



Grégorio Crini^a, Chiara Mongioví^{a,b}, Vincent Placet^c,
 Cesare Cosentino^d, Bernard Martel^e, Corina Bradu^f, Nadia Morin-Crini^a
^aChrono-Environnement, Besançon (F)
^bUniversità degli Studi di Bari "Aldo Moro"
^cFemto-St, Besançon (F)
^dIstituto di Chimica G. Ronzoni, Milano
^eUMET, Università di Lille (F)
^fProtmed, Bucarest (RO)
 gregorio.crini@univ-fcomte.fr

FELTRO DI LINO COME MATERIALE ADSORBENTE PER IL TRATTAMENTO DELLE ACQUE CONTAMINATE DA METALLI

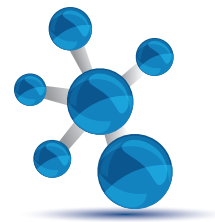
Nell'ottica di un'economia circolare ed ecologica, i prodotti a base di fibre naturali d'origine vegetale, come il lino, suscitano grande interesse in virtù della loro vasta applicabilità in diversi campi industriali. Tuttavia, nel settore del trattamento delle acque reflue, non esiste ancora alcuna applicazione concreta. In questo studio, si propone per la prima volta l'utilizzo di feltri in lino per il trattamento di acque contaminate da metalli.



Fin dall'antichità l'uomo ha coltivato piante vegetali al fine di estrarne fibre e semi da impiegare nel settore tessile, alimentare ed edilizio. Oltre al cotone, il quale riveste il ruolo primario nel mercato odierno, esistono altre varietà di colture che permettono di produrre fibre vegetali, come la canapa, la juta (canapa del Bengala), il kenaf (pianta delle zone tropicali umide chiamata canapa Deccan),

l'abaca (banano, canapa di Manila), il lino europeo, il phormium (lino della Nuova Zelanda), il kapok (fibra estratta dai frutti di numerosi alberi tropicali), il ramiè (estratto dalla corteccia dell'ortica della Cina), la noce di cocco, le fibre d'ananas, il baobab africano, le palme (paja toquilla dell'America del Sud, rafia del Madagascar), l'agava sisalana (pianta messicana, già impiegata dagli Aztechi), o ancora l'alfa (pianta erbacea dell'Africa del Sud). Le fibre vegetali possono essere estratte da diverse parti della pianta, come lo stelo (per la canapa e lino), i semi (per il cotone), le foglie (per il sisal) o la corteccia (cocco) [1].

Tra tutte queste piante erbacee annuali, raggruppate sotto il nome di «piante industriali», il lino tessile occupa un posto sempre più importante nell'ambito del quotidiano e della ricerca. Il lino è stato una delle prime piante ad essere raccolto, filato e tessuto per realizzare stoffe (usate per vestiti e lenzuola). Gli Egizi, ad esempio, lo utilizzavano



per confezionare le bende imputrescibili con cui avvolgevano le mummie. Come anche la canapa, era, inoltre, utilizzato per fabbricare le tele dei quadri, le vele delle navi o le corde. Attualmente le fibre di lino sono impiegate non solo nella produzione di tessuti, ma anche di banconote e carta per sigarette, materiali per automobili (dove sono mescolate a fibre sintetiche di polipropilene), isolanti, attrezzature sportive (caschi delle biciclette) e per prodotti geotessili antierosione. I semi di lino o di canapa, invece, sono impiegati per ottenere farina ed oli per il settore agro-alimentare (alimentazione sia umana sia animale), cosmetici o prodotti chimici (rivestimento del pavimento, tappeti). Al lino sono state, inoltre, attribuite virtù terapeutiche: è, infatti, usato come lassativo o come calmante contro le vampate di calore.

I canapuli (steli legnosi) di lino possono servire per la fabbricazione di materiali da costruzione ecologici, per la pacciamatura orticola, nelle lettiere per animali, o per produrre energia.

Malgrado tutte queste applicazioni, il lino è un materiale ecosostenibile ancora sottostimato. Inoltre, non esistono applicazioni concrete nel settore ambientale, specialmente nel trattamento delle acque reflue. Ad ogni modo, quest'ultimo è un settore di ricerca che interessa fortemente la comunità scientifica poiché il lino è un materiale ecologico, di facile produzione, a buon mercato, con delle fibre riconosciute per la loro solidità e, come per la canapa e altre fibre vegetali, capace di interagire con dei metalli presenti in soluzione acquosa attraverso dei processi di decontaminazione come l'adsorbimento solido/liquido [1].

La materia prima: il lino

Il lino era in origine una pianta selvatica del genere *Linum* che comprende più di 200 specie. Attualmente il lino coltivato fa parte della famiglia delle Linaceae, della specie *Linum usitatissimum* L. (che significa lino molto usato) [2]. Questa è la specie più coltivata in virtù della sua notevole produttività, della sua maturazione precoce e della buona resistenza alle malattie (si parla sempre di lino per fibre o lino tessile). Il lino è, in effetti, una pianta annuale a crescita rapida che impiega 100 giorni

per maturare (150 giorni per il lino oleaginoso). In generale possiede fiori di colore blu, a volte leggermente tendenti al viola (la durata di vita di questi fiori è di qualche ora; diventano, poi, dei frutti della grandezza di ceci). Questa specie di lino è la più produttiva, ma esiste anche del lino dai fiori bianchi. Il lino tessile raggiunge in media 1 metro di altezza (può arrivare a misurare anche più di 1,20 m) e con un diametro dello stelo da 0,5 a 1 cm. La pianta può sviluppare radici fino a 1,5 m di profondità [2]. La coltivazione del lino ha un eccellente bilancio economico: non necessita d'irrigazione per crescere, richiede pochi trattamenti chimici (colture senza OGM), non produce scarti (tutte le sue componenti sono impiegate in processi produttivi) e presenta una vasta produzione locale (essenzialmente europea). Il lino è anche una pianta particolarmente adatta al clima oceanico umido (la sua coltivazione necessita di un clima temperato e umido). È coltivata principalmente dalle coste della Normandia fino all'Olanda, passando per il Belgio; la Francia ne è il leader mondiale di produzione. Oltre alle condizioni climatiche favorevoli, il suolo in queste regioni è costituito da terreni ricchi in limo, fertili, profondi e strutturati, perfettamente adatti a questa coltura. Il lino industriale è una coltura non delocalizzabile, e con grande capacità di creare posti di lavoro.

Il lino come materiale adsorbente

Studi recenti hanno mostrato che le fibre di lino sono capaci di adsorbire metalli inquinanti presenti in soluzione acquosa [3-7]. Abbar *et al.* hanno mostrato che un grammo di fibre è capace di adsorbire 8,4 mg di zinco, 9,9 mg di rame e 10,7 mg di piombo [3, 4]. Le fibre sono poste in contatto con i metalli presenti in acqua ad un pH compreso tra 4 e 7 (in funzione dell'elemento da complessare), per la durata di 1 ora e sotto agitazione. Melia *et al.* hanno ugualmente mostrato che alcuni sottoprodotti del lino sono interessanti come materiali non convenzionali per trattare il cadmio: per concentrazioni di inquinante comprese tra 1,1 e 21,5 mg, il lino è capace di eliminare più del 90% del metallo, impiegando meno di 10 minuti nel caso delle concentrazioni più basse [5]. La capacità massima

di adsorbimento riportata in questo caso dagli autori è di 3,36 mg/g. Abutaleb *et al.* hanno, invece, recentemente riportato una capacità massima di 40,9 mg/g per l'adsorbimento dell'uranio [6]. Tutti questi risultati sono stati ottenuti utilizzando del lino sotto forma di fibre.

Il gruppo di ricerca di Besançon studia da più di vent'anni l'utilizzo di sostanze naturali (amidi, destrine, ciclodestrine, cellulosa, canapa) per la salvaguardia dell'ambiente; in particolare si occupa del trattamento di acque contaminate, in collaborazione con l'Istituto G. Ronzoni di Milano e l'Istituto Protmed di Bucarest, i quali sono specializzati nella caratterizzazione di fibre naturali e sintetiche e nella loro modificazione [8-12]. Negli ultimi studi pubblicati è stato suggerito l'uso di feltri di canapa per la complessazione dei metalli aventi ottimi risultati. Sulla scia dello studio di materiali a base di cellulosa, in questo studio proponiamo, per la prima volta in letteratura, l'utilizzo di feltri a base di fibre di lino per la decontaminazione delle acque.

Il materiale impiegato è fornito dalla società francese Ecotechnilin. È costituito al 100% da fibre non tessute di lino, disposte in modo casuale al momento della fabbricazione. I materiali sono fabbricati tramite semplice frizione delle fibre senza aggiunta di prodotti chimici o di additivi. Il feltro usato presenta una grammatura di 300 m²/g e uno spessore di 5 mm (Fig. 1). Le altre caratteristiche sono le seguenti: porosità 85%, diametro delle fibre 10-15 µm, diametro dei pori 110 µm e umidità



Fig. 1 - Feltro di lino

<10%. Da un punto di vista chimico, la fibra di partenza è costituita da cellulosa (70-75%), emicellulosa (18-20%), lignina (2%), pectina (2%) e cera (1,5%).

Prove di adsorbimento

Nel processo sperimentale è stato utilizzato il metodo *batch* al fine di valutare al meglio la capacità di adsorbimento del materiale in lino usato come substrato. Tra le varie tecniche generalmente impiegate nello studio del trattamento delle acque reflue, quella *batch* è tra le più usate in quanto presenta elevata semplicità e basso costo di procedura, facile interpretazione dei dati ottenuti, riproducibilità dei risultati e agevole passaggio su scala industriale. La procedura *batch* impiegata in questo studio consiste nel mettere direttamente in contatto l'adsorbente e l'adsorbato in condizioni sperimentali controllate (concentrazione dell'inquinante da rimuovere, massa del feltro, volume della soluzione, tempo di contatto, agitazione, pH e temperatura). Raggiunto l'equilibrio, il feltro viene recuperato e la soluzione analizzata tramite ICP. L'entità di adsorbimento ottenuta viene espressa sotto forma di percentuale (come generalmente riportato in letteratura) e i risultati di seguito presentati sono stati ottenuti come valore medio calcolato su almeno tre esperimenti replicati (n=3).

In Fig. 2 è riportata la percentuale di adsorbimento al variare del metallo presente in soluzione. Sette metalli, di cui cinque in forma bivalente (Mn, Co,

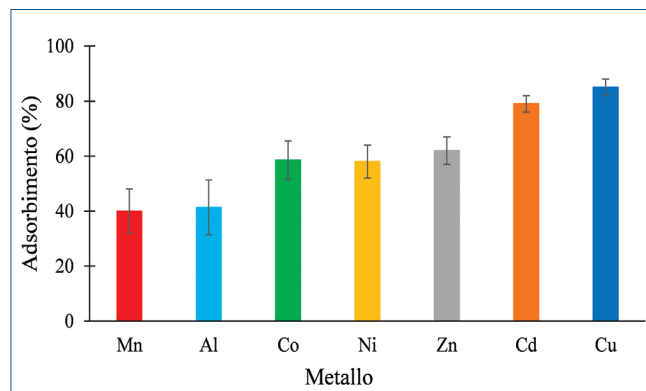
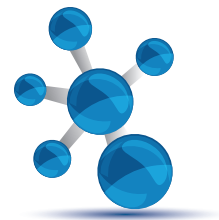


Fig. 2 - Variazione dell'adsorbimento al variare del metallo in soluzione (concentrazione = 25 mg/L; massa = 1 g; volume = 100 mL; tempo = 1 h; agitazione = 250 rpm; pH = 5; temperatura = 22±1°C; n = 5)



Ni, Zn, Cd, Cu) e uno in forma trivalente (Al), sono stati studiati singolarmente ad una concentrazione iniziale di 25 mg/L e pH iniziale di $5 \pm 0,1$. In 100 mL di soluzione una massa di 1 g di feltro è stata impiegata per l'adsorbimento di ciascun metallo. Le altre condizioni sperimentali sono: tempo di contatto 1 h, temperatura 22 °C, velocità di agitazione 250 rpm. I risultati mostrano che tra i metalli indagati ad avere l'affinità maggiore per il lino è il rame: 1 g di feltro è, infatti, in grado di adsorbire l'80% di 2,5 mg di metallo presente in 100 mL di soluzione. Questi risultati sono stati ottenuti da una serie di cinque esperimenti replicati, dai quali si evince l'elevata riproducibilità degli esperimenti. Per gli altri metalli studiati, è stato osservato il seguente ordine di adsorbimento: $Cu > Cd > Zn > Ni > Co > Al > Mn$. Sorprendentemente, lo stesso andamento è stato precedentemente riportato in un analogo studio condotto utilizzando un feltro di canapa [10]. Tale somiglianza tra i risultati dei due feltri è dovuta alla presenza di una simile struttura molecolare a base di cellulosa ed emicellulosa; tuttavia le percentuali di adsorbimento ottenute con il lino sono tra il 10-20% più elevate di quelle della canapa. Questa migliore affinità del lino per i metalli è spiegabile grazie ad una maggiore capacità di scambio ionico (0,87 mmol/g), di cui la canapa è priva. È, inoltre, possibile mettere in evidenza la bassa resa di adsorbimento del manganese, in accordo con quanto riportato in letteratura dove quest'ultimo risulta essere tra gli elementi metallici più difficili da

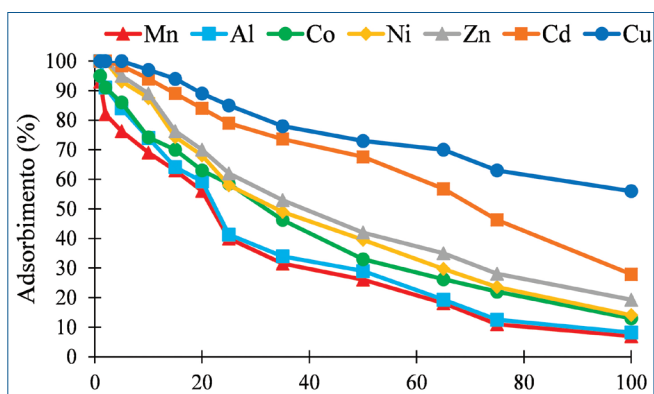


Fig. 3 - Variazione dell'adsorbimento in funzione della concentrazione iniziale (mg/L) in soluzione monocontaminata (massa = 1 g; volume = 100 mL; tempo = 1 h; agitazione = 250 rpm; pH = 5; temperatura = 22 ± 1 °C; n = 3)

compiere [8, 9]. Infine, anche l'adsorbimento del catione trivalente di alluminio con il lino risulta secondario (solamente il 40%), a dimostrazione di una debole interazione tra i due.

Altro risultato interessante è riportato in Fig. 3, la quale mostra la variazione dell'adsorbimento in funzione della quantità iniziale di metallo in soluzione. Fissata la massa di feltro e il tempo di contatto, è stata fatta variare la concentrazione da 1 mg/L fino a 100 mg/L. Questi ultimi valori sono stati scelti in funzione delle concentrazioni reali di metallo presenti nelle acque reflue industriali non ancora chiarificate. La normativa francese prevede, infatti, che la quantità di ciascun metallo permessa nelle acque industriali scaricate nell'ambiente rientri nell'ordine di mg/L: ad esempio per il rame il valore limite concesso è di 3 mg/L per le acque provenienti da industrie metallurgiche. I risultati della Fig. 3 mostrano che l'ordine di adsorbimento dei metalli rimane invariato per ogni concentrazione esaminata. Si può anche osservare che all'aumentare della concentrazione, l'adsorbimento diminuisce. Tutti questi risultati sono in accordo con quanto ottenuto impiegando diverse fibre vegetali, come ad esempio la canapa.

L'influenza della massa del feltro, variata nell'intervallo di 0,25-2 g, sull'adsorbimento del metallo è riportata in Fig. 4. Per la concentrazione di 25 mg/L studiata, si osserva come il rame ed il cadmio presentino l'affinità maggiore per il lino indipendentemente dalla massa usata (in particolare il rame,

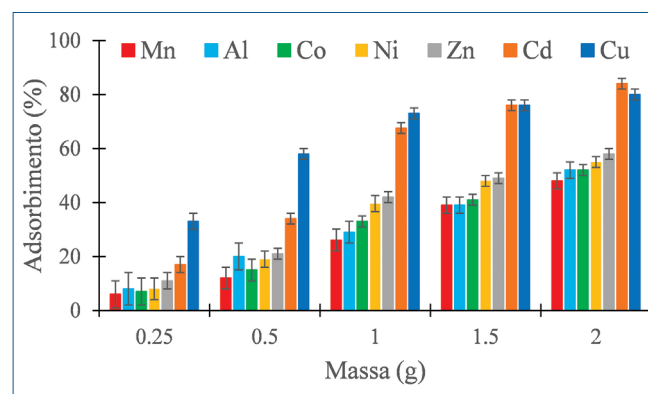


Fig. 4 - Influenza della massa di lino sull'adsorbimento del metallo (concentrazione = 25 mg/L; volume = 100 mL; tempo = 1 h; agitazione = 250 rpm; pH = 5; temperatura = 22 ± 1 °C; n = 3)

che mostra alti risultati anche con masse minori). È inoltre possibile notare come l'entità di adsorbimento migliori all'aumentare della quantità di feltro impiegata. Questo risultato è spiegabile grazie ad una maggiore presenza di siti attivi e ad una più elevata probabilità di collisione del metallo con il materiale. Infine, l'ordine di adsorbimento dei metalli precedentemente riportato risulta invariato. Un esame della letteratura sull'uso dei materiali a base di cellulosa, usati per adsorbire i metalli bivalenti, indica che tra i vari fattori in grado di spiegare questi risultati di adsorbimento si hanno l'elettronegatività degli ioni in soluzione (ad esempio il rame presenta la più elevata elettronegatività di Pauling), la massa molare del metallo (più la massa è importante, più facile è l'interazione come nel caso del cadmio) e il raggio ionico dei cationi (più questo è ampio, più alta è la capacità di adsorbimento dei polisaccaridi). Altro parametro indagato è stato il tempo di contatto necessario a raggiungere lo stato di equilibrio dell'adsorbimento, fattore rilevante per una futura applicazione a livello industriale. La Fig. 5 riporta le cinetiche di adsorbimento del metallo nell'intervallo di tempo di 1-120 min. Si può notare come l'adsorbimento di ciascun elemento cresca rapidamente già nei primi minuti di contatto, a dimostrazione di una forte interazione tra i metalli e la superficie del feltro di lino. All'aumentare graduale del tempo si osserva il raggiungimento di un plateau di saturazione, corrispondente allo stato di equilibrio dell'adsorbimento e oltre il quale la concentrazione finale di metallo in soluzione non presenta più

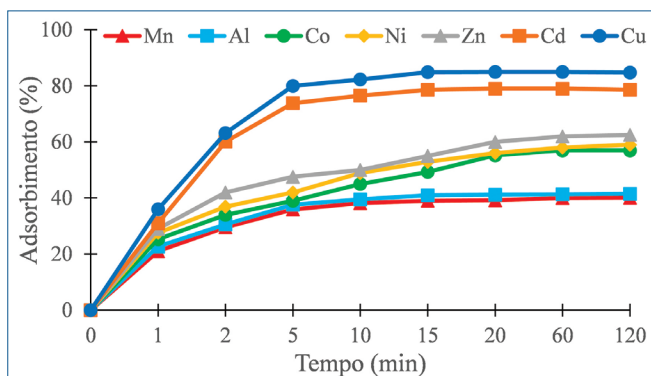


Fig. 5 - Cinetica di adsorbimento del metallo (concentrazione = 25 mg/L; massa = 1 g; volume = 100 mL; agitazione = 250 rpm; pH = 5; temperatura = 22±1 °C; n = 3)

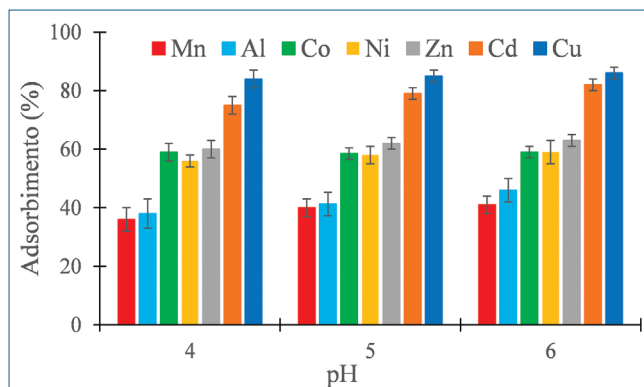


Fig. 6 - Influenza del pH sull'adsorbimento del metallo (concentrazione = 25 mg/L; massa = 1 g; volume = 100 mL; tempo = 1 h; agitazione = 250 rpm; temperatura = 22±1 °C; n = 3)

alcuna variazione. Il dato interessante è l'elevata rapidità di queste cinetiche: in soli 10 min. è possibile ottenere l'equilibrio di adsorbimento per tutti e sette i metalli studiati in soluzione monocontaminata. Altro risultato rilevante è che l'adsorbimento risulta essere indipendente dal pH iniziale, studiato nell'intervallo 4-6 (Fig. 6) che corrisponde ai valori di pH ritrovati nelle acque industriali reali. In questi esperimenti è stato osservato un lieve aumento del pH finale della soluzione da 0,2 a 0,5.

Al termine dello studio del processo di adsorbimento tra il lino e i singoli metalli, si è proceduto usando una soluzione policontaminata contenente tutti e sette gli elementi, in modo da valutare l'efficienza del feltro di lino anche nel caso della contemporanea presenza di più cationi. La Fig. 7 riporta la variazione dell'adsorbimento in funzione

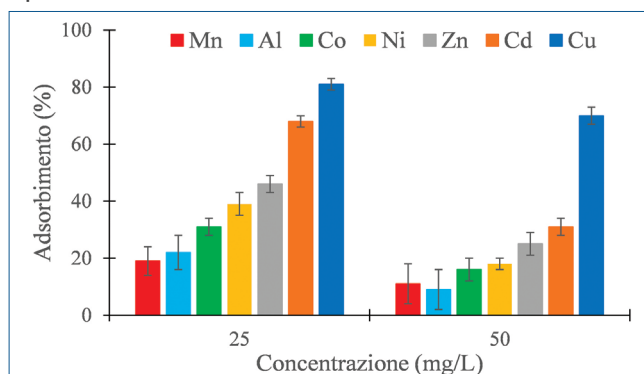
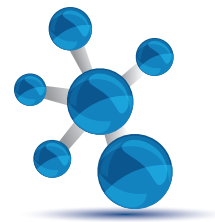


Fig. 7 - Variazione dell'adsorbimento in funzione della concentrazione iniziale (25 mg/L, 50 mg/L) in soluzione policontaminata (le due concentrazioni in grafico si intendono per ogni metallo; massa = 1 g; volume = 100 mL; tempo = 1 h; agitazione = 250 rpm; pH = 5; temperatura = 22±1 °C; n = 3)



di due concentrazioni iniziali (25 mg/L, 50 mg/L) in soluzione policontaminata. Le soluzioni sono state preparate aggiungendo ciascun metallo alla concentrazione di 25 o 50 mg/L, ottenendo, pertanto, una concentrazione finale totale di 175 o 350 mg/L. Gli esperimenti in soluzione policontaminate sono stati realizzati utilizzando gli stessi parametri precedentemente impiegati per le soluzioni monocontaminate (Fig. 7). Alla concentrazione di 175 mg/L (alquanto elevata) si può notare come il feltro di lino presenti buona capacità di adsorbimento, soprattutto per il rame (80%, stesso valore ottenuto in soluzione monocontaminata) e il cadmio (65%, valore leggermente inferiore a quello precedentemente ritrovato) anche in presenza di più metalli; i valori di adsorbimento di tutti gli altri metalli risultano minori. Questo risultato è indice di competizione tra gli elementi, anche se l'ordine generale di adsorbimento non cambia. Quando la concentrazione passa a 350 mg/L, come atteso, tutti gli adsorbimenti diminuiscono drasticamente ad eccezione del rame. Dunque anche ad alte concentrazioni (5 mg in 100 mL) 1 g di lino è in grado di adsorbire grandi quantità di rame presente in 35 mg di metalli totali.

Conclusioni

Questi dati dimostrano che i feltri a base di lino potrebbero costituire un'ottima risorsa in campo ambientale per la decontaminazione delle acque reflue dell'industria metallurgica. Per aumentare le prestazioni di adsorbimento, una possibilità è ovviamente quella di impiegare una quantità di feltro maggiore [8, 11]; altra via sulla quale il gruppo sta già lavorando è quella di funzionalizzare la cellulosa con gruppi carbossilici (provenienti da reattivi usati anche in ambito agro-alimentare come gli acidi policarbossilici) [9, 10], ampiamente conosciuti in letteratura come leganti specifici per i metalli [13]. Infine, stiamo impiegando gli stessi feltri in lino per complessare miscele industriali reali, provenienti da processi metallurgici o da miniere. Ulteriore obiettivo finale sarà quello di incenerire questi materiali al termine dei processi di adsorbimento, al fine di recuperarne i metalli per un loro possibile utilizzo in catalisi.

BIBLIOGRAFIA

- [1] G. Crini, E. Lichtfouse, *Hemp Production and Applications*. Springer Nature, Switzerland, 2020.
- [2] A.D. Muir, N.D. Westcott, *Flax. The genus Linum*, CRC Press Taylor & Francis, 2003.
- [3] B. Abbar *et al.*, *Process Safety and Environmental Protection*, 2017, **109**, 369.
- [4] B. Abbar *et al.*, *Academic Journal of Civil Engineering*, 2017, **35**, 656.
- [5] P.M. Melia *et al.*, *RSC Advances*, 2018, **8**, 40378.
- [6] A. Abutaleb *et al.* *Journal of Advanced Research*, 2020, **22**, 153.
- [7] N.A. Jasim, T.K. Hussein, *Diyala Journal of Engineering Sciences*, 2019, **12**, 1.
- [8] N. Morin-Crini *et al.*, *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, **137**, 48823.
- [9] N. Morin-Crini *et al.*, *Environmental Chemistry Letters*, 2019, **17**, 393.
- [10] S. Loiacono *et al.*, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2018, **93**, 2592.
- [11] S. Loiacono *et al.*, *La Chimica e l'Industria*, 2017, **2**, 8.
- [12] N. Morin-Crini, G. Crini, *Eaux Industrielles Contaminées*, Presses Universitaires de Franche-Comté, Besançon, France, 2017, p. 512, ISBN: 978-2-84867-589-3, <http://pufc.univ-fcomte.fr/>
- [13] G. Crini, E. Lichtfouse, *Green Adsorbents for Pollutant Removal. Fundamentals and Design*, Springer Nature, Switzerland, 2018, p. 390, ISBN: 978-3-319-92110-5, <https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-319-92111-2>

Metal Removal from Solutions on a Flax-Based Felt

In this study, a flax-based material in the form of a felt was used to adsorb metals in solutions using the batch method. The factors affecting the biosorption process were initial metal concentration, biosorbent mass, contact time and pH. Based on the results, flax-based felt could serve as a non-conventional, innovative and efficient biosorbent for pollutant removal from industrial effluents.