



SONIA LOIACONO^{1,2}, NADIA MORIN-CRINI¹, CESARE COSENTINO³, GILLES CHANET⁴,
PETER WINTERTON⁵, GIANGIACOMO TORRI³, GRÉGORIO CRINI¹

¹UMR CHRONO-ENVIRONNEMENT, UNIVERSITÀ DI BOURGOGNE FRANCHE-COMTÉ, BESANÇON

²UNIVERSITÀ DELLA CALABRIA

³ISTITUTO G. RONZONI, MILANO

⁴EUROCHANVRE, ARC-LES-GRAY

⁵UNIVERSITÀ DI TOULOUSE

GREGORIO.CRINI@UNIV-FCOMTE.FR

LA CANAPA: UN MATERIALE INTERESSANTE PER IL TRATTAMENTO DELLE ACQUE CONTAMINATE DA METALLI

Da circa un trentennio, i prodotti di origine agroalimentare, come la canapa, suscitano un grande interesse per le loro numerose applicazioni in diversi campi industriali. Ciò nonostante, in campo ambientale non esistono ancora applicazioni reali. Con questo studio si propone l'utilizzo di feltri a base di fibra di canapa per la decontaminazione delle acque dai metalli.



In Europa, dagli inizi del XXI secolo con l'attuazione della "Direttiva Quadro sulle Acque - DQA del 2000" (Direttiva 2000/60/CE), è stato necessario migliorare le metodiche di decontaminazione delle acque; ciò ha portato alla realizzazione di tecnologie ecologiche e poco dispendiose in termini di energia. Una delle tecniche di recente utilizzo, per il trattamento delle acque, è il bio-adsorbimento mediante l'utilizzo di sostanze naturali [1]. Il bio-adsorbimento è una tecnica di separazione solido-liquido che si avvale, mediante un meccanismo fisico e/o chimico, dell'af-

finità delle sostanze in soluzione per la superficie del materiale solido (bio-adsorbente). I materiali convenzionalmente usati per questo tipo di trasferimento di massa sono carboni attivi; ma negli ultimi anni sono stati proposti ed utilizzati nuovi materiali provenienti da vegetali (fibre vegetali, coprodotti agroalimentari), esopolimeri di origine marina, microorganismi e biomasse. Le sostanze naturali sono ritenute molto interessanti per diversi motivi: sono risorse abbondanti, rinnovabili, biodegradabili, biocompatibili, realizzabili in molti Paesi, sono facili da manipolare e hanno un basso costo. Non meno importante, non essendo prodotti sintetici, il loro utilizzo non pregiudica la salute umana (essendo derivati da vegetali o animali) a differenza delle formulazioni di origine petrolifera, le quali possono avere un certo grado di tossicità. Le risorse agroalimentari sono molto interessanti anche per la loro struttura macromolecolare (polisaccaridi con molti gruppi chimicamente reattivi) che permette una grande versatilità nella preparazione di nuovi materiali. Tra le varie risorse, in questi ultimi anni, la canapa ha suscitato un grande interesse in Europa (la Francia è il primo produttore) per le sue numerose applicazioni e la facilità di coltivazione.

Questo studio è stato presentato al XV Convegno Scuola sulla Chimica dei Carboidrati (Certosa di Pontignano, Siena, 19-22 giugno 2016).



La materia prima: la canapa

La canapa (*Cannabis sativa*), che fa parte della famiglia delle Cannabinaceae, è una pianta originaria dell'Asia Orientale ed è conosciuta da più di 2500 anni; già i Fenici usavano vele di canapa per le loro imbarcazioni. È una pianta annuale, a ciclo di sviluppo molto corto (110-130 giorni), composta da fibre e semi ricchi di olio, la sua coltura possiede numerosi vantaggi. È una pianta rustica (con caratteristiche di pianta selvatica), che cresce in ogni condizione e si adatta bene a quasi tutti i climi in Europa, non necessita, inoltre, di pesticidi. La sua coltura è anche interessante per gli agricoltori, in quanto, come le patate, è una tipica coltura da rinnovo e presenta un buon rendimento. Le sue fibre sono però molto resistenti e questo può ostacolare la raccolta. La canapa può essere coltivata per due scopi principali: per i semi e per la paglia. Dai primi si estrae l'olio per uso alimentare, per la fabbricazione di vernici poco tossiche, per uso dermocosmetico (fabbricazione di saponi, creme e olii), etc. Dalla paglia si ottengono fibre tessili, stoppa e legno. Importanti settori di utilizzo sono il campo edilizio, dove viene impiegata come isolante o come materiale di costruzione, la sintesi di altri materiali (automobili e plasturgia), il tessile, la carta, il giardinaggio e l'allevamento. Non esistono però ancora applicazioni reali in campo ambientale anche se in letteratura sono stati pubblicati, da circa dieci anni, risultati ottenuti con le fibre di canapa [1].

Le fibre della canapa sono costituite principalmente da cellulosa ed emicellulosa, e da altre sostanze estraibili (lignina, proteine, pectine, cere, etc.) che contengono diverse funzioni chimiche: acidi carbossilici, gruppi idrossilici, composti aromatici, fenoli, eteri, etc.

Il gruppo di ricerca di Besançon studia da più di vent'anni l'utilizzo di sostanze naturali (amidi, ciclodestrine, cellulosa, alginati e canapa) per la salvaguardia dell'ambiente; in particolare si occupa del trattamento di acque contaminate, in collaborazione con l'Istituto G. Ronzoni di Milano, il quale è specializzato nella caratterizzazione di fibre naturali e sintetiche. In questo studio proponiamo, per la prima volta, l'utilizzo di feltri a base di fibra di canapa per la decontaminazione delle acque dai metalli, la cosiddetta decontaminazione terziaria delle acque. I nostri feltri sono stati preparati mediante un processo di pressatura e asciugatura rapida delle fibre di canapa mescolate in maniera aggrovigliata: la loro fabbricazione è stata realizzata mediante



Fig. 1 - Feltro di canapa realizzato da una cooperativa agricola regionale (EUROCHANVRE, Arc-les-Gray, France)

agugliatura meccanica, senza aggiunta di collanti o leganti chimici e lo spessore del feltro ottenuto è di 5 mm. La fibra di partenza è costituita da cellulosa (75%), emicellulosa (15%), lignina (3%), proteine (0,7%), pectine (0,5%) cere (4%), ceneri (0,5%) e altre sostanze estraibili (Fig. 1).

Prove di adsorbimento: soluzioni monocontaminate

Per stabilire l'affinità della canapa con i differenti metalli, gli studi preliminari sono stati effettuati in esperimenti di equilibrio soluzione/adsorbente utilizzando soluzioni contenenti un singolo potenziale, contaminate utilizzando 6 metalli bivalenti (Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Zn) salificati come solfati, e partendo da una concentrazione iniziale di metallo di 100 mg/L (Ci) in acqua osmotica (pH 5). Abitualmente questa concentrazione di metalli la riscontriamo nelle acque reflue industriali non ancora chiarificate. Fissata la concentrazione della soluzione, è stata fatta variare la massa del filtro partendo da 2 g/100 ml fino a 0,25 g/100 ml. Successivamente, è stata fatta variare anche la Ci dei metalli in soluzione. Il tempo di contatto è stato fissato a 1 h, T di 20 °C, velocità di agitazione 250 rpm (condizioni preliminari). I risultati mostrati sono i valori medi calcolati su tre esperimenti. I risultati mostrano che per le masse più elevate del feltro, si può ottenere l'assorbimento dei metalli nell'ordine dell'80%. Considerando che questo è osservato per soluzioni diluite, il dato evidenzia la forte affinità della canapa per i metalli. L'ordine di adsorbimento dei metalli rimane costante (Cu>Cd>Zn>Ni>Co>Mn) per ogni concentrazione esaminata. La percentuale di adsorbimento è inversamente proporzionale alla concentrazione della

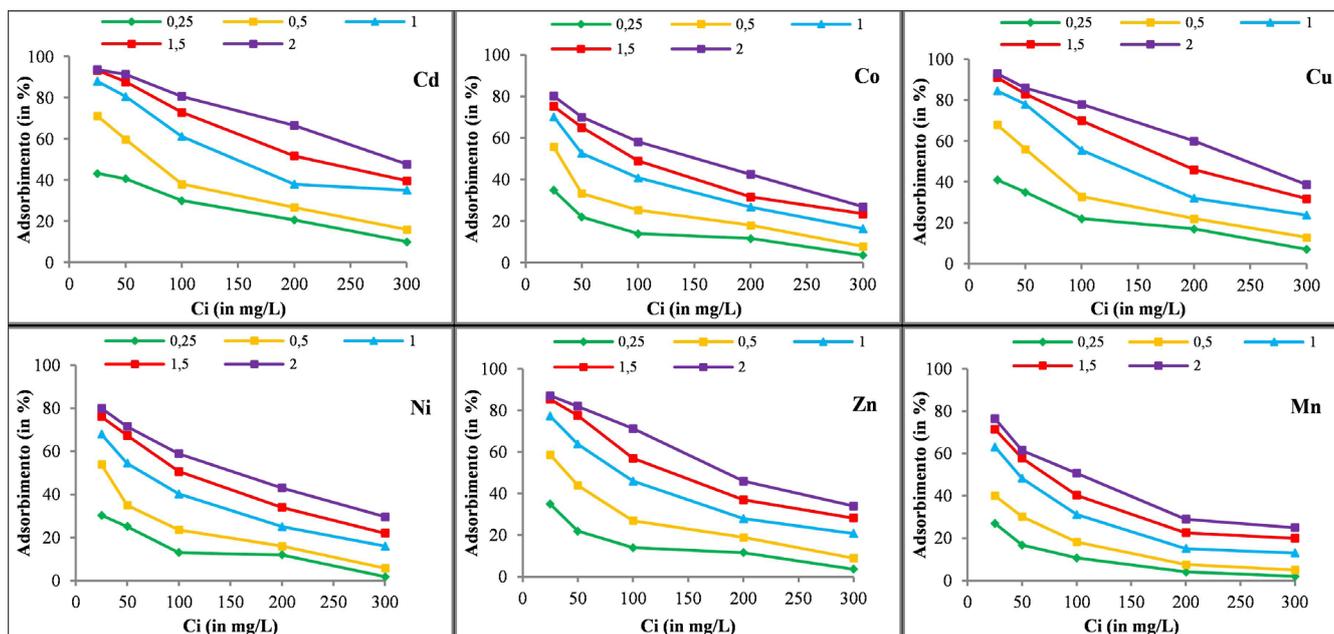


Fig. 2 - Variazione dell'adsorbimento in funzione della concentrazione iniziale (Ci) in soluzione monocontaminata facendo variare la massa del feltro. I tracciati sono a valori crescenti di massa del filtro

soluzione e direttamente proporzionale alla massa di feltro utilizzata. In particolare, il cadmio ed il rame presentano l'affinità maggiore per la canapa (Fig. 2). Da questi dati si può evincere che uno dei fattori principali che rendono affine il metallo al feltro è l'elettronegatività degli ioni in soluzione. È inoltre vero che, se la massa del metallo è maggiore, il suo adsorbimento sarà facilitato, perché la probabilità di collisione del metallo con il polimero è più alta. Infine, la capacità di adsorbimento dei polisaccaridi è favorita per i cationi con un più ampio raggio ionico (Tab. 1).

Prove di adsorbimento: soluzioni policontaminate

Una volta caratterizzato l'andamento della concentrazione dei singoli metalli in soluzione, si è operato, sempre utilizzando l'equilibrio soluzione/adsorbente, con una soluzione contenente i 6 metalli (soluzione policontaminata) per valutare l'efficienza del feltro di canapa nel caso di presenza contemporanea di più sostanze in soluzione. Partendo da una medesima concentrazione per

ogni metallo di 16,66 mg/L, per un totale di circa 100 mg/L, e utilizzando le stesse condizioni (massa di canapa 1 g, pH 4,9-5,2, tempo 1 h, $t=20\text{ }^{\circ}\text{C}$ e

	Cu	Cd	Zn	Ni	Co	Mn
Elettronegatività di Pauling	1,9	1,7	1,6	1,8	1,8	1,5
Massa molare (g/mol)	63,54	112,41	65,39	58,69	58,9	54,93
Raggio ionico (pm)	72(+2)	97(+2)	74(+2)	69(+2)	63(+2)	46(+2)

Tab. 1 - Principali caratteristiche dei metalli in esame

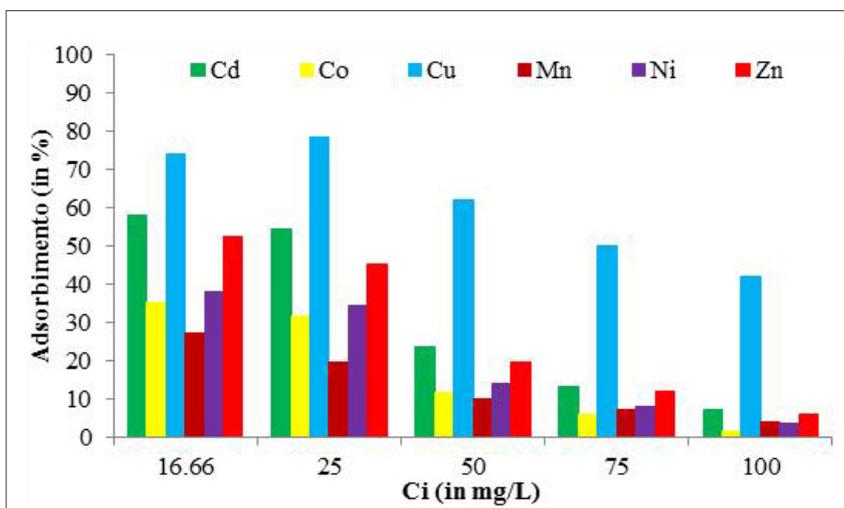


Fig. 3 - Variazione dell'assorbimento in funzione della concentrazione iniziale (Ci) in soluzione policontaminata (le concentrazioni in grafico si intendono per ogni metallo)

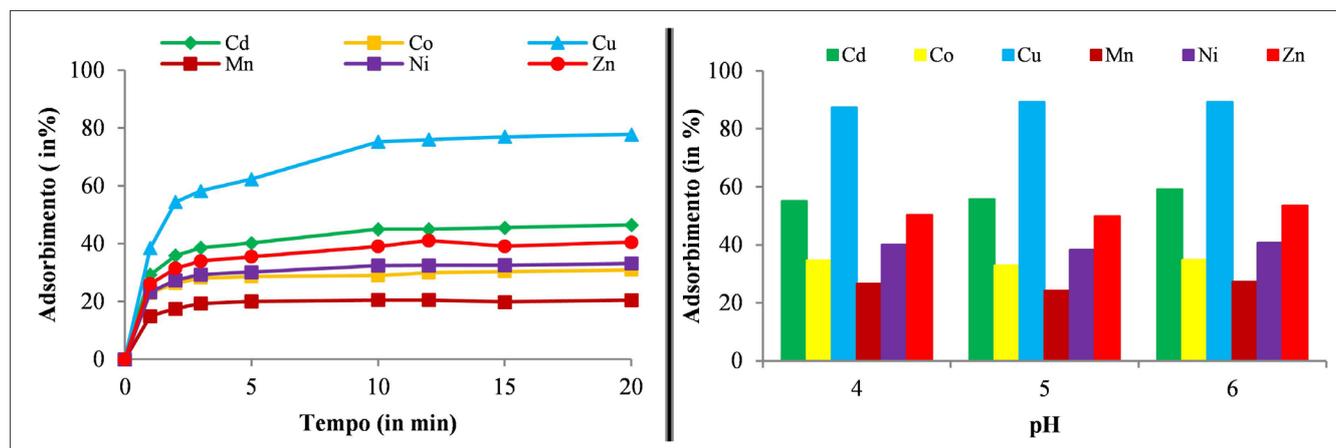


Fig. 4 - a) cinetica di assorbimento (a sinistra), b) influenza del pH (a destra)

velocità di agitazione 250 rpm), abbiamo stavolta fatto variare la concentrazione iniziale C_i della soluzione fino a 100 mg/L (600 mg/L di metalli totali in soluzione).

Dai risultati riportati in grafico (Fig. 3), si può notare che, anche aumentando la concentrazione della soluzione in esame, il feltro di canapa funziona molto bene, per questo intervallo di concentrazione. In effetti anche a dosaggi piuttosto alti (nell'ordine di 150 mg/L di metalli totali in soluzione), abbiamo un assorbimento che va dal 78% per il rame e fino al 30% e non meno del 20% per ciascun metallo. Inoltre, a concentrazioni più basse (inferiori a 10 mg/L), i metalli sono quasi totalmente assorbiti (dati non presenti in figura). Variando la concentrazione dei metalli, possiamo notare come essi seguano sempre lo stesso ordine di adsorbimento; importante è notare come, man mano che aumenta la concentrazione dei metalli, diminuisce drasticamente il loro assorbimento ad eccezione del cadmio a bassa concentrazione e particolarmente del rame. Nel caso specifico del rame, anche ad alte concentrazioni (100 mg/L), la canapa riesce ad assorbire il 50% della sostanza in soluzione, quando invece gli altri metalli in soluzione vengono eliminati in bassissima percentuale (circa 2-7%). Usando una massa di feltro più grande le percentuali di adsorbimento aumentano quasi proporzionalmente, questo dimostra la grande capacità della canapa di decontaminare soluzioni acquose dai metalli a qualunque concentrazione.

Successivamente, abbiamo fatto variare il tempo di contatto nello studio in batch, per valutare il tempo di adsorbimento all'equilibrio, fattore rilevante per una futura applicazione a livello industriale. I risul-

tati riportati in figura, mostrano che l'assorbimento è uniforme e rapido, si può notare che l'assorbimento dei metalli i) aumenta rapidamente nei primi minuti (l'incremento è dovuto ad una rapida interazione fra i metalli e la superficie di contatto del materiale), ii) aumenta gradualmente man mano che raggiunge l'equilibrio, per iii) rimanere poi costante (plateau di saturazione) (Fig. 4a). Il dato interessante è che la cinetica è molto rapida, 10 minuti sono sufficienti per raggiungere l'equilibrio di adsorbimento per i sei metalli in soluzione. Risultati simili sono stati ottenuti anche per le soluzioni monocontaminate. Un altro risultato molto interessante è che l'assorbimento è indipendente dal pH nel range tra 4 e 6 (Fig. 4b), valore di pH ritrovato nelle acque industriali sopracitate.

In tutte le condizioni studiate, il rame e il cadmio presentano una più alta affinità per il feltro di canapa rispetto agli altri e questo risultato viene confermato anche negli esperimenti fatti sulle soluzioni monocontaminate. Ciò può essere dovuto alla competizione dei siti disponibili in base alla struttura chimica dell'elemento; un gioco di equilibri fra elettronegatività, massa molecolare, raggio ionico, potrebbero giustificare la peculiarità del comportamento in soluzione mista. In effetti, altri gruppi come quello rumeno di Paduraru [2, 3], serbo di Kostic [4, 5] e greco di Kyzas [6], nei loro studi sull'assorbimento di metalli simili a quelli utilizzati dal nostro gruppo, ma in soluzione monocontaminata e usando fibre di canapa semplici, hanno proposto delle interpretazioni simili. Tuttavia, bisogna anche dire che, le sole considerazioni sulle caratteristiche chimiche dei metalli, non sono sufficienti per spiegare la selettività del meccanismo di adsorbimento;

nel quale la natura del bio-adsorbente (struttura chimica, composizione) e le condizioni sperimentali giocano ugualmente un ruolo importante, soprattutto perché nel nostro caso, non si tratta di fibre semplici, ma di feltri confezionati a partire da queste, quindi i metalli potrebbero essere adsorbiti non solo in superficie, ma anche all'interno della struttura della nostra matrice. Per avere delle conferme sulle nostre supposizioni sono in fase di studio analisi specifiche (NMR, microscopia, EDS) più approfondite sulla struttura del nostro feltro prima e dopo le prove di adsorbimento. Abbiamo ottenuto anche delle buone percentuali di resa nei primi studi fatti in laboratorio su reali effluenti.

In conclusione possiamo dire che i feltri a base di canapa potrebbero essere un'ottima risorsa in campo ambientale per la decontaminazione delle acque reflue dell'industria metallurgica. I vantaggi dell'utilizzo di questo materiale sono, non solo le sue proprietà di complessazione, ma anche il loro basso costo (0,50 euro al chilogrammo) e la possibilità di rigenerazione, poichè le interazioni metallo-feltro sono deboli; possono inoltre essere bruciati come fonte di energia alternativa e per il recupero dei metalli adsorbiti.

BIBLIOGRAFIA

- [1] G. Crini, P.M. Badot, *Sorption Processes and Pollution*, Presses Universitaires de Franche-Comté, Besançon (F), 2010.
- [2] L. Tofan *et al.*, *Applied Surface Science*, 2013, **285P**, 33.
- [3] C. Paduraru, L. Tofan, *EEMJ*, 2008, **7**, 687.
- [4] M. Vukcevic *et al.*, *Fibers and Polymers*, 2014, **15**, 687.
- [5] B.M. Pejic *et al.*, *Chemical Engineering Journal*, 2011, **172**, 354.
- [6] G. Kyzas *et al.*, *Journal of Molecular Liquids*, 2015, **209**, 209.

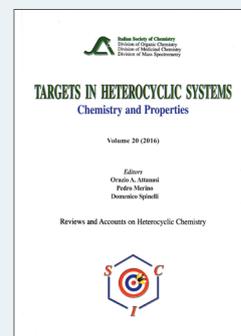
Hemp: an Interesting Material for Metals Removal from Polycontaminated Solutions

Natural fiber-based materials such as hemp are reality since thirty years for their numerous applications. However, applications in the environmental domain are scarce. In this study, we investigated, for the first time, the potential of using a hemp-based felt as adsorbent material for removing metals from synthetic solutions with multiple contaminants.

LIBRI E RIVISTE SCI

Targets in Heterocyclic Systems Vol. 20

È disponibile il 20° volume della serie "Targets in Heterocyclic Systems", a cura di Orazio A. Attanasi, Pedro Merino e Domenico Spinelli
www.soc.chim.it/it/libri_collane/ths/vol_20_2016



Sono disponibili anche i volumi 1-19 della serie.

I seguenti volumi sono a disposizione dei Soci gratuitamente, è richiesto soltanto un contributo spese di € 10:

- G. Scorrano "La Storia della SCI", Edises, Napoli, 2009 (pp. 195)
- G. Scorrano "Chimica un racconto dai manifesti", Canova Edizioni, Treviso, 2009 (pp. 180)
- AA.VV. CnS "La Storia della Chimica" numero speciale, Edizioni SCI, Roma 2007 (pp. 151)
- AA.VV. "Innovazione chimica per l'applicazione del REACH" Edizioni SCI, Milano, 2009 (pp. 64)

Oltre "La Chimica e l'Industria", organo ufficiale della Società Chimica Italiana, e "CnS - La Chimica nella Scuola", organo ufficiale della Divisione di Didattica della SCI (www.soc.chim.it/riviste/cns/catalogo), rilevante è la pubblicazione, congiuntamente ad altre Società Chimiche Europee, di riviste scientifiche di alto livello internazionale:

- ChemPubSoc Europe Journal
- Chemistry A European Journal
- EURJOC
- EURJIC
- ChemBioChem
- ChemMedChem
- ChemSusChem
- Chemistry Open

- ChemPubSoc Europe Sister Journals
- Chemistry An Asian Journal
- Asian Journal of Organic Chemistry
- Angewandte Chemie
- Analytical & Bioanalytical Chemistry
- PCCP, Physical Chemistry Chemical Physics

**Per informazioni e ordini telefonare in sede,
06 8549691/8553968,
o inviare un messaggio a manuela.mostacci@soc.chim.it**