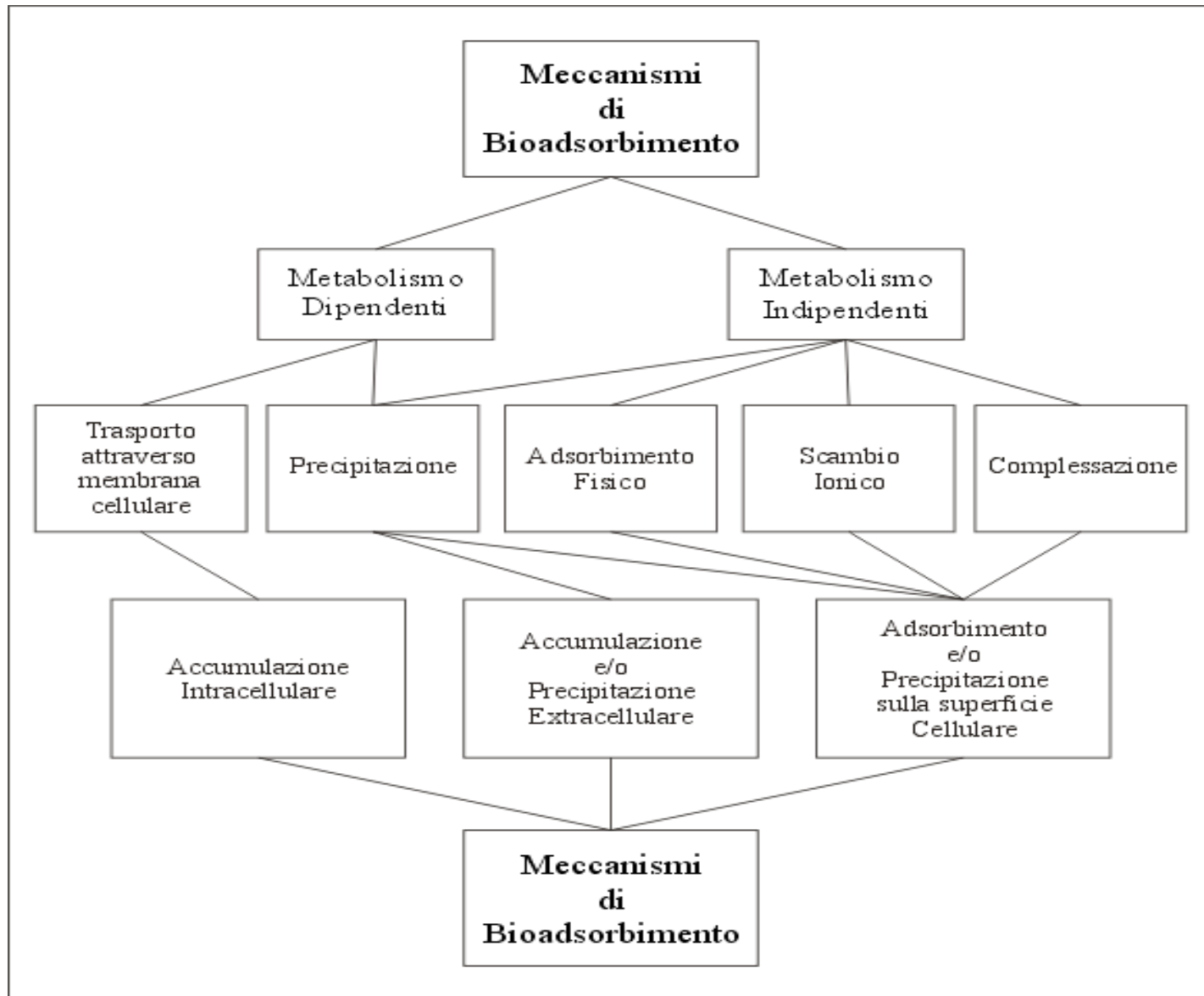
- **Alginati**

polisaccaride ad elevato peso molecolare che deriva dalle alghe marroni

Siti attivi coinvolti

- **Biomasse batteriche**: siti carbossilici, fosforici, amminici e ossidrilici (peptidoglicano, acidi teicoici e teicuronici della membrana cellulare)
- **Alghe** (soprattutto quelle **marroni** che contengono grandi quantità di alginato): siti carbossilici, amminici, ossidrilici, fosfati e solfati
- **Scarti agro-industriali**: costituiti principalmente di lignina e cellulosa, contenenti numerosi polifenoli e polioidrossidi

MECCANISMI DI BIOADSORBIMENTO



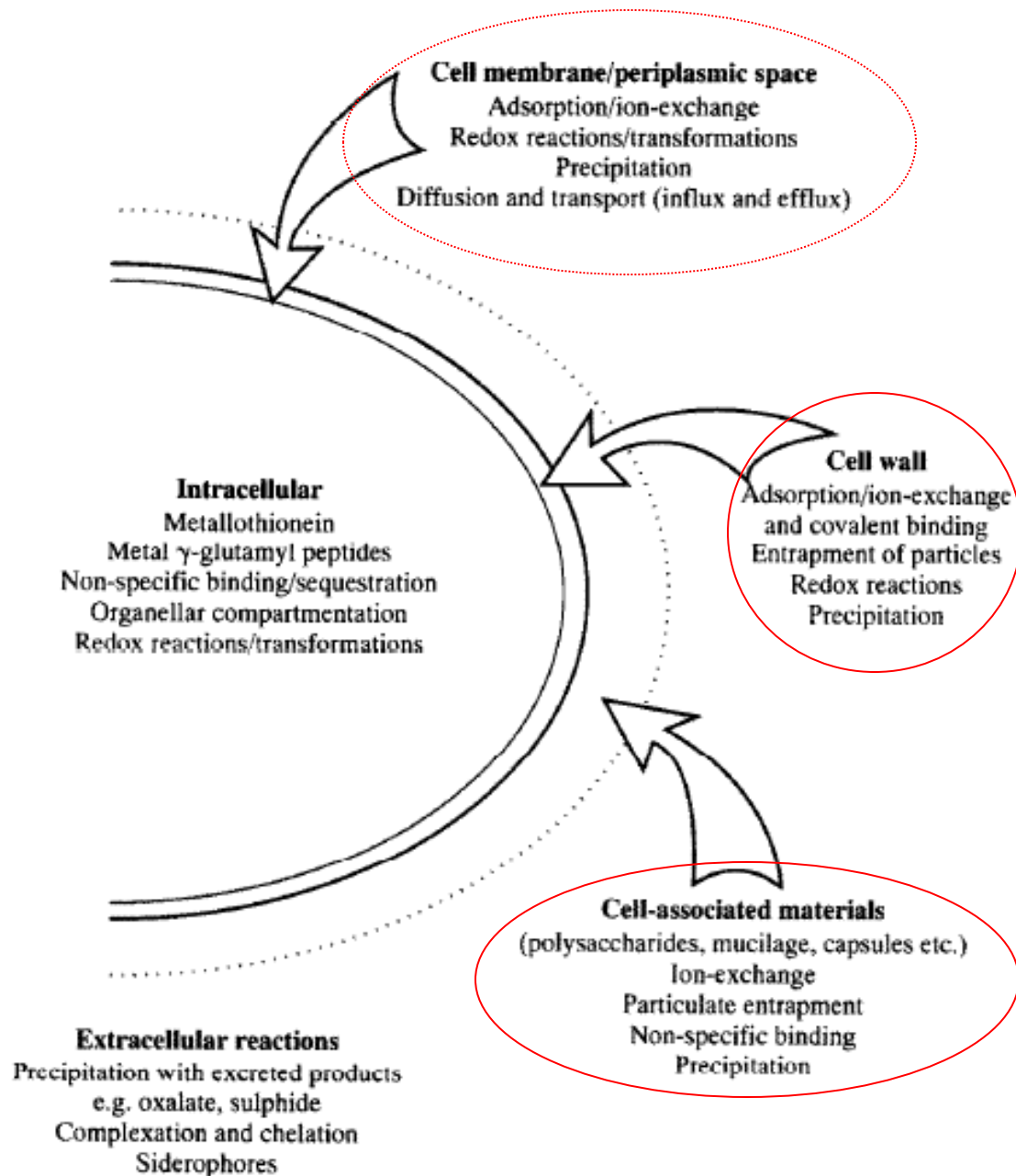
Meccanismi di bioadsorbimento indipendenti dal metabolismo cellulare

- Processi molto veloci e, in genere, reversibili
- Il bioadsorbimento si verifica sia con biomassa vivente che non vivente
- Fenomeni indipendenti dal metabolismo:
 - Adsorbimento fisico
 - Formazione di complessi
 - Precipitazione
 - Scambio ionico
- Tale meccanismo è dovuto ai polisaccaridi, le proteine ed i lipidi della parete cellulare

Meccanismi di bioadsorbimento dipendenti dal metabolismo cellulare

- Sono spesso associati a sistemi attivi di difesa dei microrganismi
il microrganismo reagisce alla presenza di un metallo tossico incrementando, ad es., la produzione di esopolisaccaridi responsabili del bioadsorbimento
- Processi lenti e molto spesso si verifica anche un bioadsorbimento non legato all'attività metabolica
- Fenomeni dipendenti dal metabolismo:
 - precipitazione esterna
 - produzione di polisaccaridi
 - precipitazione interna alle cellule

Il bioadsorbimento



Meccanismi

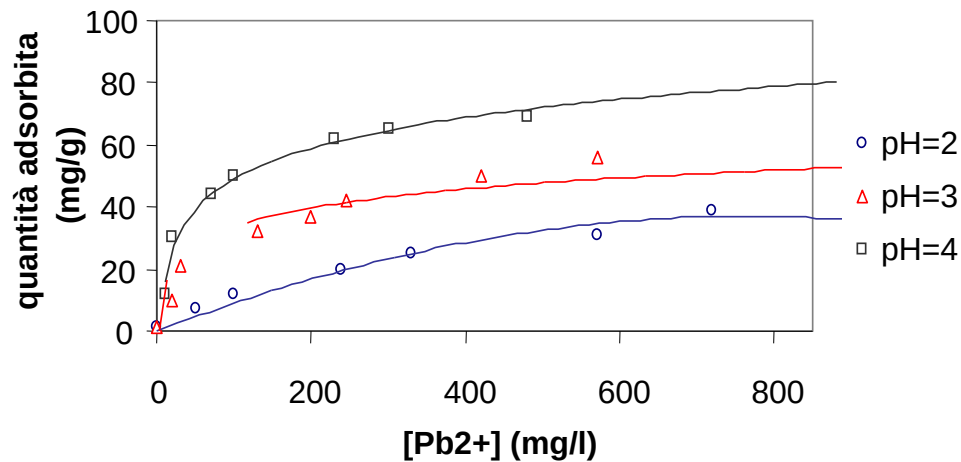
- Adsorbimento fisico
- Scambio ionico
- Complessazione superficiale
- Microprecipitazione superficiale

Fattori influenzanti il bioadsorbimento

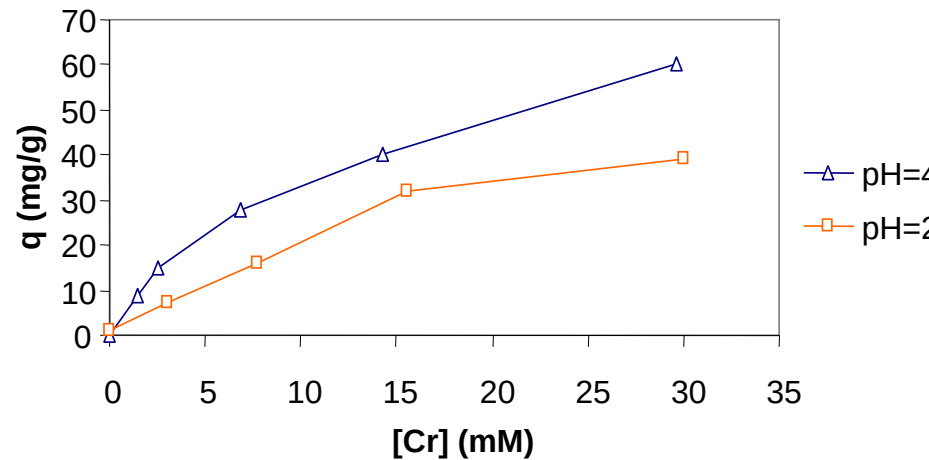
- pH
- Forza ionica
- Temperatura
- Concentrazione della biomassa
- Trattamenti chimici

pH

- Attraverso studi di carica superficiale è stato trovato che la disponibilità e la natura dei siti liberi dipende dal pH
- Per bassi valori di pH gli ioni H_3O^+ competono per i siti leganti con le specie cationiche dei metalli
- Sono disponibili più siti per l'adsorbimento del metallo lavorando a pH più elevato



Effetto del pH sulla rimozione del piombo da *R. nigricans*



Cr rimosso con *Mucor meihi*

Forza ionica

- All'aumentare della f.i. diminuisce l'adsorbimento degli ioni metallici
- Se l'accumulo di metalli è sensibile ai cambiamenti di f.i., significa che l'attrazione elettrostatica è il meccanismo predominante con cui il metallo viene legato

Concentrazione della biomassa

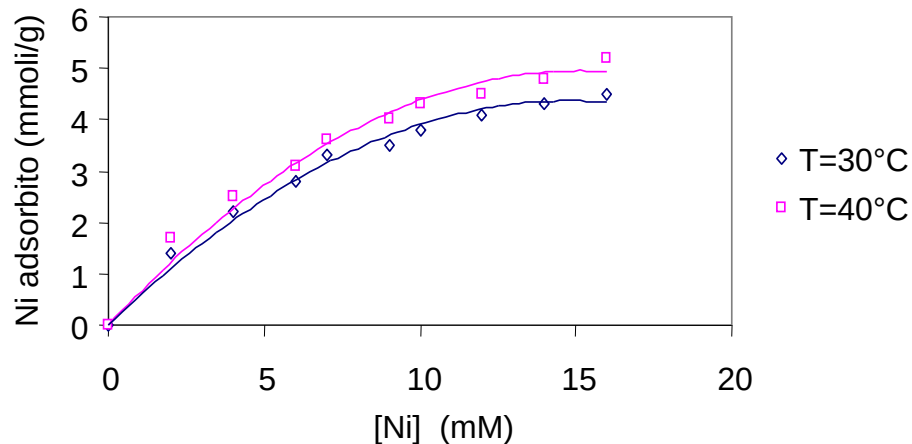
- Concentrazioni più basse del materiale adsorbente producono un maggior accumulo per unità di peso di biomassa
- Questo fenomeno è stato spiegato con diverse teorie

Interazioni elettrostatiche: maggiore è la distanza tra le cellule, maggiore è l'adsorbimento specifico

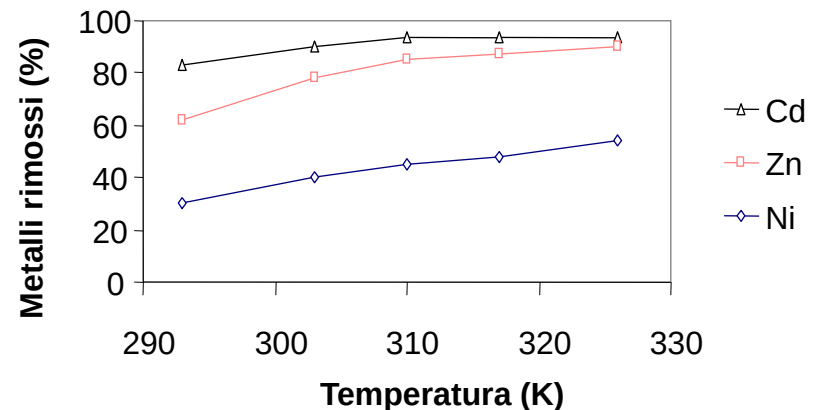
Rilascio di sostanze organiche: la biomassa rilascia sostanze organiche che a loro volta complessano il metallo, sottraendolo all'equilibrio con la matrice solida

Temperatura

- Si lavora al massimo a 40-50°C per non denaturare le cellule
- Se l'interazione è chimica, il processo sarà favorito da alta o bassa temperatura a seconda che il processo sia endo o esotermico
- Se l'interazione è fisica, il processo è in genere esotermico e quindi favorito da una bassa temperatura



Isoterme di adsorbimento del Ni adsorbito da fanghi attivi a varie temperature (Gupta, 1998)

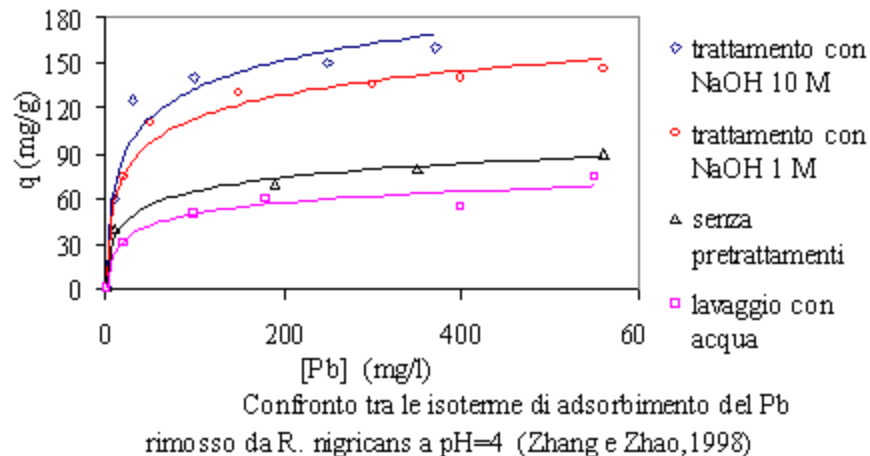
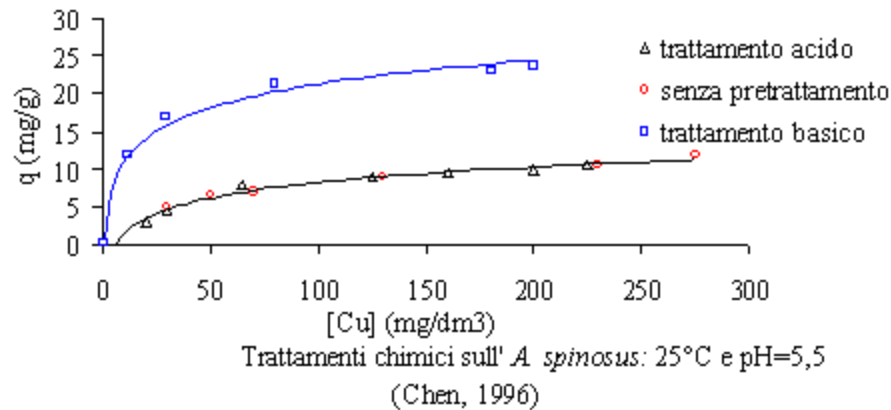


Effetto della temperatura sulla rimozione dei metalli da fanghi attivi con concentrazione di 20 mg/l a pH=7

(Solari, 1996)

Trattamenti chimici

- Possono migliorare le capacità adsorbenti delle biomasse, agendo sui gruppi funzionali presenti sulla superficie della parete cellulare



Il bioadsorbimento

Vantaggi



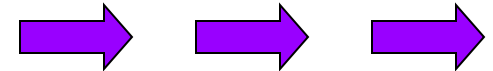
- **Economicità**

Resine scambiatrici \$ 30-50/Kg

Bioadsorbente \$ 3-5/Kg

- Selettività

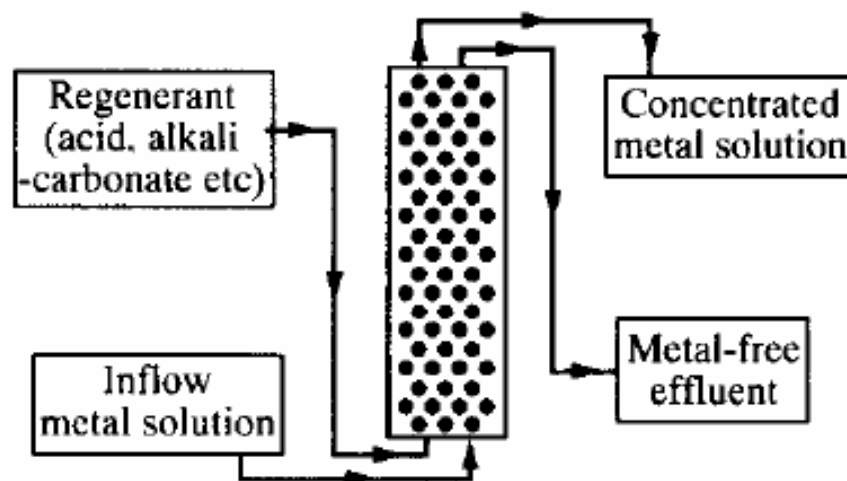
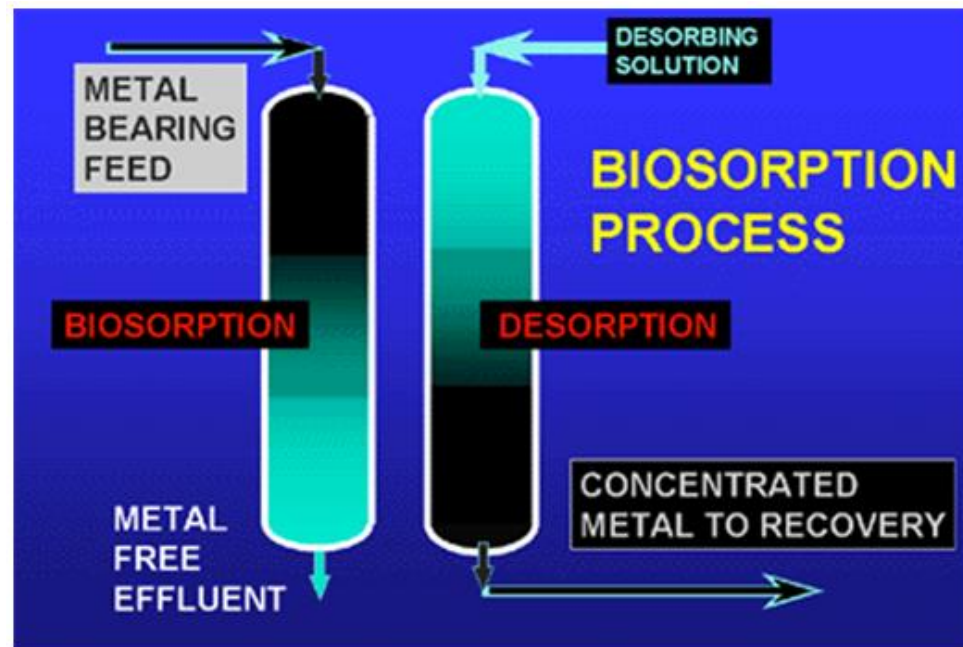
- *Utilizzo in reattori convenzionali*



- Eventuale rigenerazione

- No generazione scarti

Utilizzo in reattori convenzionali – colonne a letto fisso



Packed-bed reactor

Process: biosorption

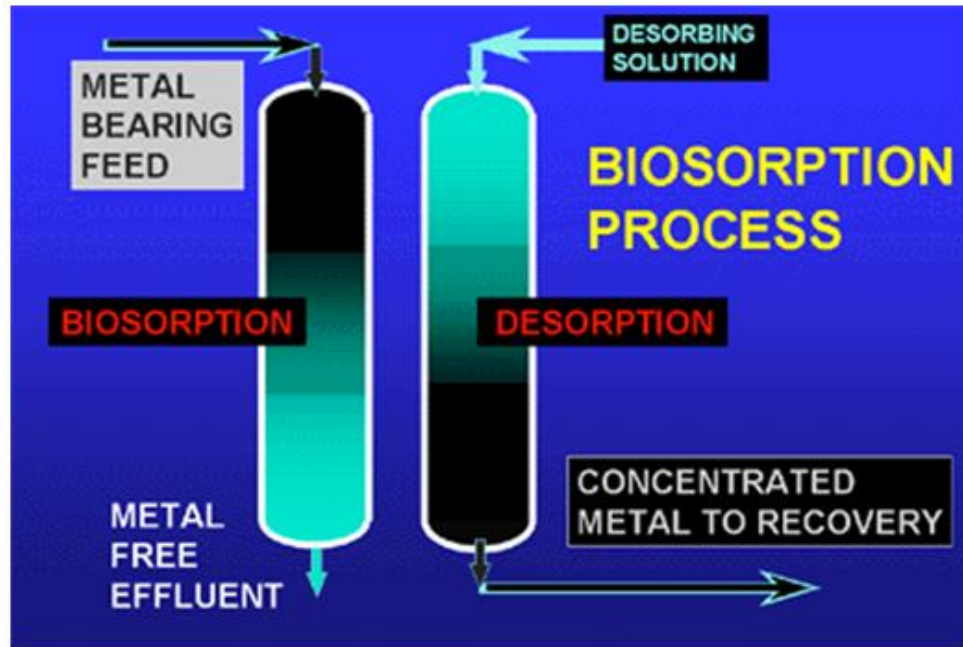
Biomass: immobilized

Regeneration: *in-situ*

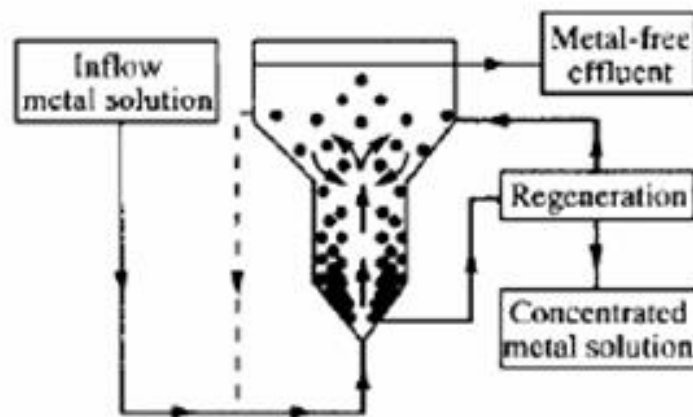
Scale: up to 20kg biomass
(but modular construction is possible)

Commercial applications: AMT-Bioclaim™,
Algasorb, Bio-fix

Utilizzo in reattori convenzionali – colonne a letto fluidizzato



Nei reattori a letto fluidizzato, il bioadsorbente ed i fluidi contenenti i reagenti e i prodotti, sono mantenuti in uno stato di continua miscelazione grazie all'azione dei soli fluidi e l'operazione di rigenerazione può essere svolta in continuo.



Fluidized-bed reactor

Process: biosorption,
current applications use non-living material

Biomass: immobilized

Regeneration: separation cycle
(can use pulsed removal)

Scale: 80–90kg biomass

Commercial application: AMT-Bioclain™

Key: ●●● Biomass particles
→ Inflow, outflows
- - - Recirculation
→ Biomass regeneration

Immobilizzazione

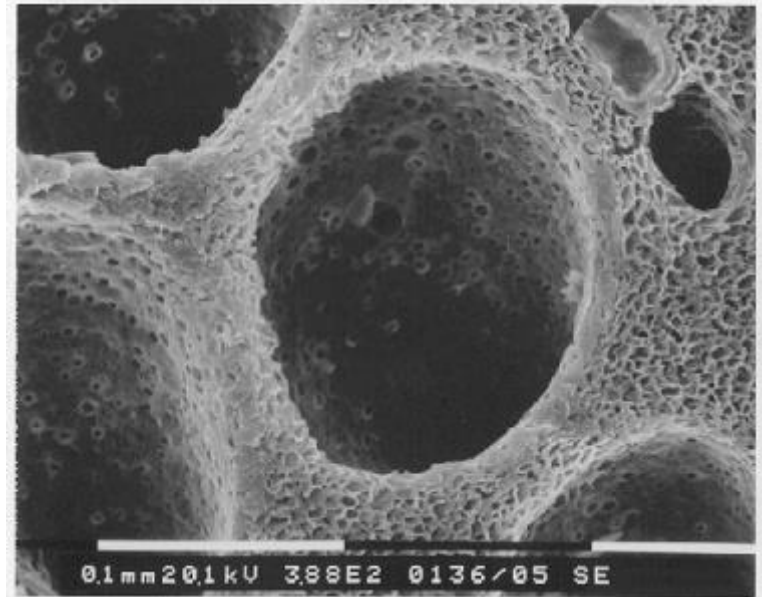
- Adsorbimento su supporti inerti
- Crosslinking mediante agenti chimici
- Intrappolamento in matrici polimeriche
- Legami covalenti a vettori



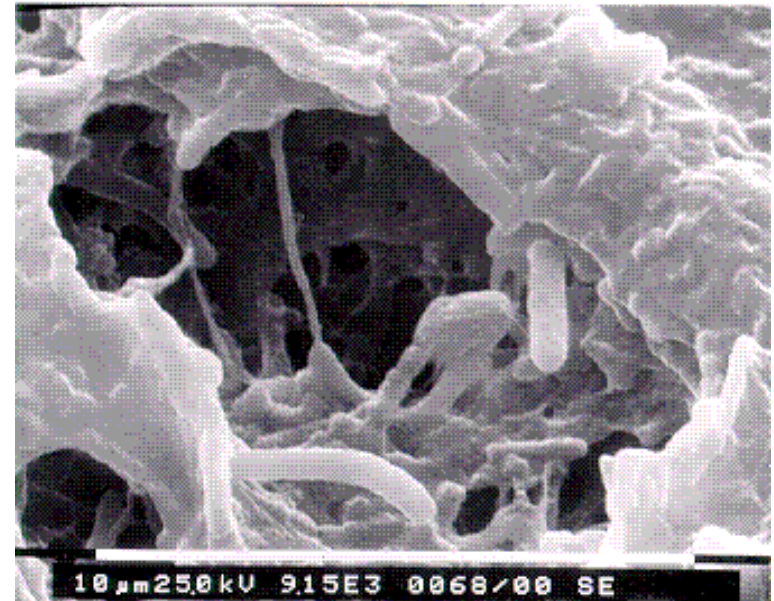
Rhizopus in calcio alginato

Svantaggi

- Costi aggiuntivi
- Aumento della resistenza al trasporto
- Diminuzione delle capacità adsorbenti



Sphaerotilus natans in polysulfone

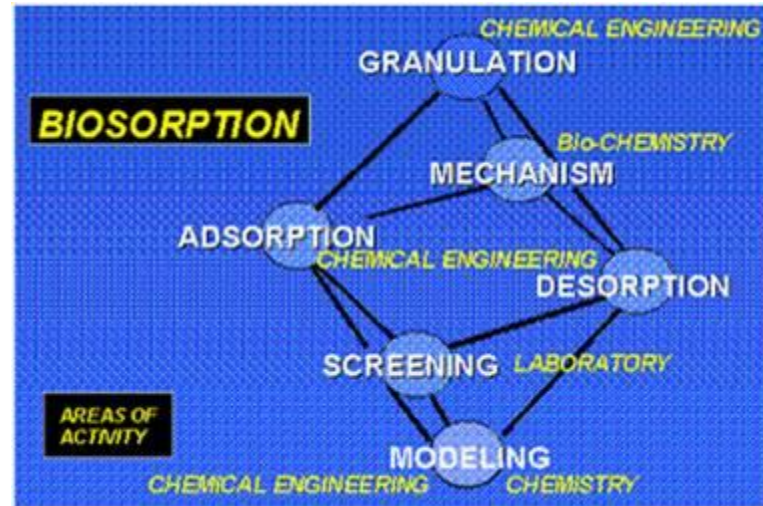


Arthrobacter sp. in poly-HEMA

Tecniche di immobilizzazione

- Adsorbimento su supporti inerti
 - introduzione dei supporti nel fermentatore
 - sterilizzazione
 - inoculo
- Legami covalenti a composti vettori
 - il composto vettore più utilizzato è il gel di silice
 - i microrganismi più comunemente immobilizzati in questo modo sono le alghe
- Intrappolamento in matrici polimeriche
 - alginato (*Pseudomonas putida*, *Saccharomyces cerevisiae*, *Arthrobacter sp.*)
 - poliacrilammide (*Citrobacter sp.*, *Streptomyces*, *Enetrobacter sp.*)
 - polisolfone
 - polietilenammina
- Reticolazione, mediante l'aggiunta di opportuni agenti chimici polifunzionali
 - formaldeide
 - dialdeide glutarica
 - divinilsolfone
 - miscela di urea e formaldeide

Sfide



Sviluppo di prodotto

Selezione e pretrattamento di biomateriali

- *economici,*
- *largamente disponibili,*
- *selettivi,*
- *resistenti*

Sviluppo di processo

Ottimizzazione delle condizioni operative e delle configurazioni reattoristiche per sistemi operanti in continuo

Modellazione dei processi di bioadsorbimento

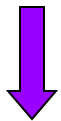
Modellazione dei processi di bioadsorbimento

- Modelli di equilibrio
- Modelli cinetici in reattori batch
- Modelli dinamici in processi continui o semi-continui

Modelli di equilibrio

Modelli di equilibrio

- Modelli interpretativi per l'adsorbimento di metalli pesanti in soluzione: descrizioni matematiche della distribuzione all'equilibrio di ioni metallici tra la fase liquida e la fase solida
- Obiettivi dei modelli:
 - 1) descrizione empirica di un comportamento osservato sperimentalmente
 - 2) comprensione e descrizione del meccanismo di base coinvolto nel processo



Modelli empirici

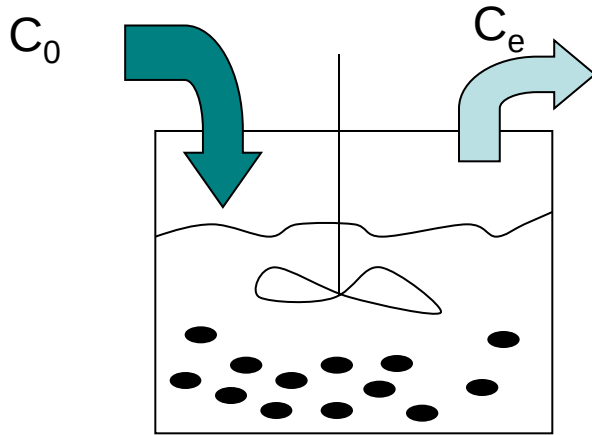
Modelli meccanicistici

Modelli di equilibrio empirici

Modelli di equilibrio empirici

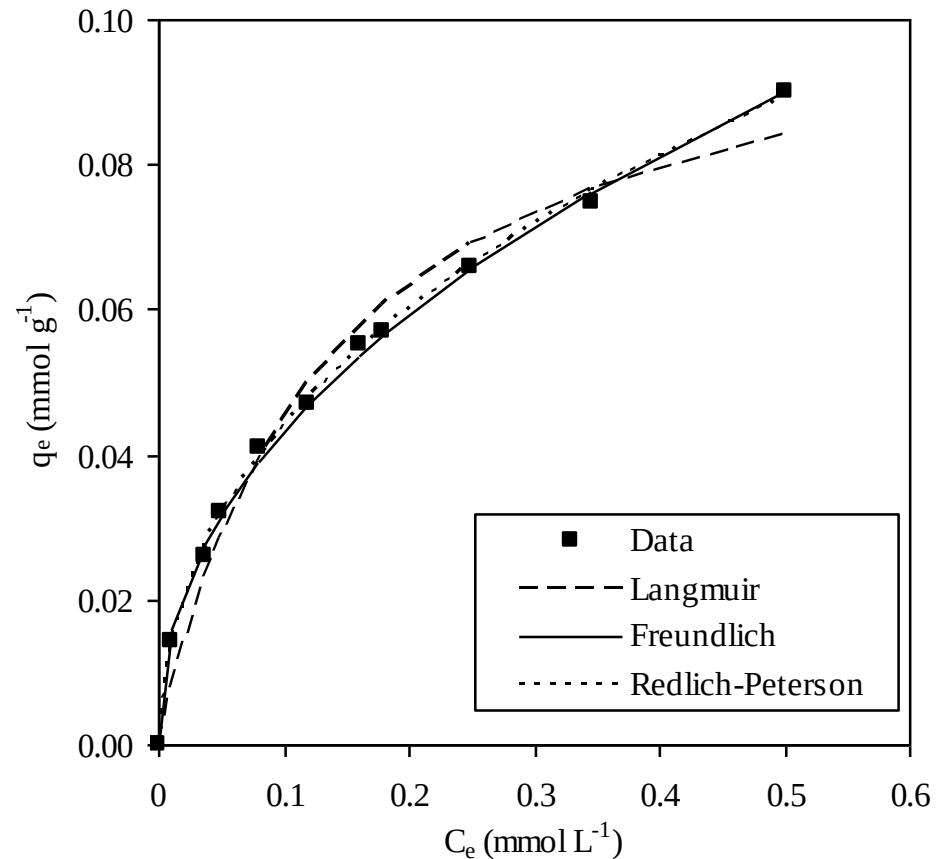
- Descrivono la relazione all'equilibrio tra le concentrazioni dello ione metallico sull'adsorbente e in soluzione acquosa in determinate condizioni operative di T, pH e f.i.
- Sono generalmente caratterizzati da un limitato numero di parametri aggiustabili
- I parametri caratteristici si determinano utilizzando metodi di regressione lineare e non lineare
- Modelli per sistemi monocomponente / multicomponente
- I parametri regrediti non hanno significato chimico

Costruzione isoterme di adsorbimento



$$C_0 V_0 = C_e V_e + q_e \cdot m$$

$$q_e = \frac{C_0 V_0 - C_e V_e}{m}$$



In genere si effettuano più prove di adsorbimento con C_0 di metallo variabili in modo da ottenere tutta l'isoterma riportando q vs. C_f

Isoterma di Langmuir

- E' stata derivata originariamente per descrivere l'adsorbimento di gas su superfici piane di vetro, mica e platino
- La derivazione teorica del modello è basata su diverse ipotesi
 - *superfici piane omogenee con un solo tipo di siti attivi*
 - *ogni sito è in grado di adsorbire una molecola in un monostrato*
 - *reversibilità della reazione di adsorbimento*
 - *molecole adsorbite incapaci di muoversi lateralmente sulla superficie*
 - *stessa energia di adsorbimento per tutti i siti*
 - *interazione trascurabile tra le molecole adsorbite*
- E' stata adattata al caso di metalli in soluzione anche se queste assunzioni sono completamente lontane dalla realtà chimico-fisica dell'adsorbimento di ioni metallici su una matrice biologica

Derivazione dell'isoterma di Langmuir

Velocità adsorbimento

$$r_A = k_A C(1 - \theta)$$

Velocità desorbimento

$$r_D = k_D \theta$$

k_A, k_D : costanti cinetiche

C : c soluto non adsorbito

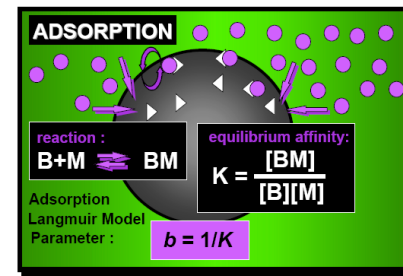
$$\theta = \frac{q_{eq}}{q_{max}} \left\{ \begin{array}{l} \text{Frazione superficie} \\ \text{ricoperta dal soluto ads} \end{array} \right.$$

All'equilibrio $r_A = r_D$

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = \frac{k_A}{k_D} C_{eq} = b C_{eq} \quad (1)$$

$$\theta = \frac{q_{eq}}{q_{max}} = \frac{b C_{eq}}{1 + b C_{eq}} \quad (2)$$

$$q_{eq} = \frac{q_{max} b C_{eq}}{1 + b C_{eq}} \quad (3)$$



Linearizzazioni dell'isoterma di Langmuir

Isoterma di Langmuir	$q = \frac{q_m b C}{1 + b C}$
Linearizzazione Langmuir	$\frac{C}{q} = \frac{1}{q_m b} + \frac{1}{q_m} C$
Linearizzazione Lineweaver-Burk	$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m b} \frac{1}{C}$
Linearizzazione Eadie-Hoffsie	$q = q_m + \frac{1}{b} \frac{q}{C}$
Linearizzazione Scatchard	$\frac{q}{C} = q_m b - b q$

Parametri calcolati utilizzando lo stesso set di dati sperimentali ma linearizzazioni differenti, risultano generalmente diversi

Modelli per sistemi monocomponente

Isotherm	Equation	Notes
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	
Temkin	$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(a_T C_e)$	
Flory-Huggins	$\log\left(\frac{C_0 - C_e}{C_0}\right) = \log K_{FH} + n_{FH} \log\left(\frac{C_e}{C_0}\right)$	
Halsey	$q_e = \left(\frac{K_H}{C_e}\right)^{1/n_H}$	Proposed for representing a multilayer condensation at relatively large distance from the surface
Dubinin-Radushkevich	$q_e = q_D \exp\left[-b_D \left(RT \ln\left\{1 + \frac{1}{C_e}\right\}\right)^2\right]$	Originally proposed for organic compounds sorption in gas phase in porous solids
Brunauer-Emmer-Teller (BET)	$q_e = \frac{q_{BET} b_{BET} C_e}{(C_e - C^*) [1 + (b_{BET} - 1)(C_e / C^*)]}$	Describes multilayer adsorption at the adsorbent surface and assumes that a Langmuir isotherm applies to each layer
Redlich-Peterson	$q_e = \frac{a_{RP} C_e}{1 + b_{RP} C_e^{n_{RP}}}$	Describes adsorption equilibria over a wide concentration range
Sips	$q_e = \frac{q_{mS} (b_S C_e)^{n_S}}{1 + (b_S C_e)^{n_S}}$	Proposed to solve the problem of continuing increase of the adsorbed amount with rising concentration observed for Freundlich isotherm
Toth	$q_e = \frac{K_T C_e}{\left(1 + (K_T C_e)^{n_T}\right)^{1/n_T}}$	Describes sorption onto heterogeneous surfaces

Sistemi multicomponente

- E' spesso necessaria l'analisi di sistemi multicomponente in cui si deve considerare la competizione dei diversi componenti per i siti attivi
 - competizione di differenti metalli pesanti
 - competizione tra metalli pesanti e protoni
 - competizione tra metalli pesanti e metalli alcalini e/o alcalino-terrosi
- Sono spesso riadattamenti di modelli monocomponenti con lo scopo di considerare l'effetto di altre specie in soluzione
- Si distinguono in:
 - modelli predittivi*: parametri determinati solamente sulla base delle isoterme monocomponente
 - modelli predittivi con correzioni*: sono aggiunti parametri correttivi per tener conto della non idealità delle interazioni tra specie che si adsorbono
 - modelli predittivi stimati*: tutti i parametri sono determinati sui dati di sistemi mono- e multicomponente insieme

Modelli predittivi

I parametri sono determinati da isoterme di equilibrio per il singolo componente

Modello di Langmuir (esteso)

$$q_i = \frac{q_{\max_i} \cdot b_i \cdot C_i}{1 + \sum_{k=1}^N b_k \cdot C_k}$$



q_i : quantità specifica di metallo adsorbita
 C_k ($k=1..N$): C_{eq} del k -mo componente
 $q_{i\max}$ e b_i sono ottenuti dalle **singole isoterme**
di ciascun ione metallico

Soluzioni binarie

Modello di Langmuir classico

$$q_1 = \frac{q_{m1} \cdot b_1 \cdot C_1}{1 + b_1 \cdot C_1 + b_2 \cdot C_2}$$

Non è basato sulla competizione
Simula un sistema in cui la presenza di altri metalli può influenzare solo l'affinità del metallo per i siti attivi

Evidenza sperimentale: cambia anche la massima capacità ($q_{\max}$)

Modelli predittivi per sistemi multicomponente

Isotherm	Equation	Notes
Freundlich extension	$q_{e,1} = \frac{n(K_{F,1}/n_1)^{1/n_1} C_{e,1}}{\left[(K_{F,1}/n_1)^{1/n_1} C_{e,1} + (K_{F,2}/n_2)^{1/n_2} C_{e,2}\right]^{1-n}} + \Delta_{F2}$	For binary solution Δ_{F2} and n are functions of single-metal system parameters and residual metal concentrations
Sips extension	$q_{e,i} = \frac{q_{mS,i} b_{S,i} C_{e,i} \left(\sum_{a=1}^N b_{S,a} C_{e,a} \right)^{1/n_i - 1}}{1 + \left(\sum_{a=1}^N b_{S,a} C_{e,a} \right)^{1/n_i}}$	
Redlich-Peterson extension	$q_{e,i} = \frac{a_{RP,i} C_{e,i}}{1 + \sum_{a=1}^N b_{RP,a} C_{e,a}^{n_{RP,a}}}$	
Combined Langmuir-Freundlich	$q_{e,i} = \frac{q_{LF,i} b_{LF,i} C_{e,i}^{1/n_{LF,i}}}{1 + \sum_{a=1}^N b_{LF,a} C_{e,a}^{1/n_{LF,a}}}$	
IAST	$\frac{1}{q_{\text{tot}}} = \sum \frac{z_i}{q_{e,i}}$	q_{tot} is the total amount of sorbed species, z_i is the mole fraction of component i in solid phase, and $q_{e,i}$ is the solid concentration in equilibrium for single-metal systems

Modelli semipredittivi

A volte è necessario aggiungere dei parametri aggiustabili di correzione che tengono conto delle interazioni tra due metalli in soluzione

Modello di Langmuir esteso modificato

$$q_1 = \frac{q_{\max 1} \cdot b_1 \cdot \frac{C_1}{\eta_1}}{1 + b_1 \cdot \frac{C_1}{\eta_1} + b_2 \cdot \frac{C_2}{\eta_2}} \quad q_2 = \frac{q_{\max 2} \cdot b_2 \cdot \frac{C_2}{\eta_2}}{1 + b_1 \cdot \frac{C_1}{\eta_1} + b_2 \cdot \frac{C_2}{\eta_2}}$$



si introducono i termini di interazione η_i
caratteristici di ogni specie e che dipendono
dalla C dell'altro componente

Modelli semipredittivi per sistemi multicomponente

Isotherm	Equation	Notes
Langmuir extension	$q_{e,i} = \frac{q_{\max,i} b_i C_{e,i}}{1 + b_i C_{e,i}} [1 - F_i] \quad F_i = \frac{\sum_{a=1, a \neq i}^N K_i C_{0,a}}{\sum_{a=1}^N K_i C_{0,a}^o}$	K_{ij} are correction parameters and $C_{0,j}$ are the initial concentration
Freundlich extension	$q_{e,1} = \frac{K_{F,1} C_{e,1}^{1/n_1 + b_{11}}}{C_{e,1}^{b_{11}} + a_{12} C_{e,2}^{b_{12}}} \quad q_{e,2} = \frac{K_{F,2} C_{e,2}^{1/n_2 + b_{22}}}{C_{e,2}^{b_{22}} + a_{21} C_{e,1}^{b_{21}}}$	restricted to binary mixtures b_{11} , a_{12} , b_{12} , b_{22} , a_{21} and b_{21} are correction coefficients
Freundlich extension	$q_{e,i} = K_{F,i} C_{e,i} \left(\sum_{a=1}^N a_{ia} C_{e,a} \right)^{1/n_i - 1}$	a_{ia} are correction coefficients

Modelli competitivi

I parametri aggiustabili sono determinati tutti insieme considerando tutti i dati di equilibrio disponibili (sia mono che multicomponente).

Modello di Langmuir competitivo

$$q_i = \frac{q_{\max} \cdot b_i \cdot C_i}{1 + \sum_{k=1}^N b_k \cdot C_k}$$

$q_{\max}$ è la stessa per i diversi sistemi multicomponenti, mentre nel modello di Langmuir predittivo esteso in ciascuna espressione di q_i è presente un diverso q_i^0 che rappresenta la $q_{\max}$ determinata per il sistema singolo



Avere un unico $q_{\max}$ significa che i metalli obbediscono all'ipotesi fondamentale del modello di Langmuir che la superficie sia uniforme e che tutti i soluti competano per gli stessi siti senza competizioni e interazioni tra gli ioni

Modelli di equilibrio meccanicistici

Modelli di equilibrio meccanicistici

- L'interazione metallo-biomassa è rappresentata ipotizzando un set di reazioni fra siti attivi della matrice solida e specie in soluzione
- Si distinguono diversi gradi di complessità, correlata ad una conoscenza sempre più approfondita ed alla caratterizzazione chimico-fisica dell'adsorbente
- Si possono classificare in

modelli meccanicistici che includono uno schema di reazione: combinazione di bilanci di materia dei siti con costanti di equilibrio di reazioni ipotizzate tra specie in soluzione e siti attivi

modelli meccanicistici con correzioni elettrostatiche: considerano l'effetto del potenziale generato in soluzione dalla superficie adsorbente carica e permettono di valutare l'effetto della forza ionica

modelli continui basati sull'eterogeneità dell'adsorbente: introducono funzioni di distribuzione per le costanti di formazione dei complessi sito attivo-specie ionica

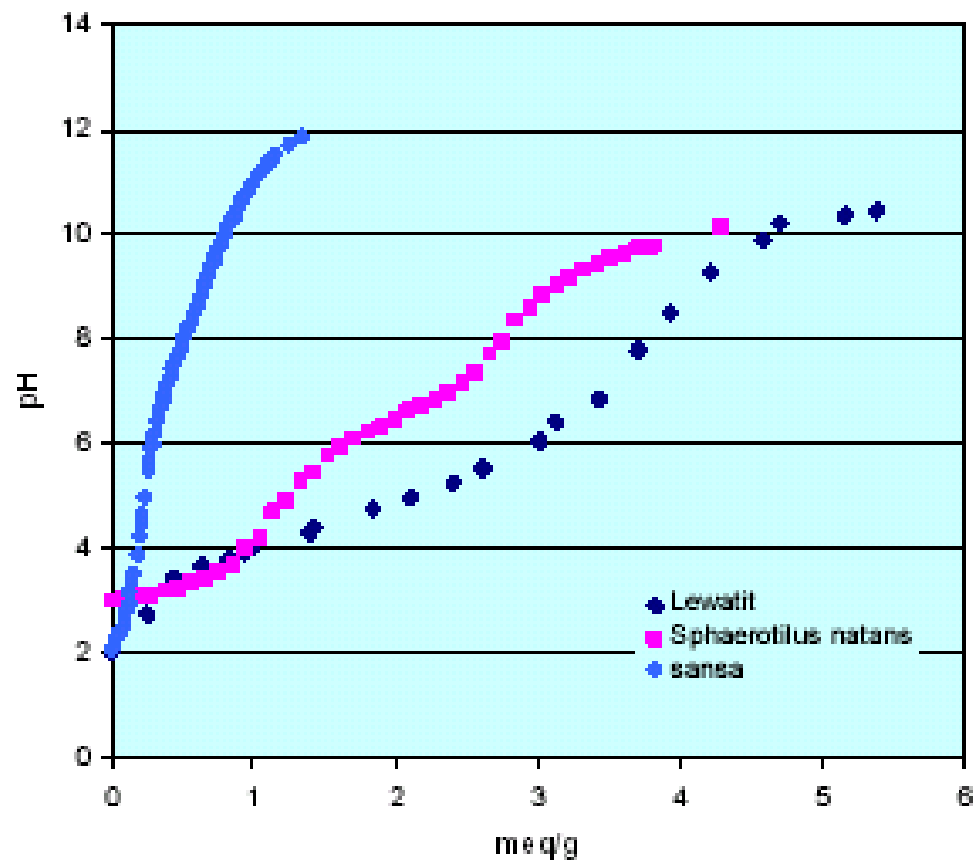
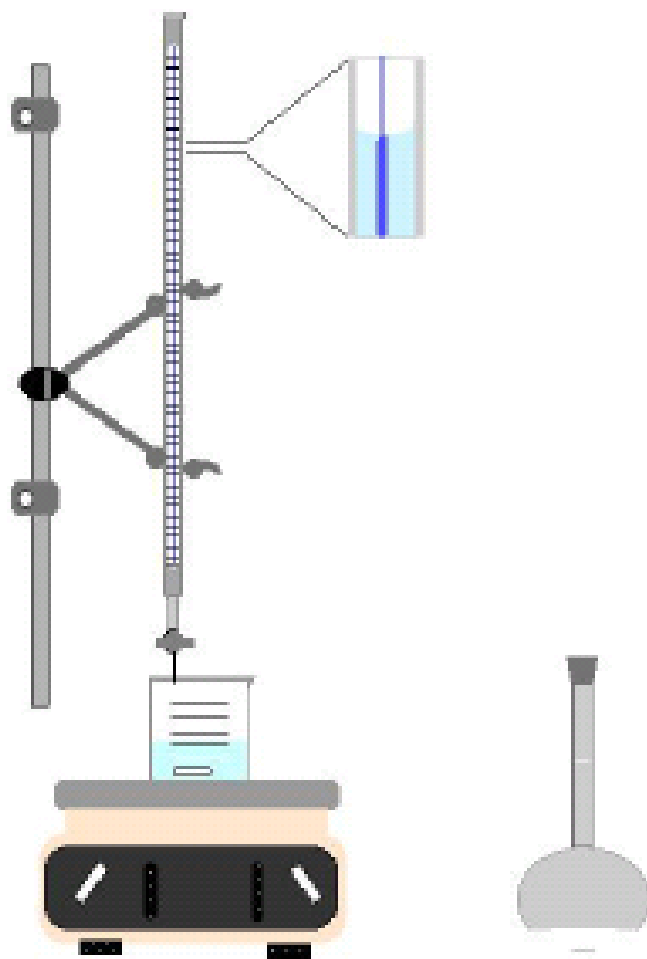
Modelli meccanicistici che includono uno schema di reazione

- Si basano su una descrizione delle reazioni tra siti attivi e specie ioniche in soluzione
 - scambio ionico
 - complessazione
 - microprecipitazione superficiale
- Nello sviluppo di modelli meccanicistici risulta rilevante la **caratterizzazione** preliminare dell'**adsorbente** per l'individuazione dei possibili siti attivi e la guida nella scelta delle reazioni con i metalli in soluzione
- La caratterizzazione dell'adsorbente viene di solito effettuata tramite
 - capacità di scambio ionico (CEC)
 - curve di titolazione potenziometriche e conduttometriche
 - spettrometria IR su solido
 - microscopia a scansione elettronica (SEM)
 - microscopia a trasmissione elettronica (TEM)
 - diffrazione a raggi X
 - risonanza magnetica nucleare (NMR)

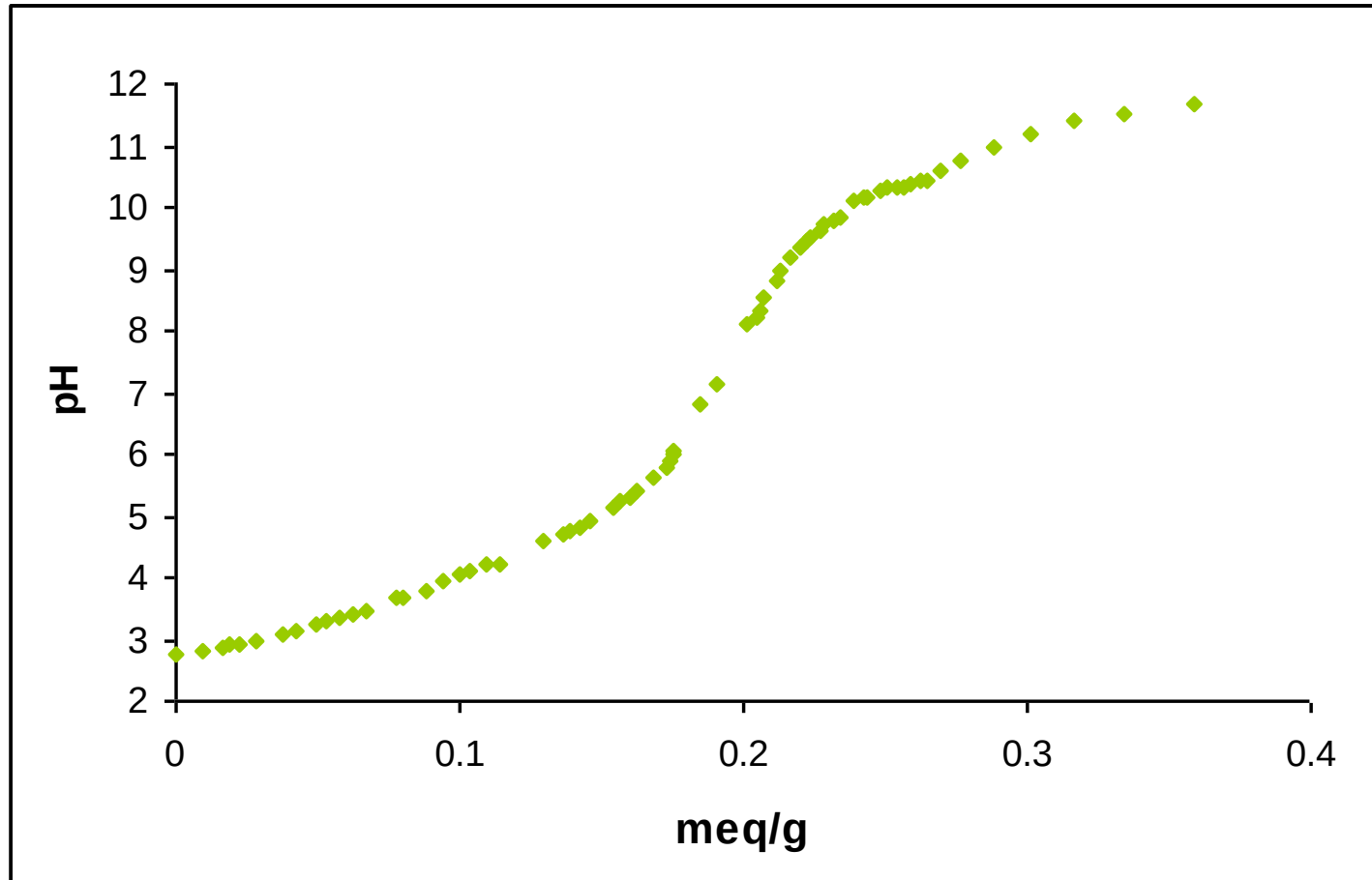
Modellazione delle proprietà acido-base dei siti attivi

- Essendo il pH è il fattore maggiormente influenzante il bioadsorbimento dei metalli, la determinazione delle **proprietà acido-base** è un aspetto prioritario nella caratterizzazione dell'adsorbente
- la natura debolmente acida dei gruppi funzionali presenti sulle biomasse è una caratteristica strettamente correlata alla capacità di legare metalli
- la dissociazione dei siti può generare una carica negativa che facilita le interazioni (sia chimiche che elettrostatiche) con le specie metalliche in soluzione
- Le titolazioni potenziometriche possono essere utilizzate per determinare la natura e la concentrazione dei siti titolabili delle sospensioni di biomassa.

Titolazioni potenziometriche



Curva di titolazione



Curve di titolazione di materiali biologici

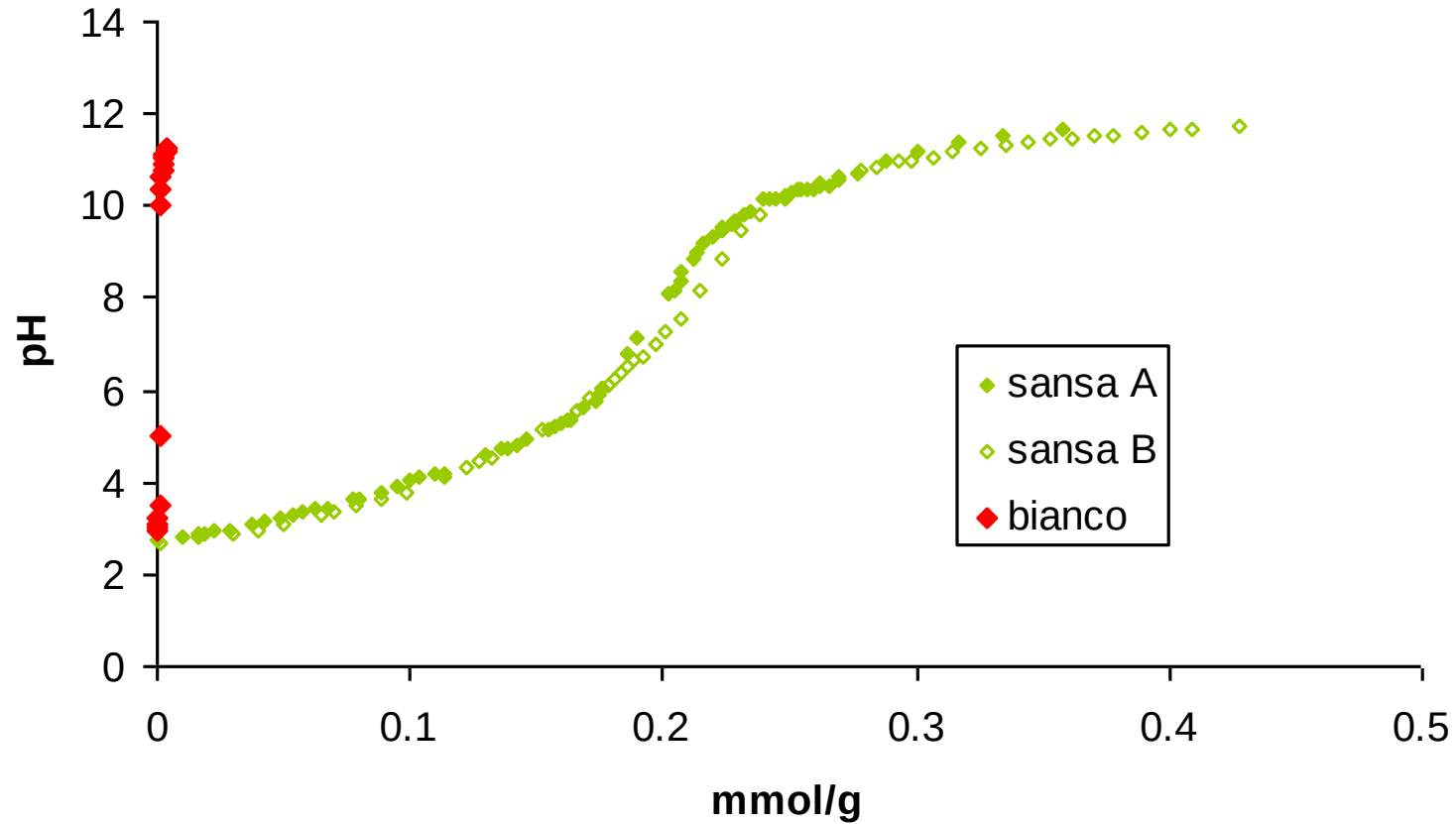
- l'eterogeneità superficiale dell'adsorbente non consente di distinguere siti diversi perché le costanti acide relative costituiscono un continuum sullo spettro del pH
- la derivata di dati sperimentali affetti da errore statistico è caratterizzata da un forte rumore di fondo che rende impossibile distinguere i picchi significativi
- sono caratterizzate da problemi specifici rispetto alle comuni curve di titolazione quali, in particolare, la deriva del pH di equilibrio al variare del tempo di attesa



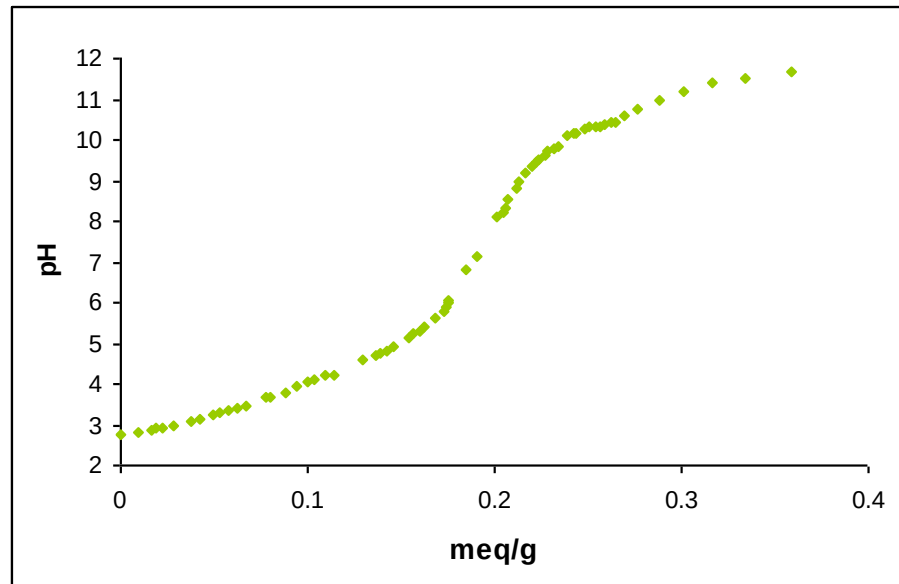
reazioni di parziale idrolisi del materiale durante la titolazione
cinetiche di equilibrio molto lente

Elaborazione curva di titolazione

Titolazioni sansa



Elaborazione della curva di titolazione 1



- Stima della concentrazione totale dei siti: metodo grafico di Gran
- Stima del numero di siti presenti sulle matrici: stima dei flessi orizzontali della curva di titolazione corrispondenti ai punti di massima capacità tamponante, calcolando la derivata per punti al fine di determinare i massimi corrispondenti al massimo potere tamponante delle sospensioni
- Modellazione delle curve di titolazione

Elaborazione della curva di titolazione 2

Metodo di Gran

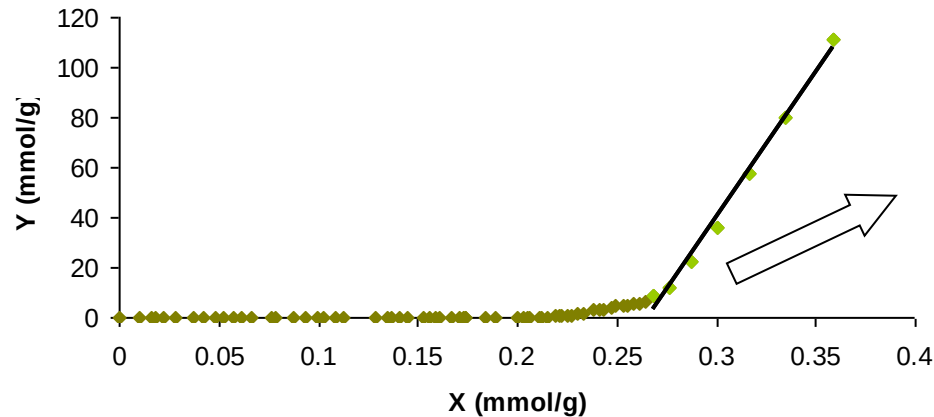
$$[\text{OH}^-] = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} - m_o s_o}{V_o + V_{\text{NaOH}}} = 10^{(\text{pH} - \text{pK}_w)}$$

Valida in condizioni di eccesso di titolante

Estrapolazione lineare dati sperimentali

$$Y = (V_o + V_{\text{NaOH}}) \frac{10^{(\text{pH} - \text{pK}_w)}}{m_o} = X - s_o$$

$$X = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{m_o}$$



s_0 → Capacità adsorbente

Elaborazione curva di titolazione 3

Calcolo della concentrazione di carica negativa dal bilancio di carica

$$Q = \frac{C_t V_t + (|H^+| - |OH^-|) V_{TOT}}{g}$$

Titolazione con acido

carica positiva = carica negativa

$$[H^+] = [OH^-] + [Cl^-] + [S^-]$$

$$[S^-] = [H^+] - [OH^-] - [Cl^-]$$

Titolazione con base

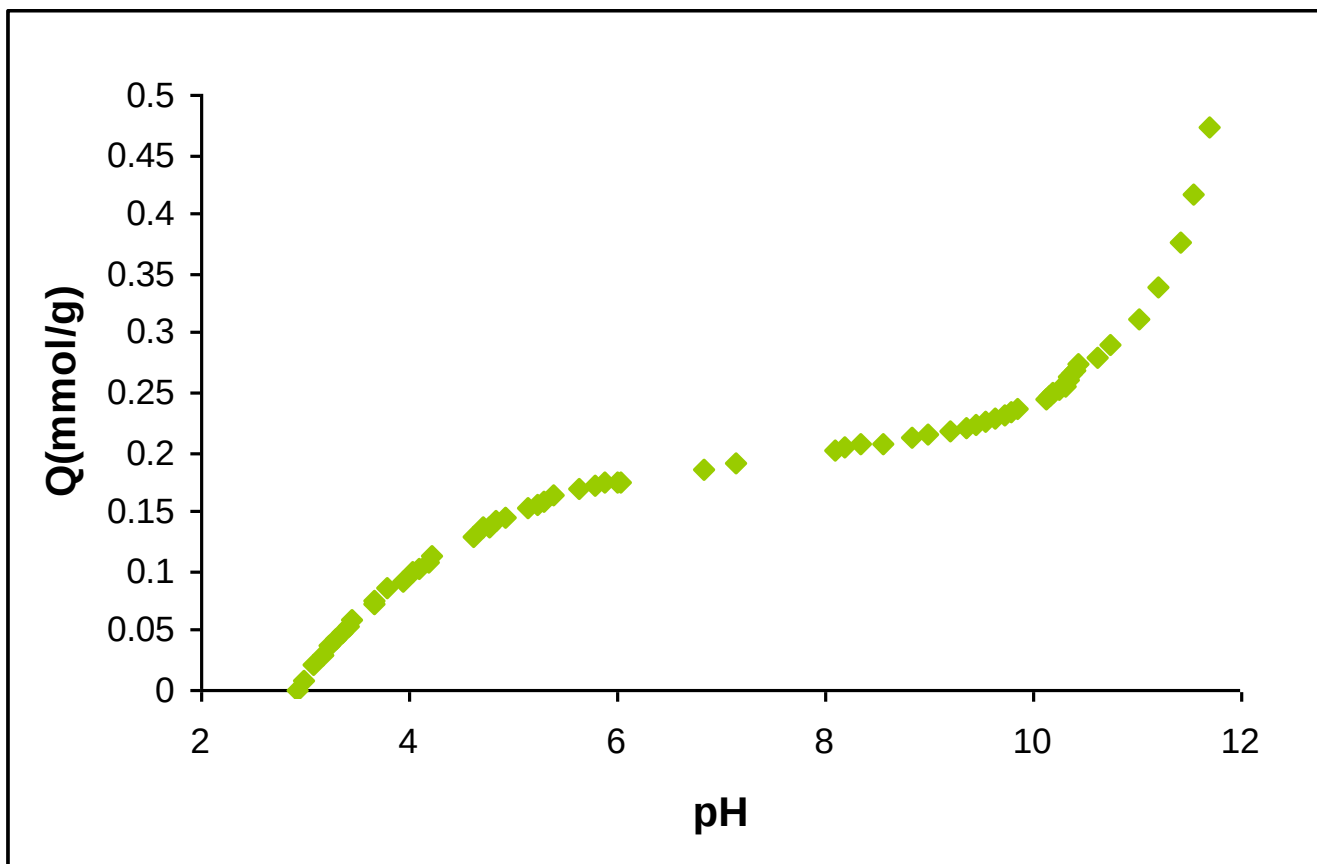
carica positiva = carica negativa

$$[H^+] + [Na^+] = [OH^-] + [S^-]$$

$$[S^-] = [Na^+] + [H^+] - [OH^-]$$

Elaborazione curva di titolazione 4

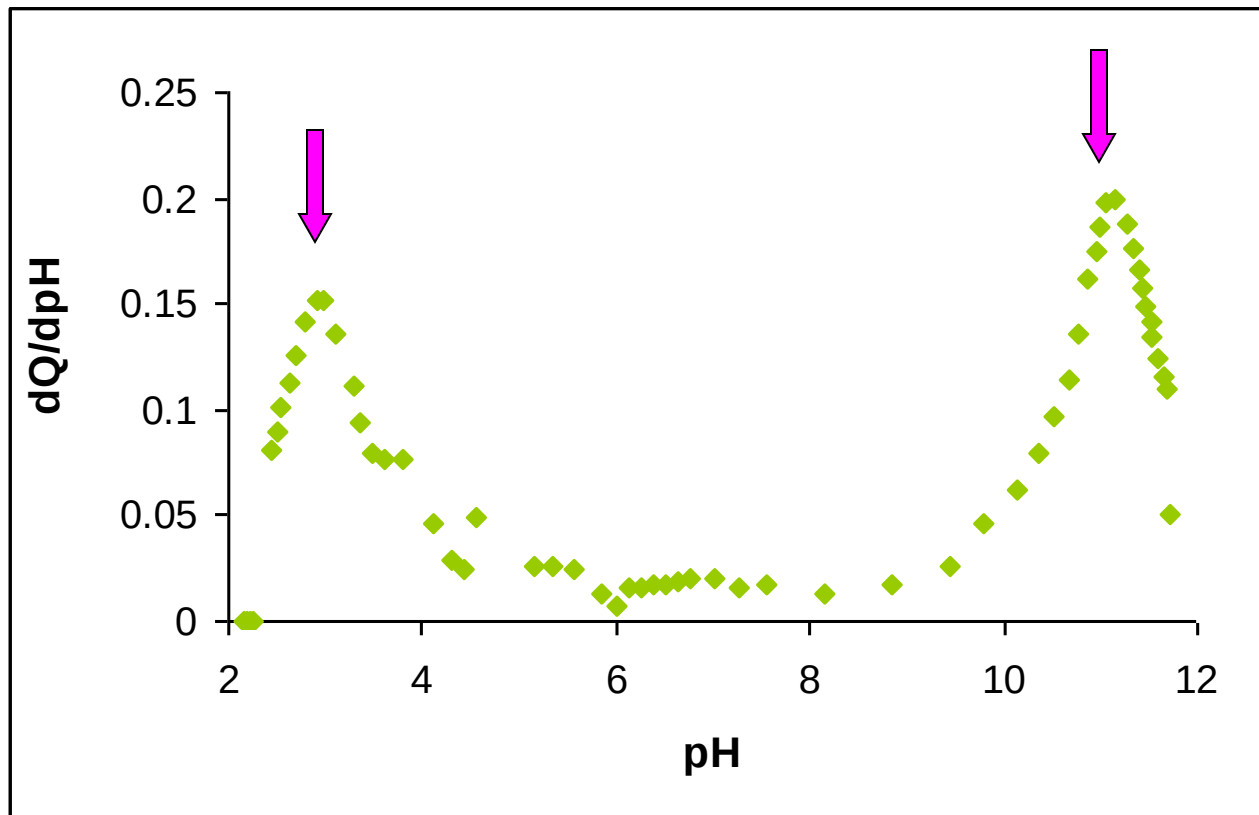
Concentrazione di carica in fase solida



Elaborazione curva di titolazione 5

Calcolo della derivata per punti

$$(dQ/dpH) = f(pH)$$



Approccio meccanicistico

Si considera la matrice eterogenea come la somma di M siti monoprotici

$$Q_H = \sum_{k=1}^M [S_k^-]$$

dove $[S_k^-]$ è la concentrazione della forma deprotonata del k-esimo sito



La concentrazione totale di siti attivi è

$$[S_k]_{Tot} = [S_k^-] + [S_k H] = [S_k^-] (1 + K_{Hk} [H^+])$$

da cui

$$Q_H = [S_k^-] = \sum_{k=1}^M \frac{[S_k]_{Tot}}{1 + K_{Hk} [H^+]}$$

Regression lineare per ottenere i parametri aggiustabili per ognuno dei siti attivi supposti

Elaborazione curva di titolazione 6

$$Q = \sum_{i=1}^n \frac{Q_{\max_i}}{1 + \left(K_{H_i} [H^+] \right)^{m_i}}$$

Concentrazione totale siti attivi

Sulla base della precedente stima dei punti di flesso, la modellizzazione considera due tipologie principali di siti per ciascuna matrice. Q totale è quindi espressa dalla seguente somma

$$Q = \frac{Q_{\max_1}}{1 + \left(K_{H_1} [H^+] \right)^{m_1}} + \frac{Q_{\max_2}}{1 + \left(K_{H_2} [H^+] \right)^{m_2}}$$

Approccio continuo: $0 < m < 1$

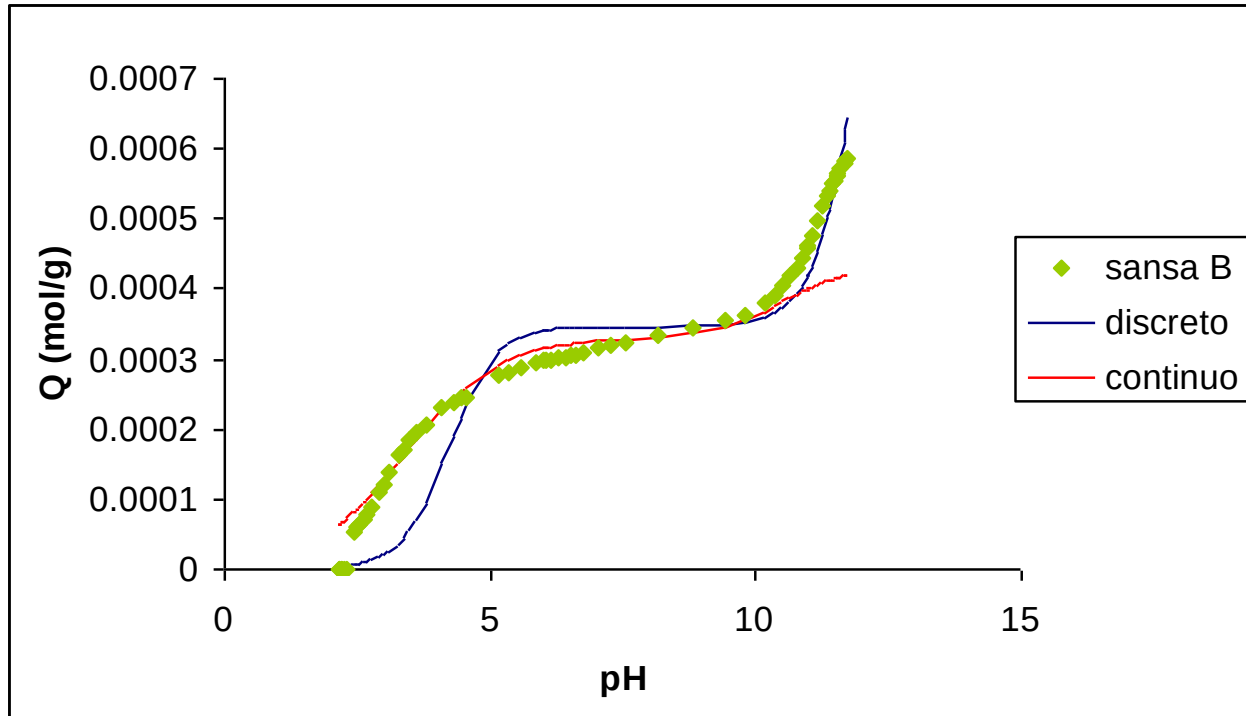
caso eterogeneo

curva di distribuzione continua delle costanti d'affinità tra sito e protone

Approccio discreto: $m = 1$

caso omogeneo con numero finito di siti

Elaborazione curva di titolazione 7



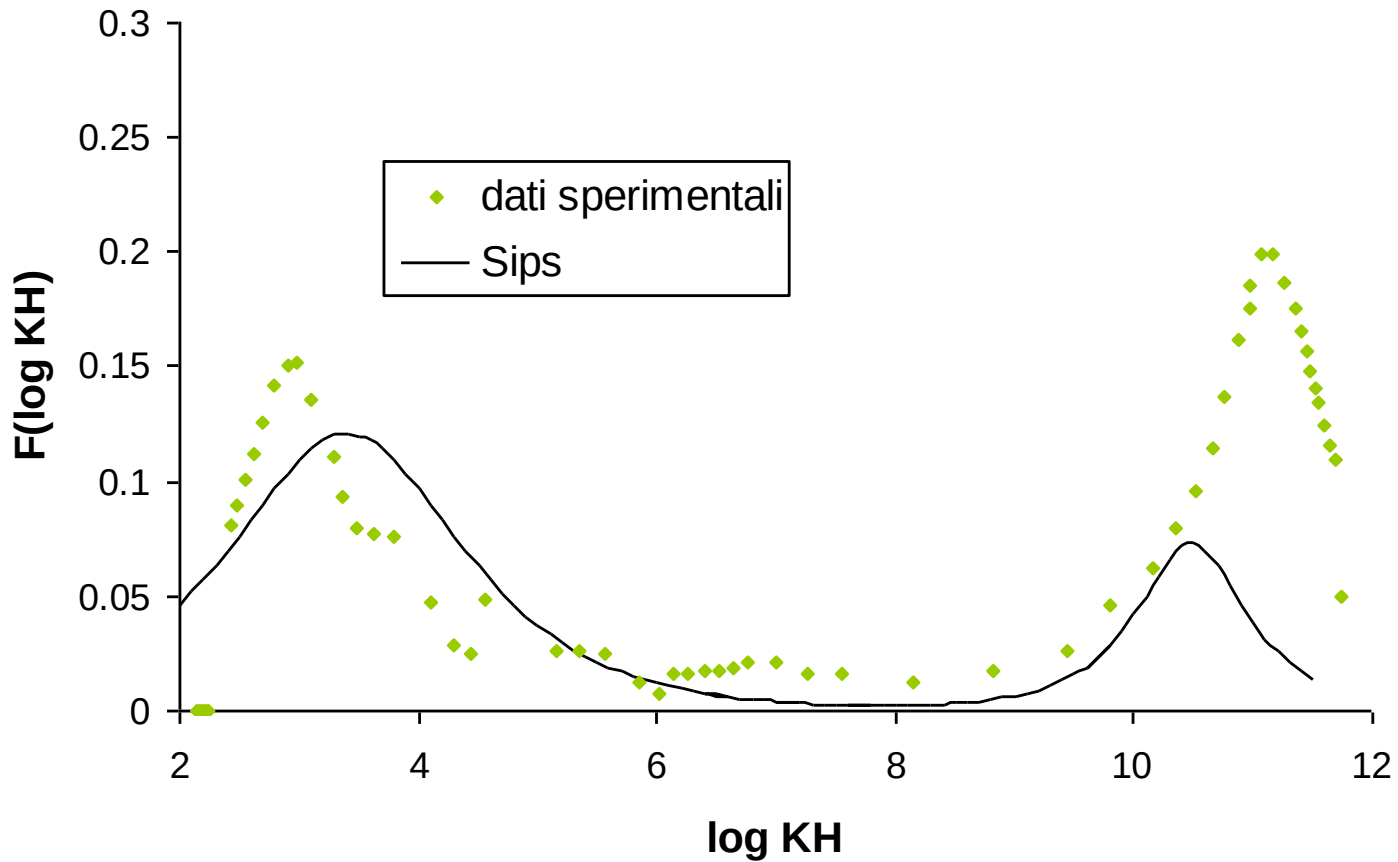
	discreto	continuo
qmax1	0.000346	0.00033
log kh1	4.2	3
m1	1	0.5
qmax2	0.00086	0.000102
log kh2	12	10.5
m2	1	0.7

Elaborazione curva di titolazione 8

- Lo studio dei flessi può essere confrontato inserendo i parametri ottenuti dal modello continuo all'interno della funzione di distribuzione Sips.
- La Sips – Smoothed Instantaneous Power Spectrum – è una funzione di distribuzione che presuppone la conoscenza dei parametri (nel nostro caso quelli del modello) K_H , m , Q .
- K_H è l'affinità media mentre m , compreso tra 0 e 1, determina la deviazione standard associata alla distribuzione.
- La forma della funzione di distribuzione Sips è :

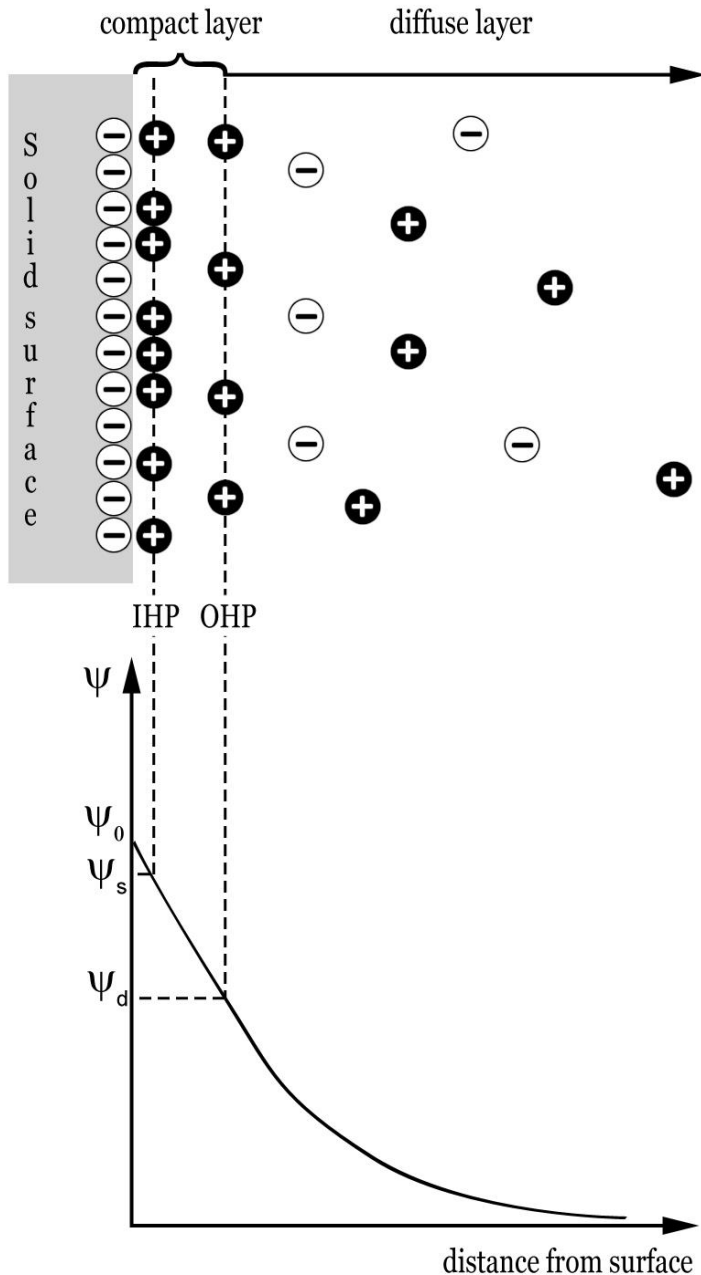
$$f(\log K_H) = \frac{\ln(10)\sin(m\pi)}{\pi \left[\left(\frac{K_H}{\tilde{K}_H} \right)^{-m} + 2\cos(m\pi) + \left(\frac{K_H}{\tilde{K}_H} \right)^m \right]}$$

Elaborazione curva di titolazione 9



Modelli meccanicistici con correzioni elettrostatiche

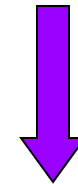
- I siti attivi possiedono proprietà acido-base e deprotonandosi determinano la formazione di una superficie carica
- La carica superficiale sul solido determina a sua volta la formazione all'interfaccia di un **doppio strato elettrico** costituito da una guaina di carica negativa sul solido dovuta alla dissociazione acida dei gruppi funzionali e da una guaina di carica positiva ad essa aderente nella soluzione
- L'importanza del doppio strato elettrico risiede nella necessità di **correggere le concentrazioni degli ioni in soluzione** per un **termine** che considera il **lavoro elettrostatico** per trasportare gli ioni dal bulk della soluzione alla superficie carica adsorbente attraverso un determinato campo di potenziale elettrico



Termine correttivo che include il potenziale al piano di adsorbimento ψ_s

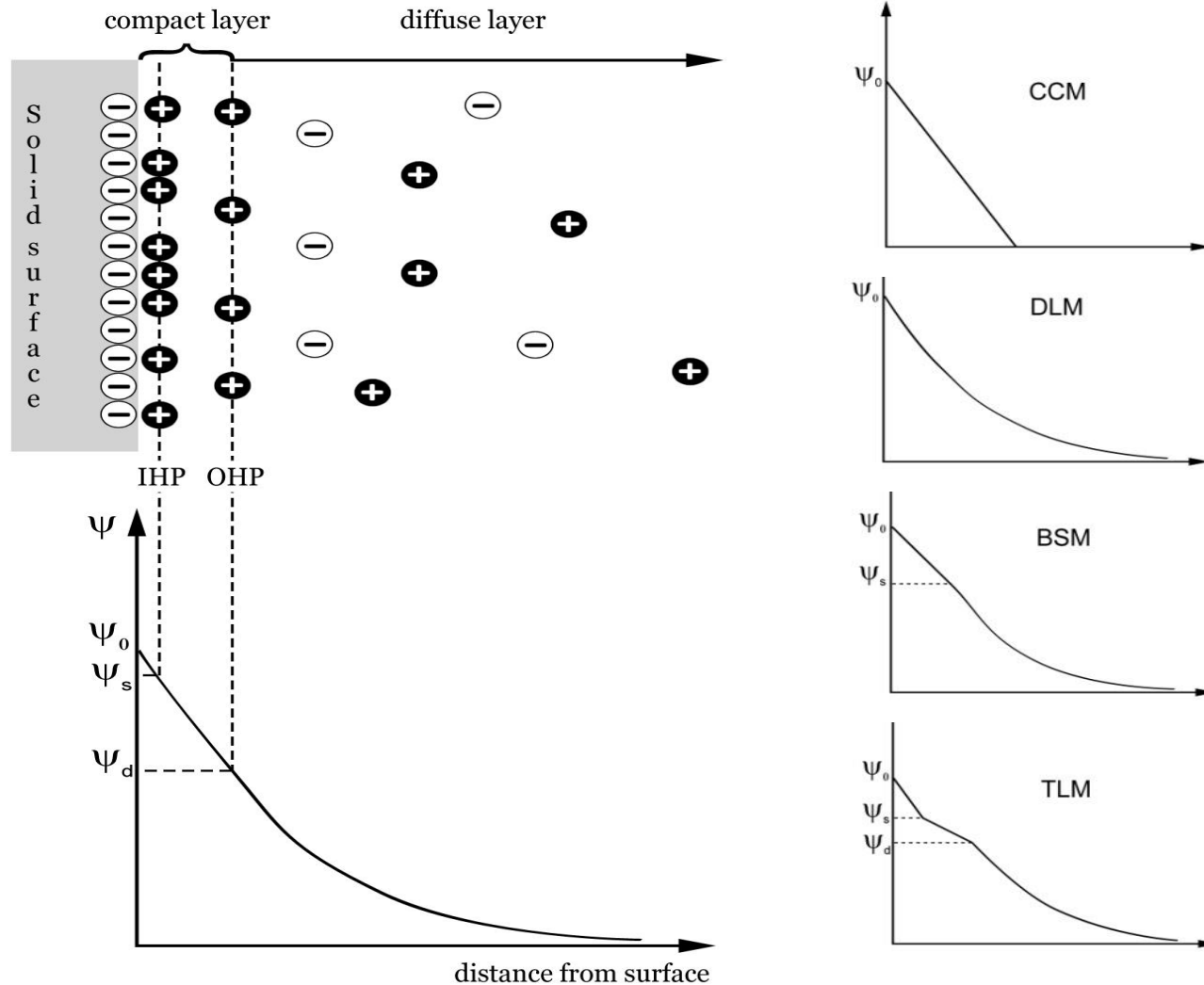
$$\left[\overline{H}^+ \right] = \left[H^+ \right] e^{-\frac{e\psi_s}{kT}}$$

dove e è la carica dell'elettrone, k la costante di Boltzmann e T la temperatura assoluta



Il potenziale può essere valutato risolvendo l'equazione di Poisson-Boltzmann, che si ottiene introducendo una distribuzione di Boltzmann per la densità di carica nell'equazione di Poisson

Modelli multistrato



CCM: constant capacitance model; DLM: diffuse layer model; BSM: basic Stern model; TLM: triple layer model

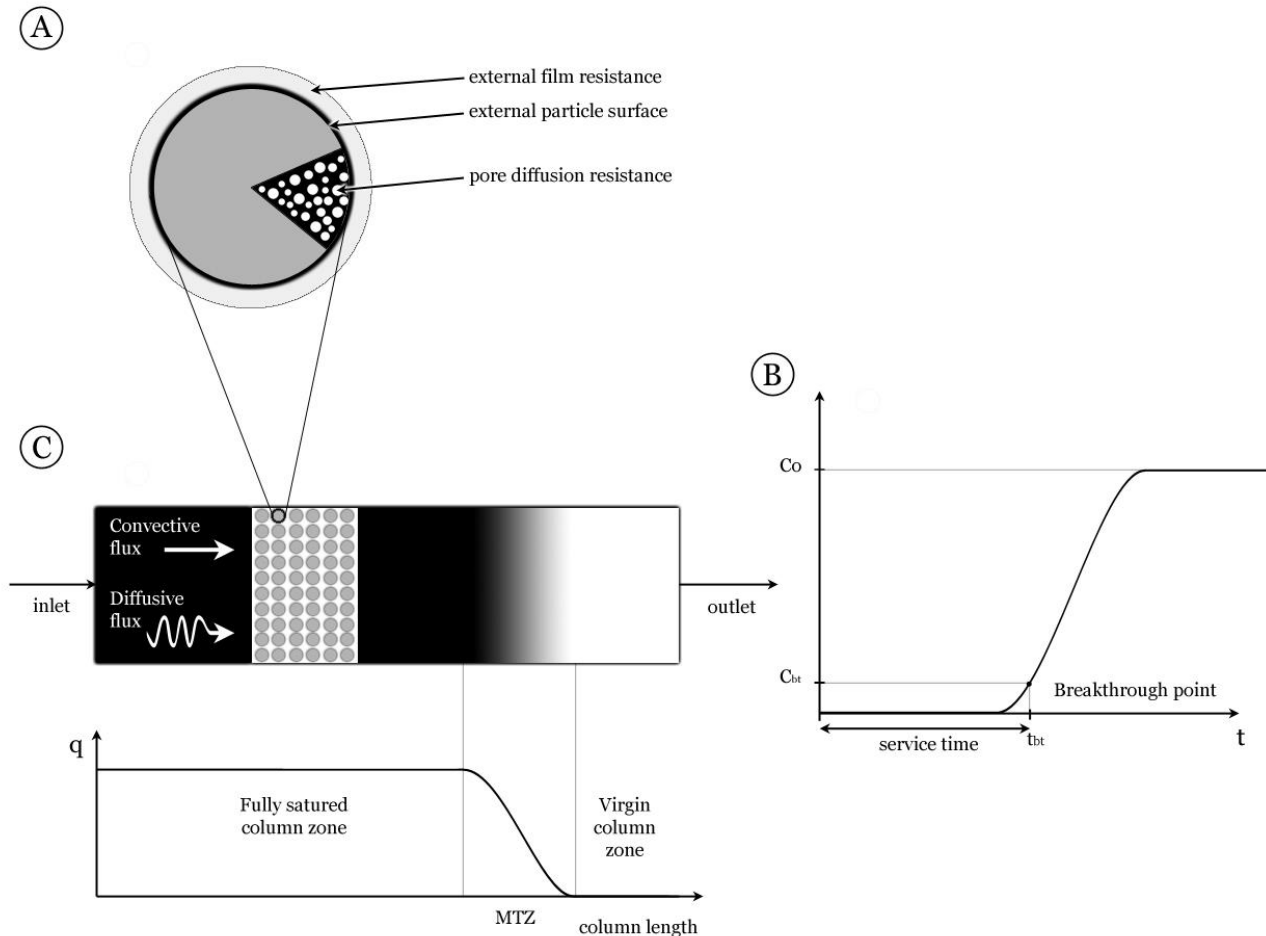
Modelli meccanicistici continui

- I modelli tipo Langmuir in genere difettano nella rappresentazione del bioadsorbimento dei metalli a causa dell'eterogeneità della superficie e viene trascurata la competizione non ideale tra le specie ioniche in soluzione
- A causa dell'eterogeneità della superficie non si può considerare un singolo valore di costante di affinità o una somma di differenti valori, ma un approccio continuo assumendo una funzione di distribuzione delle costanti di affinità.
- La competizione non ideale tra le specie ioniche non può essere descritta in accordo con la classica isoterma di Langmuir assumendo che le specie si adsorbano indipendentemente senza nessun effetto del grado di copertura.

Modelli cinetici

Studi cinetici in reattori batch 1

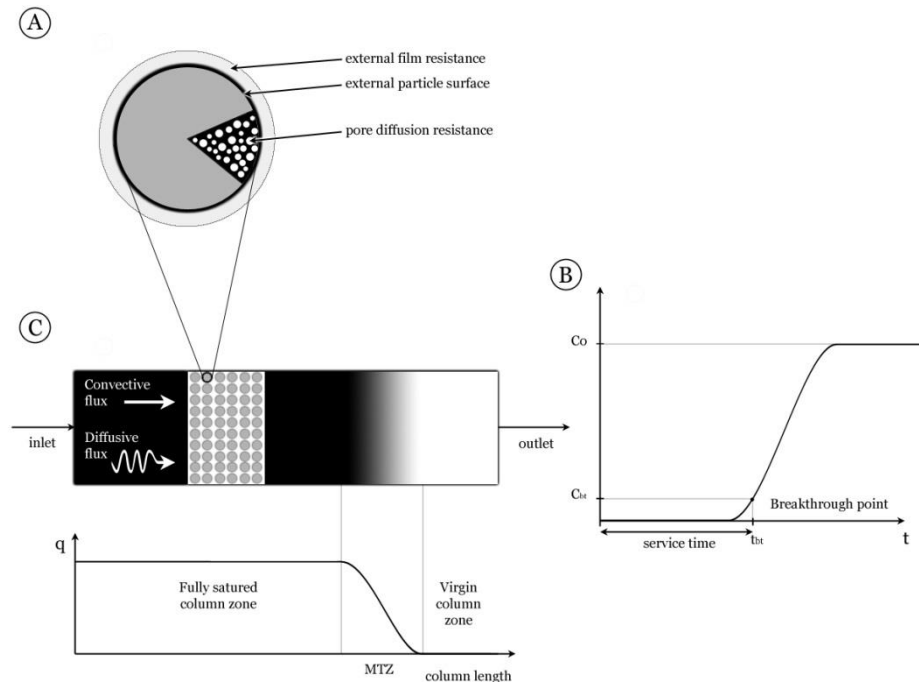
- Prove cinetiche (in batch) di bioadsorbimento sono in genere caratterizzate da una rapida e quantitativa diminuzione della concentrazione di metallo in fase liquida, seguita da un secondo decremento più lento



Studi cinetici in reattori batch 2

Il bioadsorbimento di ioni metallici consiste di vari steps:

- Trasporto di ioni metallici in soluzione
- Trasporto nel film con la diffusione dei metalli attraverso uno strato idrodinamico attorno alla superficie del bioadsorbente
- Diffusione intraparticellare attraverso il materiale bioadsorbente
- Reazione chimica dei leganti con i siti attivi



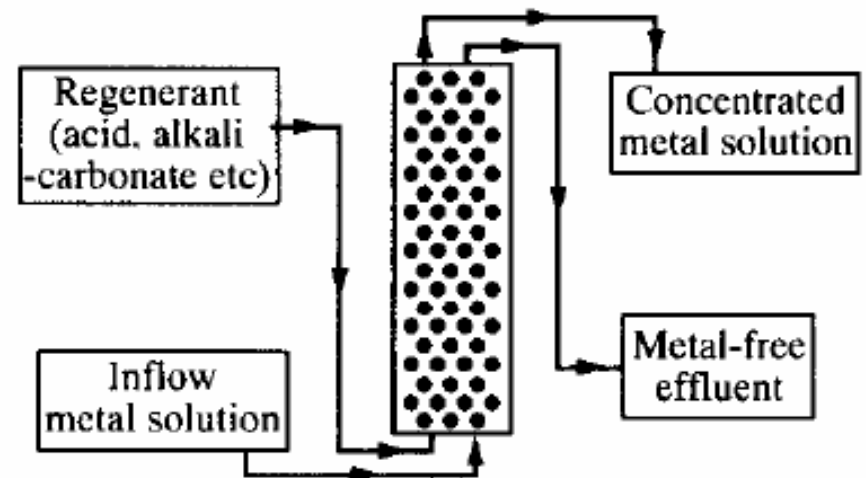
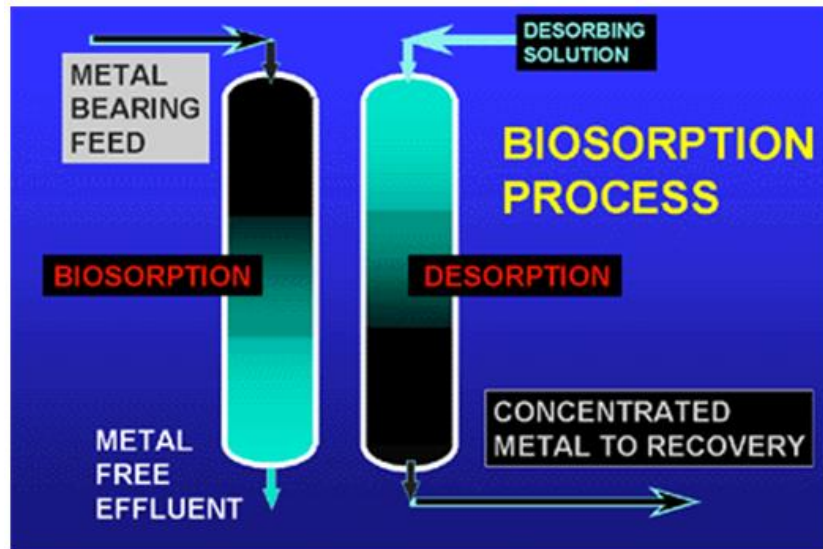
Modelli cinetici empirici

Modello	Equazione
Modello dello pseudo primo ordine	$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_e - q)$
Modello dello pseudo secondo ordine	$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_e - q)^2$
Equazione di Elovich	$\frac{dq}{dt} = \alpha_E \exp(-\beta_E q)$
Equazione di Ritchie	$\frac{d\theta}{dt} = \alpha_R (1 - \theta)^{n_R}$
Modello del terzo ordine	$\frac{dq}{dt} = k_d C (q_e - q)^2$
Modello reversibile del primo ordine	$\frac{dq}{dt} = -\frac{dC}{dt} = k_1 C - k_2 q$
Modello di Langmuir-Hinshelwood	$\frac{dC}{dt} = \frac{k_1 C}{1 + k_2 C}$

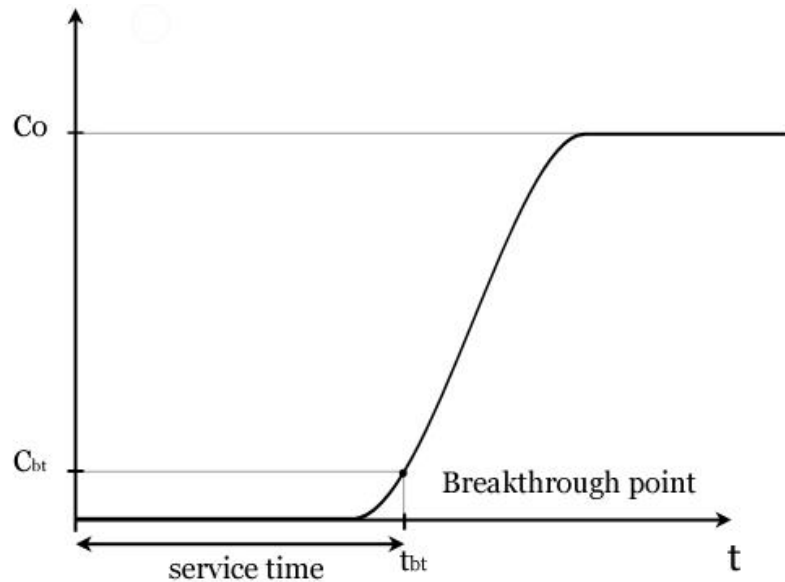
Modelli dinamici

Modelli dinamici in processi in continuo

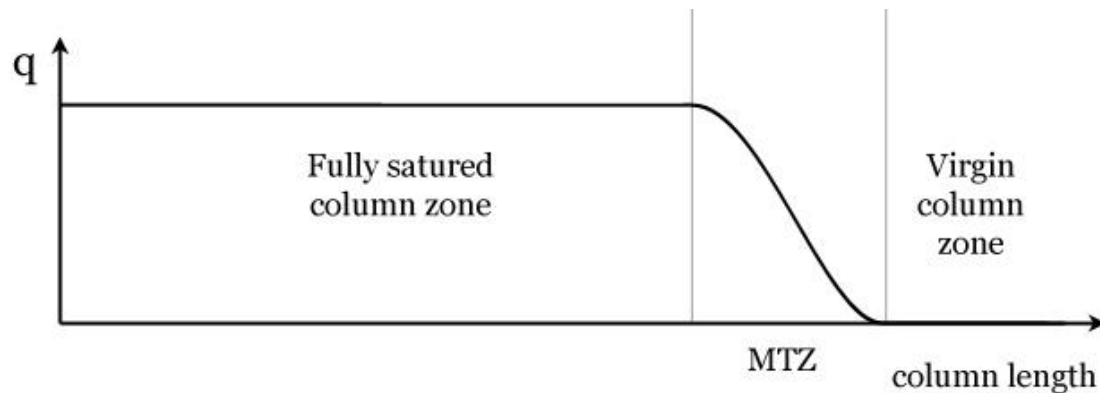
- I modelli dinamici sono in grado di rappresentare e prevedere il comportamento di processi continui o semi-continui
- Applicazioni in piena scala di processi di bioadsorbimento sono strettamente correlati allo sviluppo di trattamenti in continuo
- Le configurazioni reattoristiche maggiormente utilizzate sono le colonne a letto fisso con particelle immobilizzate
- In alternativa possono essere utilizzati anche reattori a membrana



Colonne a letto fisso



Il comportamento dinamico delle colonne a letto fisso viene descritto in termini di profili di concentrazione dell'effluente in funzione del tempo (**curve di breakthrough**)



MTZ: mass transfer zone

È la regione della colonna in cui la concentrazione del soluto nella fase liquida cambia dal 90% al 10% del suo valore in ingresso

Modelli approssimati 1

Modello di Thomas

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_{Th}}{F}(q_m m - C_0 V_{eff})\right)}$$

Modello di Adams-Bohart

$$\ln \frac{C}{C_0} = k_{AB} C_0 t - k_{AB} q_m \frac{H}{u}$$

Modello di Wolborska

$$\ln \frac{C}{C_0} = \frac{k_f C_0}{q_m} t - \beta_f \frac{H}{u} \quad \text{con} \quad \beta_f = \frac{u}{2D_e} \left(\sqrt{1 + \frac{4k_f D_e}{u^2}} - 1 \right)$$

Modelli approssimati 2

Modello di Clark

$$\frac{C}{C_0} = \left(\frac{1}{1 + Ae^{-rt}} \right)^{1/n-1} \quad \text{con} \quad A = \left(\frac{C_0^{n-1}}{C_{bt}^{n-1}} - 1 \right) e^{rt_{bt}} \quad \text{e} \quad R(n-1) = r \quad R = \frac{k_{cl}}{u} v$$

Modello di Yoon e Nelson

$$\ln \frac{C}{C_0 - C} = k_{YN} t - \tau k_{YN}$$

Modelli di trasferimento di massa 1

- I modelli approssimati in genere rappresentano adeguatamente le curve di breakthrough sperimentali
- Tuttavia la loro validità è limitata al range di concentrazioni utilizzate durante i test in colonna in laboratorio e non includono gli effetti del pH e della forza ionica
- Lo sviluppo di modelli meccanicistici di trasferimento di massa sono in grado di prevedere l'effetto delle condizioni operative sulle prestazioni della colonna
- L'approccio generale consiste nel risolvere le equazioni di bilancio di massa per il soluto trasportato attraverso la fase liquida e bioadsorbito dalla fase solida.

Modelli di trasferimento di massa 2

Biosorption system	Model assumptions	Equilibrium model	Mass Balance equations	Reference
Cu biosorption by <i>Sargassum fluidans</i>	Sorptive process inside the pores	Langmuir model	$\frac{\partial x}{\partial \tau} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 x}{\partial z^2} - \xi \frac{\partial x}{\partial z} - \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} St (x - x_p)$ $\frac{\partial x_p}{\partial \tau} = -\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon_p} \frac{\partial y}{\partial \tau} + \frac{St}{\varepsilon_p} (x - x_p)$ $\frac{\partial y}{\partial \tau} = Da \left(\sigma \frac{Kx_p}{\frac{1}{\rho_p} + Kx_p} - y \right)$	Reverberi et al., 2009
Cu biosorption by Ca-preloaded <i>Sargassum fluidans</i>	Combined film and intraparticle mass transfer resistance	Competitive ion exchange model	$\frac{\partial x}{\partial \tau} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 x}{\partial z^2} - \frac{\partial x}{\partial z} - D_{eff} \left(\frac{\partial y}{\partial \tau} \right)$ $\frac{\partial y}{\partial \tau} = Sh_m (y_c - y)$	Naja and Volesky, 2006
U biosorption by <i>Sargassum fluidans</i> , Cd biosorption by <i>Ascopyllum nodosum</i>	Rapid local equilibrium	Linear, Langmuir, and Freundlich models	$\frac{\partial x}{\partial \tau} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 x}{\partial z^2} - \frac{\partial x}{\partial z} - D_e \left(\frac{\partial y}{\partial \tau} \right)$ $\frac{\partial y}{\partial \tau} = \frac{\partial y}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial \tau}$	Hatzikioseyan et al., 2001
Heavy metal biosorption by <i>Sphagnum</i> peat moss immobilised in polysulfone matrix	No axial dispersion	Competitive Langmuir model	$\frac{\partial x}{\partial \tau} = -\frac{\partial x}{\partial z} - P_i (y_c - y)$ $\frac{\partial y}{\partial \tau} = P_i (y_c - y)$	Trujillo et al., 1991
Cu biosorption by marine algae <i>Gelidium</i>	External film diffusion and internal mass transfer resistance described separately by linear driving force approximation	Langmuir model	$\frac{\partial x}{\partial \tau} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 x}{\partial z^2} - \frac{\partial x}{\partial z} - \xi N_d (y_c - \langle y \rangle)$ $\frac{\partial \langle y \rangle}{\partial \tau} = N_d (y_c - \langle y \rangle)$ $\frac{\partial \langle y \rangle}{\partial \tau} = \frac{N_d}{\xi} (y - y_c)$	Vilar et al., 2008b