

ANGELO BORRONI, BRUNO MAZZA, GIUSEPPE NANO

# **EFFICIENZA DI DEADSORBIMENTO DA CARBONI ATTIVI DI INQUINANTI ORGANICI**

ESTRATTO DA **aes** – RIVISTA DELL'ANTINQUINAMENTO - anno IV - n. 11 - novembre 1982

---

ERIS S.p.A. - Edizioni per l'industria - 20124 Milano - P.zza Repubblica, 26.

# EFFICIENZA DI DEADSORBIMENTO DA CARBONI ATTIVI DI INQUINANTI ORGANICI

È in particolare evidenziata l'esistenza di un intervallo "critico" di quantità adsorbita (per una certa massa di adsorbente solido) entro il quale l'efficienza di deadsorbimento non risulta costante, ma varia sensibilmente presentando un minimo.

ANGELO BORRONI,  
BRUNO MAZZA,  
GIUSEPPE NANO

**L'** impiego di carboni attivi nel prelievo di inquinanti ambientali trova larga applicazione (1, 2, 3) in ragione del fatto che rende più semplici e più flessibili le tecniche di raccolta, consente il prelievo di un gran numero di inquinanti anche contemporaneamente presenti e, soprat-

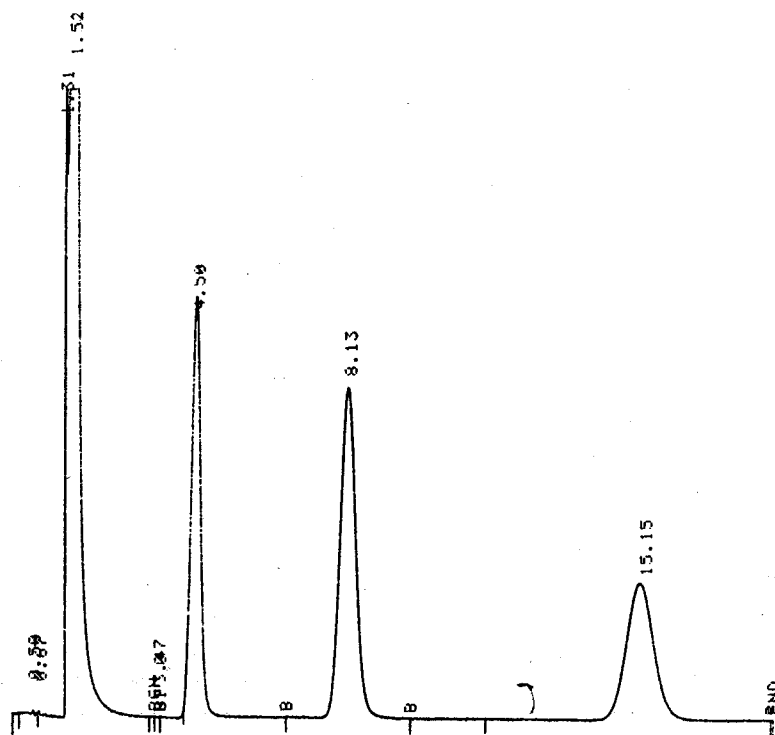
tutto, rende quanto mai agevole il campionamento personale (campionatori passivi). A differenza di altre tecniche, però, in questo caso per procedere alla determinazione analitica degli inquinanti è preventivamente necessario un loro deadsorbimento, ad es. mediante eluizione con adatto mezzo solvente. Poichè, in ge-

nere, non si verifica un completo recupero di inquinante dall'adsorbente solido all'eluente; per poter interpretare correttamente i risultati delle analisi bisogna conoscere l'"efficienza di deadsorbimento", che può essere definita come il rapporto tra la quantità di inquinante presente nell'eluente e la quantità adsorbita. È evi-

Fig. 1 — Metodo gascromatografico e cromatogramma ottenuto iniettando 1 µl di soluzione di solfuro di carbonio contenente 0,03% di benzene, 0,04% di toluene e 0,03% di m-xilene (in volume).

```

METHOD 1
ANALYZER CONTROL
INT TEMP 200
DET ZONE 1,2 200 200
INX TEMP 25
FLOW R.B 20 20
INLET OVEN TEMP.TIME 20 000
DATA PROC
STD.MI.SMP.MI 1.0000 1.0000 0
FACTOR SCALE 1 - 1
TIMES 20.00 3.51 4.50 8.10 15.10 127.67
SENS-DET RANGE 65 4 0.00 2 0 0
INJ-RIP 1.000 0.00
TOL 0.0000 0.050 1.0
REF PK 1.000 4.00 5.00 4.50
STD NAME
PT PF CONC NAME
4.50 4.506 10.0000 BENZENE
8.10 4.657 10.0000 TOLUENE
15.10 4.906 10.0000 M-XILENE
EVENT CONTROL
ATH-CHART-DELAY 0 10 0.01
TIME DEVILE FUNCTION NAME
5.45 NO INT NI 0
INST 1 MEIN 1 FILE 16
PIN 0 MIX 13 : 10,6 11 : 27 : 01
SENSITIVITIES 65 4
TIME OPER RC PPT PF NAME
4.50 1.3140 1.000 4.506 0.0101 BENZENE:
8.13 1.2011 1.000 4.637 0.0104 TOLUENE:
15.15 1.2492 5.366 4.906 0.0100 M-XILENE:
    
```



**Tabella 1 — Determinazione della quantità ottimale di eluente (solfo di carbonio).**

Q <sub>i</sub>	Q <sub>L</sub>	N	D	S
0,4	0,4	8	88,75	0,82
0,6	0,6	8	90,26	1,22
0,8	0,8	8	90,36	1,55
1,0	1,0	8	92,89	1,82
1,6	1,6	8	97,84	1,03
2,0	2,0	8	97,79	0,99

Simboli utilizzati: Q<sub>i</sub> (μl) = quantità di inquinante (benzene) iniettata nel carbone attivo (100 mg); Q<sub>L</sub> (ml) = quantità di eluente utilizzata; N = numero di prove effettuate; D (%) = efficienza di deadsorbimento; S = deviazione standard.

**Tabella 2 — Determinazione della quantità ottimale di eluente (solfo di carbonio). Simboli utilizzati: v. Tab. 1.**

Q <sub>i</sub>	Q <sub>L</sub>	N	D	S
0,8	1,0	8	92,44	1,04
0,8	1,2	8	93,56	1,50
0,8	1,4	8	94,81	0,80
0,8	1,6	8	95,45	1,10
0,8	1,8	8	95,34	1,82
0,8	2,0	8	95,46	1,75

dente che eventuali incertezze o errori nella conoscenza dell'efficienza di deadsorbimento possono portare a sovrastimare o sottostimare la presenza di un inquinante in un determinato ambiente; nel caso poi di ricerche fondamentali di valutazione di metodiche, apparecchiature o materiali diversi, possono portare ad errate conclusioni.

Si pone così il problema di una corretta determinazione dell'efficienza di deadsorbimento e quindi della messa a punto di una procedura di prelievo-analisi che consenta di minimizzare l'errore legato a tale determinazione. Attualmente i metodi di determina-

zione più utilizzati consistono nel sottoporre al procedimento di eluizione diversi campioni di carbone attivo in cui siano presenti quantità note di inquinante, calcolando così un'efficienza media di deadsorbimento; oppure, in alternativa, nell'effettuare due eluizioni successive di uno stesso campione di carbone attivo calcolando l'efficienza di deadsorbimento come rapporto tra la differenza delle quantità di inquinante deadsorbite nelle due eluizioni e la quantità deadsorbita nella prima eluizione. Entrambe queste tecniche presuppongono un andamento pressoché costante dell'efficienza di deadsorbimento al variare della quantità di inquinante adsorbita.

Lo studio sperimentale svolto relativamente a benzene, toluene e m-xilene ha avuto come scopo primario quello di determinare le leggi fenomenologiche di dipendenza dell'efficienza di deadsorbimento da alcuni tra i principali fattori in gioco e cioè:

- il rapporto tra la quantità di eluente e la massa di carbone attivo;
- la quantità di inquinante

adsorbita su una certa massa di carbone attivo;

— la contemporanea presenza di più inquinanti adsorbiti. In secondo luogo, si è tentato di trarre delle conclusioni sulle metodiche di prelievo-analisi che vengono normalmente utilizzate.

## Materiali e metodi

Le prove sono state condotte con campioni preparati iniettando quantità note di inquinante in 100 mg di carbone attivo (Merck Aktivkohle 20÷35 mesh) preventivamente essiccato a 110÷120° C per 1 h e rinchiuso, dopo raffreddamento in essiccatore, in una fiala di vetro con setto perforabile. Dopo 24 h dalla preparazione si è proceduto al deadsorbimento con 2 ml di solfuro di carbonio.

Le analisi dell'inquinante solubilizzato sono state effettuate con gascromatografo Perkin-Elmer Sigma 3 (con rilevatore di tipo FID) interfacciato con integratore Perkin-Elmer Sigma 10. Si sono utilizzate colonne da 2 m x 3,17 mm di acciaio inossidabile riempite con 15% Carbowax 20M supportata da Chromosorb W 80

**Tabella 3 — Efficienze di deadsorbimento del benzene. (\*) Miscela: 30% benzene, 40% toluene, 30% m-xilene (in volume).**

	Q <sub>i</sub>	Q	N	D	S
Benzene puro	0,4	0,4	30	94,17	1,84
	0,6	0,6	30	92,57	2,32
	0,8	0,8	30	95,53	2,53
	1,0	1,0	30	97,80	1,28
	1,4	1,4	30	97,88	1,55
Benzene in miscela (*)	1,0	0,3	30	96,93	2,05
	1,4	0,42	30	96,17	1,12
	1,6	0,48	30	95,21	1,15

Simboli utilizzati: Q<sub>i</sub> (μl) = quantità di inquinante o di miscela di inquinanti iniettata nel carbone attivo (100 mg); Q (μl) = quantità di inquinante corrispondentemente presente nel carbone attivo; N = numero di prove effettuate; D (%) = efficienza di deadsorbimento; S = deviazione standard.

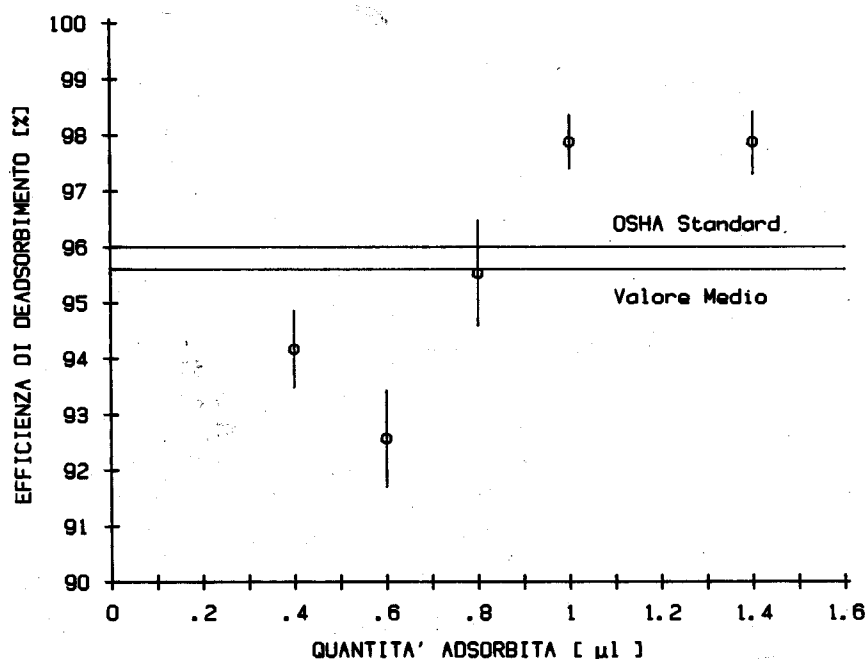
**Tabella 4 — Efficienze di deadsorbimento del toluene. (\*) Miscela: 40% toluene, 30% benzene, 30% m-xilene (in volume). Simboli utilizzati: v. Tab. 3.**

	Q <sub>i</sub>	Q	N	D	S
Toluene puro	0,4	0,4	30	97,15	1,91
	0,6	0,6	30	95,28	1,13
	0,8	0,8	30	95,16	1,09
	1,0	1,0	30	96,03	1,18
	1,4	1,4	30	96,02	1,29
Toluene in miscela (*)	1,0	0,4	30	95,18	2,42
	1,4	0,56	30	94,21	1,81
	1,6	0,64	30	93,20	1,42

**Tabella 5 — Efficienze di deadsorbimento del m-xilene. (\*) Miscela: 30% m-xilene, 30% benzene, 40% toluene (in volume). Simboli utilizzati: v. Tab. 3.**

	Q <sub>i</sub>	Q	N	D	S
m-Xilene puro	0,4	0,4	30	97,20	2,32
	0,6	0,6	30	93,37	2,01
	0,8	0,8	30	94,09	2,38
	1,0	1,0	30	96,11	2,06
	1,4	1,4	30	95,50	2,15
m-Xilene in miscela (*)	1,0	0,3	30	97,13	3,32
	1,4	0,42	30	95,24	1,87
	1,6	0,48	30	94,31	1,69

**Fig. 2 — Andamento dell'efficienza di deadsorbimento per il benzene puro in funzione della quantità adsorbita (su 100 mg di carbone attivo).**



÷ 100 mesh. Gas di trasporto: azoto. Il metodo gascromatografico e un tipico cromatogramma ottenuto sono illustrati in Fig. 1.

L'efficienza di deadsorbimento è stata calcolata come rapporto tra la quantità di inquinante presente nella soluzione di solfuro di carbonio all'equilibrio con la fase solida e la quantità inizialmente iniettata nel carbone attivo.

Per ogni prova relativa ad una data quantità di un dato inquinante, sono state preparate 3 fiale e per ogni fiala sono state eseguite 10 analisi; sono state quindi calcolate l'efficienza di deadsorbimento media di ogni prova, la deviazione standard e l'ampiezza dell'intervallo fiduciario al 95%.

Sono state effettuate prove con benzene, toluene, m-xilene puri e con una loro miscela contenente il 30% di benzene, il 40% di toluene e il 30% di m-xilene (in volume).

### Determinazione della quantità ottimale di eluente

Un possibile errore nella determinazione dell'efficienza di deadsorbimento deriva dal considerare trascurabile la quantità di eluente che resta adsorbita sul carbone attivo. D'altra parte, dall'esame dei dati di letteratura (3) si ricava che la capacità di adsorbimento, nei confronti del solfuro di carbonio, di 100 mg di carbone attivo del tipo da noi utilizzato, è di 5 µl: per limitare il solo errore dovuto all'adsorbimento dell'eluente a meno dello 0,5% bisognerebbe quindi utilizzare, nel nostro caso, volumi di eluizione superiori a 1 ml. Non potendo valutare a priori l'effetto sull'adsorbimento del solfuro di carbonio, dovuto alla presen-

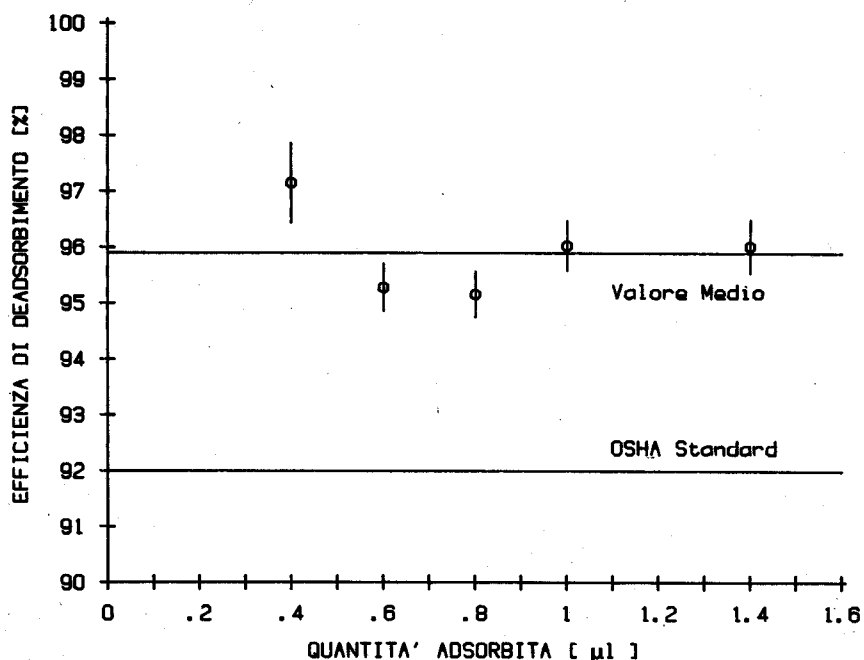


Fig. 3 — Andamento dell'efficienza di deadsorbimento per il toluene puro in funzione della quantità adsorbita (su 100 mg di carbone attivo).

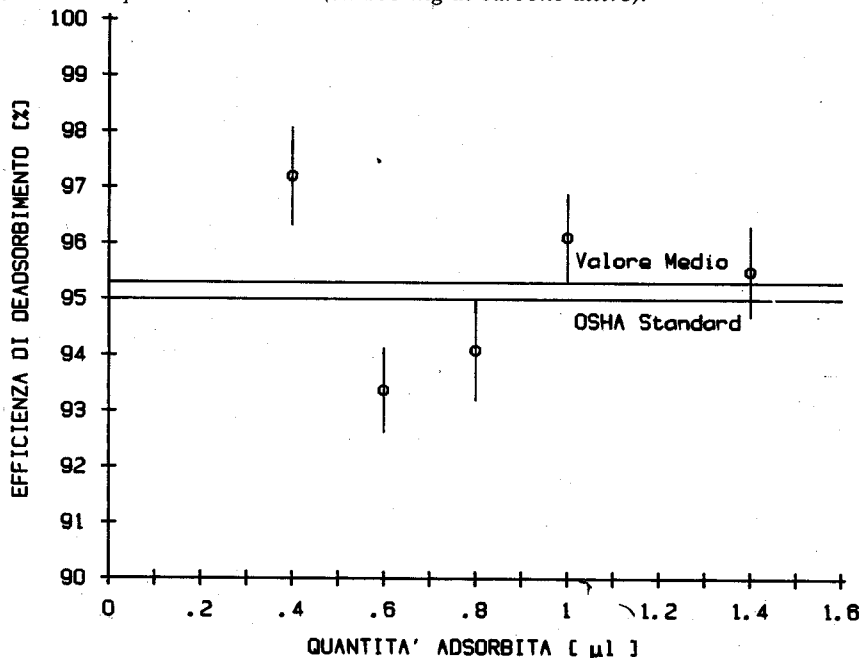
za di quantità variabili di inquinante sul carbone attivo, si è proceduto a prove preliminari per la determinazione della quantità ottimale di eluente.

A questo scopo sono state effettuate due serie di prove: la prima iniettando quantità crescenti di inquinante (benzene) in 100 mg di carbone attivo ed eluendo con quantità corrispondentemente crescenti di solfuro di carbonio; la seconda iniettando quantità costanti di inquinante (benzene) in 100 mg di carbone attivo ed eluendo con quantità crescenti di solfuro di carbonio. I risultati ottenuti sono riportati nelle Tabb. 1 e 2: come si può notare, l'efficienza di deadsorbimento dell'inquinante considerato resta pressochè costante a partire da 1,6 ml di eluente in su. Per questa ragione si è scelta, per tutte le prove sperimentali per la determinazione delle efficienze di deadsorbimento, una quantità di solfuro di carbonio di 2 ml per 100 mg di carbone attivo.

### Risultati delle determinazioni di efficienza di deadsorbimento

Per i composti puri benzene, toluene, m-xilene, sono state iniettate nei 100 mg di carbone attivo quantità comprese tra 0,4 e 1,4 µl; per le loro mi-

Fig. 4 — Andamento dell'efficienza di deadsorbimento per il m-xilene puro in funzione della quantità adsorbita (su 100 mg di carbone attivo).



scele, sempre con la stessa composizione relativa corrispondente a 30% di benzene, 40% di toluene, 30% di m-xilene (in volume), sono state iniettate quantità che con riferimento al singolo composto vanno da un minimo di 0,3 µl per benzene e m-xilene e 0,4 µl per il toluene fino ad un massimo di 0,48 µl per benzene e m-xilene e 0,64 µl per il toluene.

Dalle Tabb. 3, 4, 5 e dalle Figg. 2, 3, 4 è interessante osservare come l'andamento dell'efficienza di deadsorbimento per tutti e tre i composti puri presenti un minimo ben marcato nell'intervallo di quantità iniettata, o adsorbita, compreso tra 0,6 e 0,8 µl (per 100 mg di carbone attivo); l'efficienza di deadsorbimento diviene poi pressochè costante al di sopra di 1 µl e anche dal lato opposto, a partire da 0,4 µl in giù (caso delle miscele), tende ad assumere lo stesso valore che si ha all'altro estremo.

Altrettanto interessante è il fatto che sia nel caso del benzene che in quello del m-xile-

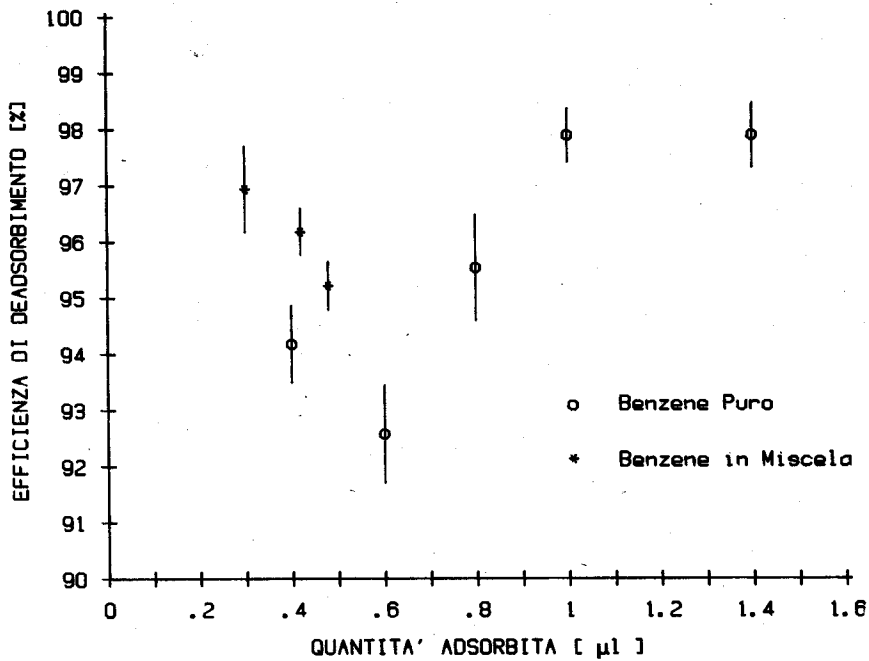
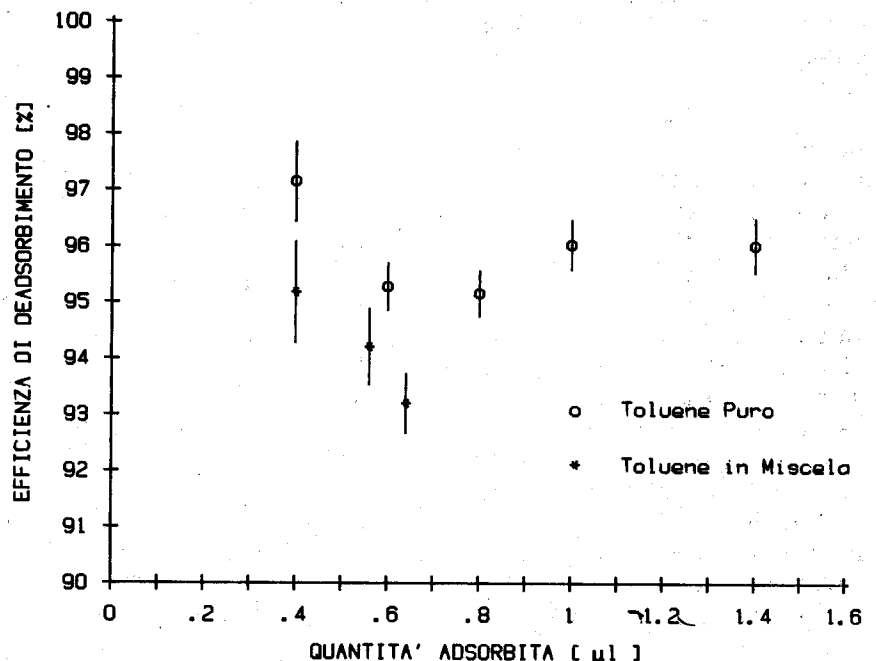


Fig. 5 — Andamento dell'efficienza di deadsorbimento per il benzene puro ed il benzene in miscela (30% in volume) con toluene (40%) e m-xilene (30%), in funzione della quantità adsorbata (su 100 mg di carbone attivo).

ne la media dei nostri valori sperimentali di efficienza di deadsorbimento risulti all'incirca coincidente con il valore riportato nella normativa di prelievo-analisi dell'OSHA (2); nel caso del toluene, invece, si verifica uno scostamento notevole del nostro valor medio dallo standard OSHA [tuttavia in questo caso si è riscontrato un buon accordo con altri valori reperiti in letteratura (4, 5, 6)]. Nel caso della miscela di inquinanti si è potuto verificare (vedi Figg. 5, 6, 7) che, nell'intervallo delle basse quantità adsorbite, l'andamento delle efficienze di deadsorbimento precedentemente riscontrato per gli inquinanti puri veniva mantenuto. I valori sperimentali di efficienza di deadsorbimento degli inquinanti in miscela sono stati confrontati, a parità di quantità adsorbite, con i valori, ottenuti per interpolazione con calcolatore, relativi agli stessi inquinanti puri, allo

scopo di verificare se i dati fossero significativamente differenti ad un livello di fiducia del 95% (t test). I risultati sono riportati in Tab. 6.

Fig. 6 — Andamento dell'efficienza di deadsorbimento per il toluene puro ed il toluene in miscela (40% in volume) con benzene (30%) e m-xilene (30%), in funzione della quantità adsorbata (su 100 mg di carbone attivo).



### Discussione dei risultati

I risultati ottenuti evidenziano in primo luogo, per gli inquinanti studiati, un intervallo "critico" della quantità adsorbata (0,4 ÷ 1µl per 100 mg di carbone attivo) entro il quale non è lecito ipotizzare un andamento costante dell'efficienza di deadsorbimento, che invece varia sensibilmente presentando un minimo. Di conseguenza non può considerarsi accurata una determinazione della concentrazione di un tale inquinante in un ambiente di lavoro effettuata basandosi su di un'efficienza di deadsorbimento media valida per tutto il campo di concentrazioni da misurare. Altrettanto poco accurata risulta essere una determinazione basata sul valore dell'efficienza di deadsorbimento ottenuto con il metodo della doppia eluizione, che generalmente opera proprio nei due intervalli di quantità adsorbite (e cioè rispettivamente al di sopra di 1 µl per 100 mg di carbone atti-

vo per la prima eluizione e al di sotto di  $1 \mu\text{l}$  per la seconda) nei quali si sono riscontrati valori dell'efficienza di deadsorbimento diversi tra di loro. (Tutto ciò comporta, tra l'altro, conseguenze nelle decisioni sul rispetto o meno dei limiti ammissibili per quegli inquinanti, come ad es. il benzene, caratterizzati da valori limite di soglia molto bassi; infatti in questo caso un errore di poche unità percentuali nel valore dell'efficienza di deadsorbimento può portare a conclusioni statistiche differenti). Per migliorare l'accuratezza delle determinazioni di concentrazione di inquinanti mediante l'utilizzazione di carboni attivi è possibile prolungare il tempo di prelievo fino ad essere sicuri di trovarsi nel range di quantità adsorbita (e cioè al di sopra di  $1 \mu\text{l}$  per 100 mg di carbone attivo nel caso degli inquinanti qui considerati) in cui l'efficienza di deadsorbimento si mantiene costante. In alternativa, una volta delimitato il campo nel quale si situa la concentrazione dell'inquinante considerato utilizzando un valore medio dell'efficienza di deadsorbimento, si può ricercare il valore effettivo di efficienza di deadsorbimento in quel campo più ristretto di concentrazione e correggere così il risultato dell'analisi.

Un secondo punto da sottolineare è la differenza statisticamente significativa riscontrata tra le efficienze di deadsorbimento degli inquinanti puri e in miscela (almeno nell'intervallo "critico" di quantità adsorbita sopra considerato). Anche in questo caso la conseguenza è una minor accuratezza che si ha nella determinazione della concentrazione di un inquinante generato da un certo processo industriale in miscela con al-

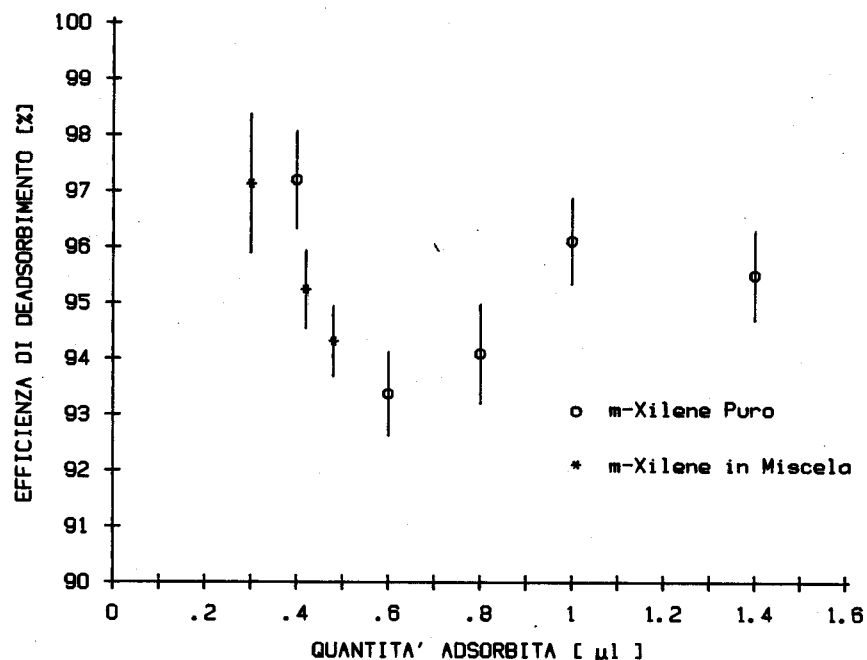


Fig. 7 — Andamento dell'efficienza di deadsorbimento per il m-xilene puro ed il m-xilene in miscela (30% in volume) con benzene (30%) e toluene (40%), in funzione della quantità adsorbita (su 100 mg di carbone attivo).

tri, quando tale determinazione sia effettuata sulla base del valore dell'efficienza di deadsorbimento relativo all'inquinante puro. Sarebbe invece desiderabile determinare i valori dell'efficienza di deadsorbimento di ogni inquinante ogni volta per la particolare miscela di interesse.

Un'altra raccomandazione che emerge dai risultati di questo lavoro è che, nel caso in cui si vogliano confrontare metodiche differenti e/o differenti si-

stemi di campionamento basati sull'impiego di adsorbenti solidi, diviene necessario determinare prioritariamente l'andamento dell'efficienza di deadsorbimento nel campo di composizione qualitativa e quantitativa che si intende studiare.

Infine, poichè esula dagli scopi del presente lavoro, vogliamo solo accennare al fatto che l'interpretazione teorica del singolare andamento con un minimo dell'efficienza di

Tabella 6 — Differenze (in valore assoluto) tra le efficienze di deadsorbimento di alcuni inquinanti puri e quelle degli stessi inquinanti in miscela (\*).

Q	Benzene		Toluene		m-Xilene	
	Differenza	Significatività statistica	Differenza	Significatività statistica	Differenza	Significatività statistica
0,30	2,02	+			2,59	+
0,40			1,97	+		
0,42	2,40	+			1,35	+
0,48	1,75	+			1,10	+
0,56			1,42	+		
0,64			2,01	+		

Simboli utilizzati: Q ( $\mu\text{l}$ ) = quantità di inquinante presente nel carbone attivo (100 mg). (\*) Miscela: 30% benzene, 40% toluene, 30% m-xilene (in volume).

deadsorbimento in funzione della quantità di inquinante adsorbita sul carbone attivo (andamento che non trova riscontro in altri lavori della letteratura (4, 5, 6, 7), peraltro riferentisi a valori della quantità adsorbita situati al di fuori dell'intervallo "critico" da noi individuato, cioè in genere al di sopra di  $1 \mu\text{l}$  per 100 mg di carbone attivo, ma in un caso (4) anche al di sotto di  $0,4 \mu\text{l}$ ), costituisce un problema che è attualmente allo studio. ■

#### BIBLIOGRAFIA

- 1) Niosh: Manual of Analytical Methods, U.S. Department of Health, Education and Welfare, National Institute for Occupational Safety and Health, 1977 to 1980.
- 2) Supelco, Inc.: Determination of Organic Vapors in the Industrial Atmosphere, Bulletin 769A, 1977.
- 3) Guenier J.P., Muller J.: Échantillonnage des polluants gazeux: Étude de l'adsorption sur charbon actif, Cahiers de Notes Documentaires, No. 103, 2e Trimestre 1981, pp. 197/210.
- 4) Krajewski J., Gromiec J., Dobecki M.: Comparison of methods for determination of desorption efficiencies, American Industrial Hygiene Association Journal, Vol. 41, No. 7, 1980, pp. 531/534.
- 5) Posner J.C., Okenfuss J.R.: Desorption of organic analytes from activated carbon. I: Factors affecting the process, American Industrial Hygiene Association Journal, Vol. 42, No. 9, 1981, pp. 643/646.
- 6) Posner J.C.: Desorption of organic analytes from activated charcoal. II: Dealing with the problems, American Industrial Hygiene Association Journal, Vol. 42, No. 9, 1981, pp. 647/652.
- 7) Evans P.R., Horstman S.W.: Desorption efficiency determination methods for styrene using charcoal tubes and passive monitors, American Industrial Hygiene Association Journal, Vol. 42, No. 6, 1981, pp. 471/474.

*A. Borroni, B. Mazza, G. Nano: Dipartimento di Chimica-fisica applicata del Politecnico di Milano. Collaborano all'attività del Gruppo per gli studi sui sistemi di produzione e sul lavoro dello stesso Politecnico.*