

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI FEDERICO II

POLO DELLE SCIENZE E DELLE TECNOLOGIE



Dipartimento di Ingegneria Chimica

PIANO ANNUALE DELLE RICERCHE 2002

Direttore: **Prof. Vincenzo Caprio**

Segretaria Amministrativa: **Sig.ra Francesca Schlitzer**

Docenti:

a) Professori Ordinari:

Caprio Vincenzo
Crescitelli Silvestro
D'Alessio Antonio
Gioia Francesco
Greco Guido
Marrucci Giuseppe
Russo Gennaro
Salatino Piero
Volpicelli Gennaro

b) Professori Associati:

Andreozzi Roberto
Cavaliere Antonio
Diana Massimo
Di Blasi Colomba
Grizzuti Nino
Guido Stefano

Lancia Amedeo

c) Ricercatori:

Bagnasco Giovanni
D'Anna Andrea
Grosso Massimiliano
Ianniruberto Giovanni
Marotta Raffaele
Marzocchella Antonio
Murena Fabio
Nigro Roberto
Pirozzi Domenico
Simeone Marino
Toscano Giuseppe
Turco Maria

Personale tecnico-amministrativo:

Adamo Aldo
Aubry Vanda
Biondin Giorgetto
Bolognetti Mario
Cilento Giuseppina
Cunzo Antonio
De Rosa G. Antonio
Di Natale Massimo (impegnato in attività sindacale)
Fumo Enzo
Mastantuono Tiziana
Petruzzelli Giuseppina
Sanchirico Roberto
Schlitzer Francesca
Tomas Candida

INTRODUZIONE

Il Dipartimento di Ingegneria Chimica (DIC) • stato costituito nel 1985. In esso sono confluiti parte dei docenti dell'Istituto di Principi di Ingegneria Chimica e dell'Istituto di Chimica Industriale e Impianti Chimici. Attualmente ad esso afferiscono nove docenti di prima fascia, sette di seconda fascia e dodici ricercatori, nonché quattordici unità di personale tecnico-amministrativo.

Le aree disciplinari, a cui afferiscono i suddetti docenti, sono tutte incluse nel settore tecnico-industriale e precisamente:

ING. IND. 24 - Principi di Ingegneria Chimica
ING. IND. 25 - Impianti Chimici
ING. IND. 26 - Teoria dello Sviluppo dei Processi Chimici
ING. IND. 27 - Chimica Industriale

Le principali linee di ricerca sono schematizzate nel seguente elenco:

- Reologia e fenomeni di trasporto
- Unità fondamentali dell'Ingegneria Chimica
- Sviluppo di processi chimici
- Combustione
- Ingegneria ambientale. Riciclo e valorizzazione di residui industriali
- Sicurezza ambientale e dei processi
- Ingegneria Biochimica

Negli anni 2000 e 2001 il Dipartimento ha coordinato come struttura di riferimento e in consorzio con le sedi di L'Aquila, Palermo e Salerno il Dottorato di Ricerca in Ingegneria Chimica, a cui hanno partecipato 24 allievi nell'anno 2000 e 21 allievi nell'anno 2001. Per l'anno 2002, a seguito della riduzione del numero di dottorati di ricerca richiesta dall'Ateneo, in collaborazione con il Dipartimento di Ingegneria dei Materiali e della Produzione, è stato istituito il Dottorato di Ricerca in Ingegneria Chimica, dei Materiali e della Produzione coordinato dal Prof. Nino Grizzuti.

Le attività di ricerca del Dipartimento di Ingegneria Chimica sono spesso organizzate in collaborazione con altri Dipartimenti della Facoltà di Ingegneria, di Scienze e con Istituti del Consiglio Nazionale delle Ricerche. In particolare collaborazioni sono attive con il Dipartimento di Ingegneria dei Materiali e della Produzione e con il Dipartimento di Ingegneria Meccanica per l'Energetica, nonché con l'Istituto di Ricerche sulla Combustione e l'Istituto Motori del C.N.R.

I docenti del Dipartimento operano in prevalenza nel Corso di Laurea in Ingegneria Chimica, ma forniscono un qualificato contributo anche ai corsi di Ingegneria dei Materiali, Gestionale, Ambientale, Meccanica ed Aeronautica, nonché ad alcuni corsi di laurea della Facoltà di Farmacia e di Scienze.

	<i>Elenco laboratori di ricerca</i>
1	Analisi Chimiche Strumentali
2	Biotecnologie
3	Catalisi
4	Combustione
5	Controlli e Sicurezza
6	Diagnostica Ottica
7	Dinamica e Controllo dei Processi Chimici
8	Impianti Chimici
9	Processi di trattamento di inquinanti
10	Reologia
11	Sicurezza dei processi e prodotti chimici

Richiesta di finanziamento

In linea di massima, i singoli gruppi dispongono di finanziamenti (U.E., MIUR, C.N.R., convenzioni con industrie, etc.) che consentono di far fronte le più immediate esigenze della ricerca (acquisizione di strumentazioni specialistiche, materiale di consumo, missioni, etc.). Del tutto insufficienti, invece, sono i finanziamenti per l'acquisizione di indispensabile strumentazione di uso generale, per l'attrezzatura di nuovi spazi laboratorio, nonché per la manutenzione e l'adeguamento di quelli esistenti.

E' assolutamente necessario che i finanziamenti concessi dall'Ateneo siano aumentati in misura congrua per poter fare almeno fronte alle urgenti spese di manutenzione, onde evitare che le strutture continuino a degradarsi per mancanza di fondi.

Contributo richiesto £. 200.000.000=

Inoltre vanno considerate:

1. le esigenze della Biblioteca che, per le dimensioni e qualità del proprio patrimonio librario, • frequentata assiduamente da docenti e studenti dei Corsi di Laurea in Ingegneria Chimica, Ingegneria dei Materiali, Ingegneria per l'Ambiente ed il Territorio, oltre che dei Corsi di Laurea in Ingegneria Aeronautica, Ingegneria Gestionale, Ingegneria Elettrotecnica, Economia e Commercio e Agraria. La Biblioteca, inoltre, aderisce al servizio "Document Deliver" tra le biblioteche di varie Università Italiane, con una notevole attività di reperimento e per la distribuzione di articoli scientifiche dalle riviste scientifiche (sono presenti nella Biblioteca più di 100) riviste.
2. la necessità di acquisizione di strumentazioni di uso generale per la ricerca, che qui di seguito si riportano.

a) Biblioteca

Nell'anno **2000** per l'acquisto di libri e riviste sono stati impegnati circa £. 356.000.000 e pagati, solo per l'acquisto di libri, circa £. 180.000.000 a fronte di un finanziamento di £. 40.000.000.

Si ritiene indispensabile colmare il risultante disavanzo per evitare che, come avvenuto negli anni precedenti, le quote per le spese di funzionamento prelevate da fondi di ricerca e convenzioni siano quasi esclusivamente utilizzate per finanziare le spese della Biblioteca.

Contributo richiesto £. 200.000.000=

b) Gruppi di ricerca

Si segnalano qui di seguito le esigenze di singoli gruppi di ricerca per l'acquisizione di apparecchiature scientifiche:

- 1) Reologia e fenomeni di trasporto
Reometro a strain rate controllata £. 240.000.000
- 2) Ingegneria biochimica
Sistema HPLC dotato di rivelatori Diode Array ed Indice di Rifrazione £. 116.600.000
- 3) Sviluppo di processi chimici
Rivelatore di massa MSD ad integrazione

Vengono qui sinteticamente riportate le linee di ricerca che si intende perseguire nell'anno 2002.

1. Reologia e fenomeni di trasporto

- Reologia di polimeri e di blend polimerici
- Reologia di polimeri liquido-cristallini
- Reologia di sistemi granulari
- Fenomeni di trasporto di calore e materia in singole goccioline in condizioni reattive
- Fenomeni di trasporto in polimeri

2. Unità fondamentali dell'Ingegneria Chimica

- Fluidizzazione dei sistemi solido-gas
- Fluidizzazione sotto pressione
- Modellazione di sistemi reagenti

3. Sviluppo di processi chimici

- Pirolisi e gasificazione di biomasse
- Processi di estrazione con solventi supercritici
- Instabilità termica di sostanze solide e liquide
- Deidrogenazione ossidativa di idrocarburi paraffinici
- Processi di disinquinamento

4. Combustione

- Combustione di carboni e solidi carboniosi
- Caratterizzazione fluidodinamica e chimica di spray in regime isoterma ed in combustione
- Formazione di aerosol submicronici in sistemi reattivi ad alta temperatura
- Combustione turbolenta
- Combustione catalitica

5. Ingegneria ambientale, sicurezza, riciclo e valorizzazione di residui industriali

- Modellazione della dispersione di inquinanti nelle aree urbane
- Emissioni di volatili tossici da suoli contaminati
- Abbattimento a secco di gas acidi
- Desolforazione di fumi
- Abbattimento di vapori di mercurio
- Neutralizzazione acque acide
- Degradazione ossidativa di inquinanti organici mediante ozono catalizzata e non
- Processi di fotossidazione catalitica
- Ossidazione particolati carboniosi
- Metodi avanzati per il monitoraggio degli inquinanti gassosi

- Idrogenazione catalitica di policlorobifenili
- Riduzione catalitica degli ossidi di azoto con ammoniaca
- Decomposizione catalitica degli ossidi di azoto
- Stabilità termica di sostanze e miscele reagenti e Reazioni di "runaway"
- Propagazione di fiamme sulla superficie di combustibili solidi
- Caratteristiche di esplosività di sospensioni di polveri

6. Ingegneria Biochimica

- Reattori enzimatici a membrana
- Caratterizzazione di catalizzatori enzimatici allo stato solubile ed immobilizzato
- Effetti microambientali sull'attività e la denaturazione di enzimi
- Catalisi enzimatica allo stato solido

In dettaglio:

V. CAPRIO, R. ANDREOZZI, R. MAROTTA

Ossidazione di Inquinanti organici in soluzione acquosa mediante tecniche AOP

L'attività che sarà svolta nell'anno 2002 nell'ambito della linea di ricerche Ossidazione di Inquinanti organici in soluzione acquosa mediante tecniche AOP sarà incentrata prevalentemente sullo studio della possibilità di rimozione di sostanze farmaceutiche da correnti acquose. Il gruppo di ricerca • da tempo impegnato su questa tematica nell'ambito di un programma finanziato dall'Unione Europea (Ecotoxicological Assessment and Removal Technologies for Pharmaceuticals in Wastewaters - Contract number EVK1-CT-2000-00048). Sempre pi• frequentemente la presenza di sostanze farmaceutiche • riportata negli effluenti dei depuratori municipali, nelle acque dei fiumi e dei laghi /Daughton and Ternes, 1999/ sollevando molti interrogativi sui rischi per gli esseri viventi. Scarse risultano infatti al momento le conoscenze relative alla persistenza nell'ambiente e alla tossicit• di tali sostanze per gli organismi viventi / Halling-Sorensen et al., 1998/.

L'attività che sarà svolta presso il Dipartimento di Ingegneria chimica mirerà dapprima ad una caratterizzazione dei processi di fotodegradazione naturale per sei composti (carbamazepina, acido clofibrico, diclofenac, propranololo, sulfametossazolo, ofloxacina) scelti tra quelli gi• individuati negli effluenti dei depuratori in quattro paesi europei (Italia, Francia, Grecia e Svezia) e per i quali sono disponibili indicazioni sulla tossicità nei confronti di semplici organismi acquatici.

I risultati di tali indagini costituiranno una base di conoscenze utili alla valutazione della persistenza delle sei sostanze nell'ambiente. Successivamente le indagini saranno estese allo studio dei processi ossidativi dei farmaci sopra citati mediante ozonizzazione e fotolisi del perossido di idrogeno a 254 nm. I processi scelti rappresentano, nell' ampia famiglia delle tecniche AOP, per le quali sono stati raggiunti livelli di sviluppo tecnologico tali da consentirne l'utilizzo su scala industriale.

Lo studio punterà ad una caratterizzazione cinetica dei processi di rimozione delle sostanze farmaceutiche unitamente alla individuazione dei prodotti di ossidazione che si originano dalla loro degradazione ossidativa.

Caratterizzazione termocinetiche di sistemi di interesse industriale e sicurezza dei processi chimici

L'attività che sarà svolta nell'anno 2002 nell'ambito della linea di ricerche Caratterizzazione termocinetiche di sistemi di interesse industriale e sicurezza dei processi chimici sarà rivolta allo studio degli aspetti di sicurezza nell'utilizzo del sistema nitrante anidride acetica/acido nitrico/ acido acetico. Tale sistema consente di effettuare reazioni di nitratura di sostanze organiche in condizioni blande con una ridotta presenza di reazioni secondarie parassite rispetto al caso in cui si utilizzino le classiche miscele solfonitriche /Megges et al., 1997; Olah et al., 1989/. Tuttavia l'impiego del sistema anidride acetica/acido nitrico/ acido acetico solleva una serie di interrogativi circa gli aspetti di sicurezza dei processi di interesse, in quanto • noto che la miscelazione di anidride acetica e acido nitrico porta alla formazione di nitrato di acetile (che, secondo alcuni autori, • la vera specie nitrante), per il quale • stata in passato, documentata un certa tendenza all'esplosione /Bretherick, 1990; Hoggett et al., 1971). Scarse risultano a tutt'oggi le indicazioni di letteratura relative al meccanismo e alle cinetiche di decomposizione delle miscele anidride acetica/acido nitrico /Liang, 1955/.

Le indagini saranno inizialmente focalizzate sugli aspetti di stabilità termica del solo sistema nitrante, al fine di pervenire ad una caratterizzazione termocinetica che possa essere di ausilio nella valutazione degli aspetti di sicurezza di specifici processi nei quali tale sistema può essere impiegato.

Successivamente saranno valutati gli aspetti di sicurezza di processi di nitratura di substrati organici per i quali l'impiego del sistema nitrante indagato, in alternativa alle miscele solfonitriche, si sia rivelato particolarmente vantaggioso (rese più elevate dei prodotti di interesse, semplificazioni processistiche, ecc.).

A. D'ALESSIO, A. D'ANNA

Formazione e caratterizzazione di aerosol nanometrici in sistemi reattivi ad alta temperatura

I problemi più seri per la qualità dell'aria sono legati alla concentrazione eccessiva di particolato fine dato che esiste una chiara correlazione tra i livelli di concentrazioni del particolato di dimensioni inferiori al micron ed i livelli di degenza ospedaliera e di mortalità nella popolazione umana.

E' anche accertato che la maggior parte delle sorgenti di particolato nanometrico è costituita da processi di combustione stazionari e dai sistemi di trasporto. E' quindi necessario il monitoraggio e l'analisi delle fonti di tale inquinanti per poter definire la natura chimica delle sorgenti ed individuare le migliori tecnologie degli impianti di produzione dell'energia, degli usi domestici e dei trasporti. D'altra parte • sempre maggiore la richiesta di materiali particellari con dimensione dell'ordine di pochi nanometri e determinate proprietà chimico-fisiche nell'ambito dell'industria chimica ed elettronica. I processi di sintesi di tali strutture in combustione sono ancora oggi il sistema più semplice per la produzione di materiale di determinate caratteristiche chimico-fisiche.

L'attività di ricerca proposta riguarda lo studio dei meccanismi di formazione e la caratterizzazione mediante tecniche diagnostiche avanzate, in-situ ed ex-situ, degli aerosol nanometrici di natura organica (carbonio organico ed elementare) ed inorganica (silicati, ossidi e metalli pesanti) formati in sistemi di combustione. Verranno utilizzate tecniche in-situ di fluorescenza indotta da laser nell'ultravioletto e tecniche di assorbimento e diffusione spettrale della luce. Le tecniche ex-situ riguarderanno essenzialmente misure di microscopia a forza atomica, di mobilità di particelle, di diffusione quasi-elastica della luce e la caratterizzazione spettroscopica del materiale prelevato con sonde termoforetiche.

Modellazione cinetica e fluidodinamica di sistemi reagenti

L'attività di modellazione • strettamente legata a quella sperimentale sui meccanismi di formazione e la caratterizzazione degli aerosol nanometrici in combustione. Essa • orientata sia all'analisi dei meccanismi cinetici elementari di ossidazione e pirolisi degli idrocarburi che alla modellistica fluidodinamica di sistemi turbolenti reattivi ad alta temperatura.

L'analisi cinetica prevede lo studio della formazione di strutture inquinanti di alta massa molecolare con meccanismi di reazione in fase gassosa, la loro trasformazione in composti particellari, la successiva crescita per deposizione di materiale dalla fase gassosa ed infine i meccanismi di coagulazione in funzione delle dimensioni e delle proprietà chimiche delle particelle. L'obiettivo finale del progetto • la simulazione della formazione di aerosol in sistemi di combustione reali in cui • necessario studiare anche l'interazione tra le proprietà fluidodinamiche e chimiche del sistema. A tale scopo verranno utilizzati modelli semplificati di interazione turbolenza/cinetica chimica con l'obiettivo di simulare la formazione del particolato nanometrico in sistemi di combustione reali come le turbine a gas e i motori a combustione interna.

G. RUSSO

Processi catalitici innovativi per l'abbattimento degli ossidi di azoto

La ricerca condotta nel campo dei processi di abbattimento degli ossidi di azoto riguarda essenzialmente sistemi catalitici di interesse per la reazione di decomposizione di NO, essendo questa la via pi• comoda e auspicabile per il controllo delle emissioni inquinanti in processi industriali.

Per questa reazione, il catalizzatore attualmente riconosciuto come il pi• attivo è la zeolite ZSM5 scambiata con il rame, un sistema ampiamente studiato nella letteratura del settore ed in questo stesso Dipartimento negli ultimi anni. Tuttavia, nonostante l'elevato numero di ricerche ad esso dedicate, non solo le sue prestazioni appaiono molto lontane da quelle di interesse per le applicazioni pratiche (bassa attività, scarsa resistenza in presenza di vapor d'acqua), ma soprattutto alcune delle sue caratteristiche peculiari non appaiono sufficientemente conosciute.

Le proprietà che il rame assume in Cu-ZSM5 appaiono estremamente singolari, visto che non si è ancora riuscito a ricreare un ambiente nel quale i cationi Cu esprimano le stesse caratteristiche, soprattutto dal punto di vista catalitico nella decomposizione di NO. Per tale motivo, Cu-ZSM5 viene ritenuto un sistema modello, da studiare per acquisire le informazioni necessarie per la ricerca di catalizzatori pi• attivi e soprattutto pi• resistenti nelle condizioni di interesse applicativo.

La ricerca che si conduce al Dipartimento di ingegneria chimica dell'Università di Napoli «Federico II» può essere illustrata attraverso tre linee-guida principali:

- studio dell'interazione NO-Cu in Cu-ZSM5 attraverso misure di adsorbimento con reazione in condizioni sperimentali controllate. Lo studio riguarda l'analisi delle specie che evolvono in condizioni transienti in dipendenza dal valore dei parametri operativi, il tipo di pre-trattamento subito dal catalizzatore ed il tempo di esposizione, e viene condotta mediante l'analisi in continuo della composizione della fase gas e della superficie catalitica (FT-IR/DRIFT);
- studio di procedura di stabilizzazione dei catalizzatori Cu-ZSM5 attraverso l'introduzione in struttura di cationi di terre rare. Tale indagine viene condotta caratterizzando la resistenza al vapor d'acqua dei catalizzatori preparati in un ampio

spettro di temperatura di reazione, sia mediante misure di attività catalitica sia di caratterizzazione chimico-fisica (SEM, BET, XRD, TPD/TPR, FT-IR/TG);

- studio di sistemi catalitici alternativi a Cu-ZSM5 attraverso la sintesi e la caratterizzazione delle proprietà catalitiche nella decomposizione di NO e in altre reazioni De-NO_x di sistemi mesoporosi di tipo zeolitico, quali gli allumino-fosfati (AIPO) o i silico/allumino-fosfati (SAPO). Tale attività viene condotta in collaborazione con i Dipartimenti di Chimica delle Università di Torino e di Alessandria, che si occupano della sintesi del materiale. L'indagine condotta a Napoli mira a caratterizzare le proprietà catalitiche e quelle redox.

Processi catalitici di ossidazione selettiva di paraffine a basso peso molecolare

Lo studio di processi innovativi sempre più efficienti per la trasformazione di alcani a basso peso molecolare in prodotti a più alto valore aggiunto è un argomento di stretta attualità di ricerca, a causa della grande disponibilità di idrocarburi gassosi e del loro basso contenuto di composti azotati e solforati responsabili di emissioni nocive (NO_x e SO_x).

La ricerca condotta presso il Dipartimento di Ingegneria Chimica dell'Università di Napoli «Federico II» riguarda i processi catalitici di deidrogenazione ossidativa dell'etano (ODH) per la produzione di etilene e di ossidazione selettiva del propano per quella di acido acrilico.

Molti catalizzatori sono stati studiati per la ODH, ma ad oggi nessuno ha mostrato proprietà atte all'applicazione industriale per le basse rese in C₂H₄. Di recente è stato dimostrato che si possono ottenere rese elevate di C₂H₄ in processi autotermici di ODH condotti su catalizzatori strutturati (schiume ceramiche) a base di platino eserciti in condizioni estreme di temperatura (ca. 1000°C) e bassi tempi di contatto (dell'ordine di millisecondi).

L'obiettivo della ricerca è quello di ottenere sistemi catalitici alternativi a quelli a base di metalli nobili con rese più elevate a costi inferiori. Lo studio si articolerà su due livelli: studi di carattere fondamentale su materiali innovativi in forma di polveri (mediante caratterizzazione chimico-fisica e test isotermici di attività in reattori a letto fisso di tipo convenzionale), e realizzazione di catalizzatori strutturati aventi come fase attiva catalizzatori di ODH già noti da utilizzare in reattori adiabatici a basso tempo di contatto.

Per quanto riguarda i nuovi materiali verranno studiati catalizzatori a base di allumino-fosfati (AIPO) e silico/allumino-fosfati (SAPO). Tali materiali, rivelatisi particolarmente attivi per la conversione del metanolo ad olefine, mostrano un'elevata acidità di tipo Brønsted, area superficiale e stabilità termica e possiedono inoltre la tipica caratteristica di «shape selectivity» delle zeoliti, tutti fattori che li rendono particolarmente promettenti per la reazione di ODH. Il programma delle attività future riguarda l'influenza di composizione chimica e struttura cristallina sulle prestazioni catalitiche nell'ODH dell'etano.

Lo studio di catalizzatori strutturati si effettuerà su sistemi di diversa morfologia aventi come fase attiva catalizzatori già studiati (MgO, La₂O₃ e Sm₂O₃, supportati o drogati con metalli alcalini) che hanno prestazioni catalitiche nell'ODH superiori a quelle dei sistemi a base di Pt.

I test di attività catalitica verranno condotti in questo caso in condizioni autotermiche facendo variare i più importanti parametri operativi (rapporto etano/ossigeno, temperatura ecc).

Tutti i materiali saranno caratterizzati con analisi BET, SEM/EDAX, XRD, TPD, TPO, FT-IR/TG.

La trasformazione di C₃H₈ in acido acrilico • poco studiata in letteratura. La ricerca sarà effettuata in collaborazione con IRC-CNRS di Villeurbanne (Francia) e condotta su sistemi

a base di fosfati di vanadio (VPO). Si cercherà di individuare le proprietà del VPO responsabili dell'attivazione del propano e che portano alla formazione di acido acrilico piuttosto che a quella di propene.

La ricerca verrà condotta valutando gli effetti di differenti tecniche di preparazione e l'introduzione di dopanti come Mo, Fe e Co. Verrà inoltre effettuata una caratterizzazione mediante XRD, NMR, ³¹P MAS e spin echo mapping, UV-vis, IR, Raman, TEM e STEM, XPS, adsorbimenti di molecole sonda seguiti con spettroscopia IR o Raman, test dell'isopropanolo e test di attività catalitica tradizionali e con ossigeno marcato. Tali tecniche sono a disposizione presso L'IRC-CNRS e verranno affiancate da quelle a disposizione del Dipartimento.

Combustione Catalitica

In risposta alla pressante esigenza di uno sviluppo eco-sostenibile la combustione catalitica rappresenta un'opzione molto attraente per la produzione di energia termica senza la formazione dei sottoprodotti inquinanti (CO, NO_x, particolato e idrocarburi incombusti) ed i problemi di instabilità tipici dei processi di combustione con fiamma.

L'attività di ricerca presso il Dipartimento di Ingegneria Chimica è già da alcuni anni rivolta allo studio ed allo sviluppo di nuovi sistemi catalitici economici a base di ossidi metallici (principalmente di tipo perovskitico) con alta efficienza e durabilità in condizioni operative estremamente severe, nonché alla loro integrazione all'interno di configurazioni reattoristiche specifiche (monoliti a nido d'ape, schiume, letto fluido) per applicazioni reali (bruciatori radianti, caldaie e boiler, fornelli catalitici, abbattimento VOC).

L'attività programmata per il prossimo anno mira ad ampliare le conoscenze e la caratterizzazione sui nuovi catalizzatori a base di perovskite supportata sviluppati presso questo Dipartimento (e già provati per l'ossidazione del metano) attraverso la determinazione esaustiva delle cinetiche di ossidazione totale di H₂, CO e propano, sia come possibili alternative al gas naturale che come «additivi» per migliorare le prestazioni dei bruciatori catalitici a metano (sia nello start up che in stazionario). In particolare esiste la necessità di ottenere equazioni cinetiche affidabili da implementare in modelli matematici di reattori catalitici che possano essere usati per scopi di progettazione (scale-up) di processi reali. A tal scopo verranno preparati reattori catalitici strutturati, in forma di monoliti a nido d'ape o di schiume su cui è depositata la fase attiva a base di LaMnO₃ supportata su allumina.

Inoltre le prestazioni dei sistemi catalitici saranno studiate attraverso la riproduzione in scala di laboratorio di condizioni di funzionamento auto-termiche simili a quelle di interesse per bruciatori premiscelati radianti (100-700 Kw/m²), con l'obiettivo di confrontare i vari combustibili utilizzati in relazione ai seguenti aspetti principali:

Regimi di funzionamento, verifica dell'efficienza del processo e formazione di inquinanti

Profili termici e problemi di surriscaldamento; invecchiamento e durabilità

Limiti di operabilità e di sicurezza (flashback - estinzione - surriscaldamento)

Confronto di prestazioni con analoghi catalizzatori monolitici a base di esaalluminati

Per la corretta interpretazione dei risultati della sperimentazione auto-termica le espressioni cinetiche ricavate indipendentemente dallo studio cinetico per i vari combustibili verranno implementate all'interno di modelli matematici dettagliati del reattore catalitico, con lo scopo di validarne l'attendibilità anche in condizioni operative spinte (600-1100°C), nelle quali il contributo omogeneo e quello delle resistenze al trasporto di materia e calore non possono in genere essere trascurati.

Parallelamente • previsto anche lo studio di un processo di combustione catalitica di metano in un reattore a letto fluido su scala di laboratorio come tecnologia alternativa sia

alla combustione catalitica in reattori a letto fisso sia alla combustione in reattore a letto fluido non catalizzata.

Una precedente sperimentazione su tale sistema è stata effettuata in condizioni premiscelate e basse concentrazioni di combustibile (0.5 – 3% vol.) allo scopo di studiarne l'applicabilità ad un processo di abbattimento di VOC.

Tuttavia, dato il maggiore interesse esistente verso applicazioni per produzione di energia, le indagini future saranno prevalentemente rivolte ad un processo operante con elevate concentrazioni di metano (5 – 10% vol.) ed alimentato in condizioni non premiscelate. Obiettivo ultimo sarà l'individuazione delle condizioni operative ottimali (in termini di temperatura, velocità di fluidizzazione e concentrazione iniziale di metano) che permettano di ottenere un'efficienza di combustione unitaria ed assenza di CO ed NO_x tra i prodotti. Ulteriori indagini riguarderanno l'importanza dei meccanismi di trasferimento di metano tra le bolle che risalgono il letto e la fase densa, il contributo delle reazioni in fase omogenea e la stabilità termica del sistema.

La comprensione dei fenomeni fisico-chimici controllanti il processo procederà inoltre attraverso l'utilizzo di accurati modelli matematici (modelli bifasici).

G. MARRUCCI, S. GUIDO , F. GRECO, G. IANNIRUBERTO, M. SIMEONE

Equazioni costitutive per la reologia di sistemi densi (soluzioni o fusi) di polimeri flessibili

L'obiettivo generale di questo progetto di ricerca • quello di sviluppare equazioni costitutive per polimeri entanglati, adatte in particolare alla descrizione di flussi veloci che tipicamente caratterizzano i processi di lavorazione di tali materiali. A tal fine, • fondamentale includere nella modellazione tutti i meccanismi fisici che si ritengono rilevanti in tali condizioni di flusso. Il meccanismo probabilmente indispensabile • il meccanismo CR (constraint release) recentemente proposto, cos' come non si possono ignorare fenomeni come lo stretch delle catene. Se, inoltre, si vogliono simulare numericamente flussi di un qualche interesse applicativo, • importante che le equazioni costitutive siano anche particolarmente semplici.

Equazione costitutiva per il tensore degli sforzi in liquidi polimerici concentrati

La teoria meccanico-statistica della reptation ha condotto (Doi e Edwards) ad una equazione costitutiva di buon successo per i liquidi polimerici concentrati (entanglati), quando si includano anche effetti di «Constraint Release» (CR) recentemente studiati nel nostro gruppo. Permangono tuttavia discrepanze con dati assai precisi da recenti esperimenti reometrici e reoottici, ad esempio per il caso di step strain. Si intende allora riesaminare le deduzioni originali di Doi e Edwards dell'equazione costitutiva per il tensore degli sforzi, per procedere ad eliminare qualcuna delle ipotesi semplificative fatte da questi autori. Si sottolinea fra l'altro che la deduzione completa dell'equazione costitutiva per il tensore degli sforzi nel nuovo contesto delle recenti teorie dinamiche CR non • mai stata data, quindi vi • senz'altro spazio per nuovi studi teorici.

Simulazioni per la reologia di sistemi densi (soluzioni o fusi) di polimeri flessibili

Il modello «analitico» della reptation sviluppato da Doi ed Edwards • un modello di singola catena, in cui le interazioni fra una catena e le altre sono descritte solo attraverso un campo «medio» che agisce sulla catena data. Si intende qui invece procedere a simulazioni a molte catene di sistemi polimerici densi, tramite dinamica browniana. Gli

«oggetti» browniani saranno in queste simulazioni i «nodi» (entanglements) fra catene, e non i monomeri delle catene stesse, il che garantisce un notevole risparmio di tempo di calcolo. Sono gi  state eseguite alcune di queste simulazioni all'equilibrio, ma il problema dinamico (step strain, o flusso) • del tutto nuovo.

Lo stesso tipo di simulazione pu  essere anche applicato al caso delle gomme «dense» (cio  , in presenza di entanglements oltre ai crosslinks del reticolo). L'unica teoria analitica a molte catene esistente per le gomme (Ball ed altri) si basa su alcune drastiche semplificazioni matematiche, la cui influenza sui risultati • difficile da stimare; le simulazioni potrebbero contribuire a chiarire questo punto.

Simulazioni di soluzioni diluite di polimeri flessibili

I polimeri flessibili in soluzione diluita presentano caratteristiche peculiari, dovute sia alle interazioni specifiche con il solvente, sia alle auto-interazioni di volume escluso. Ci si propone di studiare queste ultime interazioni tramite simulazioni di dinamica molecolare in cui, a differenza da quanto di solito riportato in letteratura, l'effetto di volume escluso • a carico dei legami fra i monomeri browniani, anzich  a carico dei monomeri stessi. Questo approccio dovrebbe consentire un notevole risparmio nei tempi di calcolo richiesti dalla simulazione.

Reologia di miscele acquose di biopolimeri ad uso alimentare

La preparazione di prodotti alimentari a basso contenuto di grassi comporta il mescolamento di miscele acquose di biopolimeri, che danno luogo a sistemi bifasici, data la forte incompatibilit  termodinamica di specie polimeriche. In questo progetto, verranno studiate le propriet  reologiche e morfologiche di miscele binarie di biopolimeri, scelti tra materiali di largo uso industriale, come alginati, caseinati e gelatina, sotto l'azione di un flusso di scorrimento, con l'obiettivo di fornire delle linee guida di carattere generale per razionalizzare la formulazione e la processazione di alimenti a basso contenuto di grassi.

Viscoelasticit  in flusso di blend polimerici

Oggetto di questa linea di ricerca • lo studio della viscoelasticit  di blend polimerici diluiti soggetti a flusso di scorrimento. Il problema verr  affrontato secondo due linee di ricerca: 1) indagine sperimentale della forma assunta da una goccia isolata in flusso di scorrimento mediante video microscopia ottica ed analisi delle immagini; 2) analisi teorica del corrispondente problema fluidodinamico mediante un approccio di tipo perturbativo nel caso in cui i fluidi componenti del blend siano non newtoniani. La ricerca ha come obiettivo di migliorare la comprensione del comportamento in flusso di blend polimerici al fine di un migliore controllo della microstruttura risultante dalla processazione.

Caratterizzazione e modellazione dinamica del flusso biliare intracolecistico.

Il tipo di patologia pi  comune associato alla colecisti • la formazione di calcoli biliari, per la quale non esiste attualmente una teoria unanimemente accreditata. Il progetto di ricerca ha lo scopo di analizzare tale patologia sfruttando competenze scientifiche trasversali e multidisciplinari in collaborazione con il Politecnico di Torino ed il Campus biomedico di Roma. Il problema da analizzare, infatti, • caratterizzato da fenomeni di trasporto (la fluidodinamica nella colecisti, il trasporto di materia etc.) che hanno luogo in un sistema biologico di interesse medico. Lo studio si propone di caratterizzare le propriet  di mescolamento della colecisti in condizioni fisiologiche e

patologiche nell'ipotesi che la formazione di calcoli biliari nella colecisti sia favorita da problemi di tipo fluidodinamico.

Analisi della deformabilit  di globuli rossi normali e patologici e di altri corpuscoli ematici durante il flusso in microcapillari di vetro con tecniche di elaborazione delle immagini.

La deformabilit  dei corpuscoli circolanti nei vasi di piccolo calibro   essenziale per mantenere un flusso ottimale e per consentire gli scambi gassosi fra sangue e tessuti. In questo progetto, verr  messo a punto un sistema automatico per lo studio in vitro della deformabilit  di cellule del sangue nella microcircolazione mediante l'applicazione di tecniche di amplificazione del contrasto del segnale video ed elaborazione delle immagini. L'obiettivo   di identificare e quantizzare le differenze esistenti fra deformabilit  di globuli rossi normali ed alterati. Il lavoro sar  svolto in collaborazione con il Dipartimento di Medicina sperimentale dell'Universit  di Napoli "Federico II".

A. CAVALIERE

Combustione di gas

La linea di ricerca si articoler  su aspetti di base del processo di combustione. In particolare essa si svilupper  secondo due direttrici principali: cinetica chimica e fluidodinamica.

La prima sar  indirizzata verso l'identificazione della rete cinetica seguita nella ossidazione ricca e diluita del metano e del propano. A tal fine un reattore a perfetta miscelazione sar  impiegato come modello sperimentale e teorico per misurare e predire rese e selettivit  di specie in funzione della temperatura di ingresso (o di reattore) al variare del tipo di diluente. La ricerca   finalizzata a fornire i campi di funzionamento di combustori in condizioni pulite e superpulite.

All'interno di questo indirizzo sar  progettato e costruito un microreattore a pistone operante in condizioni di combustione dolce e destinato a verificare la fattibilit  di soluzioni di abbattimento di inquinanti organici ed inorganici.

La seconda direttrice sar  indirizzata verso l'identificazione delle strutture turbolente che hanno maggior peso nell'evoluzione ossidativa dei combustibili. In questo caso sar  montato un bruciatore bidimensionale otticamente accessibile in cui si determinano campi fluidodinamici transizionali che presentino un ricco insieme di strutture fluidodinamiche assimilabili a quelle turbolente, ma identificabili e classificabili cos  come   possibile per le strutture laminari.

Combustione dei liquidi

La linea di ricerca si articoler  su aspetti applicativi del processo di combustione di interesse immediato. In particolare la linea si svilupper  secondo quattro direttrici: elettrospray per turbine di potenza, atomizzazione per turbine aeronautiche, combustione dolce di oli combustibili, ossidazione in acqua supercritica.

La prima direttrice si impernia sulla caratterizzazione di piccoli spray assistiti da campi elettrici, in cui si vuole indurre un'oscillazione di qualche parametro con frequenze dell'ordine del migliaio di Hertz. In caso di successo tali spray saranno inseriti su fiamme pilota di turbine operate dall'ENEL, che ha commissionato la ricerca.

La seconda direttrice consiste nella definizione delle strutture fluttuanti di un getto di kerosene investito da un flusso trasverso ad alta pressione (circa 15 atm) ed alta temperatura (circa 500  C). La ricerca   inserita in un programma europeo coordinato dalla Rolls-Roys. In esso si persegue l'obiettivo di abbattere tutte le possibili sorgenti di

fluttuazioni che potenzialmente si possano accoppiare a campi acustici, che risultano dannosi per le strutture e per l'emissioni di ossidi di azoto. La terza direzione consiste in un lavoro in cooperazione con il Dipartimento di Meccanica per l'Energetica, in cui si vuole dimostrare la fattibilit  di impianti (caldaie e fornaci) alimentati con alto livello di ricircolo e di alta temperatura. Al momento il progetto   finanziato da fondi del MIUR.

La quarta direttrice consiste nella progettazione di un nuovo esperimento, in cui si vuole realizzare un ambiente di pochi millimetri cubici di acqua a temperature e pressioni pi  alte di quella critica. In queste condizioni si realizza un grado di solubilit  di tutte le specie organiche molto pi  alto di quello delle specie inorganiche. Pertanto   interessante indagare se tali condizioni possano essere utilizzate per la separazione delle ceneri dai combustibili fossili in fase di pretrattamento o di diretta ossidazione dello stesso.

N. GRIZZUTI

Il piano provvisorio delle attivit  di ricerca prevede le seguenti attivit  (alcune da confermare in funzione sia dell'ottenimento di finanziamenti che della reale disponibilit  temporale)

Cristallizzazione in flusso di polimeri

La ricerca, attualmente gi  in corso, riguarda lo studio sia sperimentale che teorico della cristallizzazione di polimeri termoplastici in condizioni di flusso. Quando un flusso   applicato ad un polimero al di sotto della sua temperatura di cristallizzazione (come avviene in quasi tutti i processi di lavorazione), la cinetica di cristallizzazione pu  essere accelerata a causa del flusso, con aumenti anche di diversi ordini di grandezza. Ci    dovuto all'effetto di orientazione che il flusso esercita sulle catene polimeriche, con conseguente aumento del grado di ordine del sistema.

Da un punto di vista sperimentale si prevede di effettuare esperimenti in condizioni di flusso controllate (shear ed estensione) misurando con tecniche reologiche ed ottiche la velocit  di nucleazione cristallina in funzione del gradiente di velocit . Da un punto di vista teorico si proceder  allo sviluppo di un modello per la cristallizzazione in flusso basato sulla teoria di Doi-Edwards. In particolare verranno esplorate le conseguenze di una distribuzione dei pesi molecolari e di condizioni di flusso non isoterme.

Questo lavoro   attualmente finanziato da un progetto PRIN con scadenza 2001. Una analoga richiesta di finanziamento   stata presentata nel 2001 per gli anni 2002-2003. Per la parte teorica proposta di finanziamento   stata anche avanzata nel piano Agenda 2001 del CNR. La ricerca verr  certamente sviluppata durante il 2002.

Evoluzione morfologica indotta dal flusso in blend polimerici incompatibili

La ricerca, attualmente gi  in corso, si propone di determinare sperimentalmente l'evoluzione della morfologia di blend polimerici in condizioni di flusso in presenza di un agente compatibilizzante. A questo scopo verr  studiato il sistema formato da un polietilene (PE), una poliammide (PA, Nylon) ed un opportuno compatibilizzante commerciale. L'attivit  sperimentale prevede inizialmente lo studio della deformazione di una singola goccia di fase dispersa in condizioni di flusso di shear mediante tecniche reo-ottiche. Verr  utilizzata un'apparecchiatura di recente acquisizione, costituita da una cella di flusso a piatti paralleli trasparenti; un microscopio ottico dotato di telecamera e interfacciato ad un sistema di acquisizione ed analisi dell'immagine permetter  la determinazione in tempo reale della deformazione ed eventuale rottura della goccia in

funzione della shear rate, permettendo così anche la determinazione della tensione interfacciale del sistema PE/PA/compatibilizzante. Successivamente lo studio verrà esteso a sistemi concentrati, con i quali potranno essere analizzati i fenomeni di coalescenza tra gocce.

Questo lavoro viene svolto in collaborazione con il Dipartimento di Ingegneria dei Materiali e della Produzione di questo Ateneo, nell'ambito di un progetto PRIN con scadenza 2002. La ricerca verrà certamente sviluppata durante il 2002.

Transizioni indotte dal flusso di cristalli liquidi polimerici

Studi recenti di questo gruppo di ricerca hanno mostrato che in una soluzione polimerica isotropa in condizioni quiescenti può essere indotta una transizione alla fase liquido-cristallina mediante applicazione di un flusso di shear. In particolare, le condizioni di transizione dipendono dalla temperatura, dalla concentrazione e dallo sforzo di taglio applicato con il flusso. Nel 2002 la ricerca verrà estesa al caso in cui al sistema polimerico venga aggiunta una carica solida, situazione quasi sempre incontrata nelle condizioni di reale utilizzo di tali materiali. Si ritiene che l'aggiunta di particelle solide, soprattutto di piccole dimensioni, possa alterare l'orientazione locale delle catene polimeriche, inducendo così una transizione di fase in condizioni e con modalità diverse da quella che si ottiene con il sistema non caricato. L'attività sperimentale vedrà l'utilizzo di soluzioni acquose di idrossipropilcellulosa (HPC) caricate sia con sferette di polistirene calibrate (diametro 3 micron), sia con nanosilicati (diametro circa 30 nanometri). La transizione di fase verrà studiata sia con metodi reologici standard (evoluzione delle proprietà viscoelastiche durante transitori termici), sia con metodi reo-ottici (osservazioni in luce polarizzata in condizioni di flusso).

Questo lavoro viene svolto in collaborazione con il Dipartimento di Ingegneria Chimica della Katholieke Universiteit di Leuven (Belgio). Per il 2001 si è avvalso di un finanziamento dell'Unione Europea, contratto ERBFMRXCT960003, Rheology of Liquid Crystals". La ricerca verrà certamente sviluppata durante il 2002.

Reologia di liquidi complessi in microcanali

Nel corso del 2002 verrà sviluppato e messo a punto un nuovo reometro che dovrebbe permettere lo studio delle proprietà reologiche di fluidi complessi in canali di piccole dimensioni. Se realizzata, l'apparecchiatura potrà essere utilizzata per lo studio delle proprietà di flusso di liquidi microstrutturati, come ad esempio il sangue, le emulsioni, i sistemi micellari, in geometrie fortemente confinate. Alla base dell'apparecchiatura sperimentale vi sarà uno speciale trasduttore di pressione ad array di sensori, che permette un'accurata misura di pressione lungo un canale di piccole dimensioni, alimentato attraverso una pompa a siringa di precisione. Il profilo di pressione così determinato, insieme alla misura di portata di liquido, permetterà la determinazione della viscosità del sistema e di alcune proprietà elastiche, quali la prima differenza di sforzi normali.

Questo lavoro verrà presumibilmente svolto in collaborazione con la Croce Rossa Italiana di Roma, e verrà finanziato dai fondi di ricerca dipartimentali e di Ateneo del Prof. Grizzuti

Reologia di fanghi polimerici per applicazioni geotecniche

Fino a pochi anni fa il consolidamento dei pozzi di scavo (con applicazioni in campo petrolifero, per la posa di pali di fondazione, per la costruzione di barriere di protezione da inquinanti del terreno, etc) veniva effettuato utilizzando fanghi bentonitici, cioè sospensioni

concentrate di bentonite in acqua. Il consolidamento avveniva per deposito della bentonite sulla superficie del terreno (filter cake). In tempi recenti i fanghi bentonitici sono sempre pi• frequentemente sostituiti da soluzioni di polimeri idrosolubili (ad es. poliacrilammidi), con notevoli vantaggi in termini di costi, di ingombro del materiale, di facilit• di preparazione. Il meccanismo di consolidamento completamente diverso, e la dipendenza dell'efficienza del fango polimerico dalle propriet• chimico-fisiche della soluzione e del terreno costituiscono lo stimolo allo svolgimento di una ampia attivit• di ricerca in questo campo. Nel 2002 sono previste le seguenti attivit•: determinazione sperimentale del comportamento reologico di fanghi polimerici commerciali in dipendenza delle condizioni chimico fisiche (concentrazione di polimero, temperatura, Ph, forza ionica e natura dell'elettrolita presente in soluzione); elaborazione di un modello teorico per la permeazione del fango polimerico nel terreno.

La ricerca verr• svolta in collaborazione con il Prof. De Simone del Dipartimento di Geotecnica di questo Ateneo, e graver• sui fondi dipartimentali e di Ateneo del Prof. Grizzuti e del Prof. De Simone.

Relazioni reologia-propriet• di processo di polimeri innovativi

Questa attivit• di ricerca si inquadra nell'ambito del Piano Materiali innovativi del Cluster 26, Progetto n. 3 Creazione di una rete di laboratori di prototipazione di manufatti realizzati con sistemi polimerici complessi, finanziato dal MURST. L'attivit• di ricerca per il 2002 prevede la caratterizzazione reologica completa di un polistirene sindiotattico, materiale polimerico innovativo di recente produzione. Oltre alla caratterizzazione sperimentale, mediante misure di viscosit• e viscoelasticit• in regime sia lineare che non lineare, verranno messe a punto equazioni costitutive in grado di descrivere quantitativamente il comportamento in flusso del polimero in un ampio spettro di condizioni termiche e meccaniche. I risultati cos• ottenuti verranno utilizzati per la simulazione del comportamento di tale materiale in condizioni di processo.

Questa ricerca • sviluppata in collaborazione con diverse unit• operative nazionali, ed • finanziata dal MURST fino al 2003.

Si sottolinea che altre attivit• di ricerca, per le quali sono in corso contatti con enti e istituzioni sia pubbliche che private, sono ancora in fase di definizione, e potranno essere attivate nel corso del 2002.

M. TURCO, G. BAGNASCO

Il gruppo di ricerca coordinato dall' ing. Maria Turco ha intenzione di svolgere nel corso dell' anno 2002 un' attivit• di ricerca prevalentemente nell' ambito della catalisi eterogenea, che si pu— riassumere nei seguenti punti:

- 1) Studio di catalizzatori a base di fosfati di ferro e vanadile dispersi su biossido di titanio per la reazione di riduzione selettiva degli ossidi di azoto mediante ammoniaca (processo SCR). Continuando ricerche gi• effettuate e in corso, che hanno mostrato un' elevata attivit• catalitica di fosfati misti di ferro e vanadile, si prenderanno in esame i metodi di preparazione di tali catalizzatori dispersi su TiO₂, con lo scopo di individuare le condizioni ottimali per ottenere una elevata dispersione della fase attiva sul supporto e quindi catalizzatori di elevata attivit• e selettivit•. Il lavoro comprende sia lo studio dell' attivit• catalitica che la caratterizzazione delle propriet• chimiche e fisiche dei catalizzatori.

2) Studio di setacci molecolari costituiti da titano-silicati della famiglia ETS. Tali materiali, dotati di propriet  di scambio ionico e di adsorbimento che le assimilano alle zeoliti tradizionali, saranno utilizzati sia come catalizzatori per il processo SCR che come supporti per fasi attive. Questa ricerca   particolarmente indirizzata a realizzare processi SCR di bassa temperatura, come richiesto da alcune applicazioni industriali. I catalizzatori saranno ottenuti introducendo nei setacci molecolari ioni di metalli di transizione, quali manganese o ferro, mediante scambio ionico o impregnazione. Si studier  l' influenza delle modalit  di preparazione sulle propriet  catalitiche. Anche in questo caso lo studio dell' attivit  catalitica sar  accompagnata da una caratterizzazione delle propriet  chimiche e fisiche dei materiali.

3) Studio delle propriet  di adsorbimento e chimiche di superficie di fosfati inorganici. Tale ricerca si inserisce in una collaborazione con gruppi di altre Universit  italiane, riguardante fosfati da utilizzare come catalizzatori in reazioni della chimica fine (quali disidratazione di carboidrati, condensazione di fenoli, ecc.) e come materiali di supporto per sostanze biologicamente attive. Saranno prese in considerazione due classi di composti: fosfati acidi di metalli tetravalenti (quali zirconio, titanio, ecc.) con struttura strati e fosfati derivati dal fosfato di vanadile per sostituzione parziale dello ione vanadile con ioni metallici trivalenti. Il presente gruppo di ricerca si occuper  della preparazione di tali materiali e della caratterizzazione delle loro propriet  fisiche e chimiche di superficie e di adsorbimento.

4) Studio della reazione di reforming ossidativo del metanolo su catalizzatori a base di rame metallico supportato su materiali meso- o microporosi di diversa natura (ossidi metallici, fosfati, zeoliti). Il processo   finalizzato alla produzione di idrogeno da impiegare per l' alimentazione di celle a combustibile su autoveicoli a motore elettrico. La ricerca, svolta in collaborazione con gruppi di altre Universit  italiane, si propone la formulazione di un opportuno catalizzatore e la definizione delle condizioni operative ottimali, con particolare attenzione alla selettivit  del processo. Compito di questo gruppo di ricerca   di caratterizzare le propriet  redox e di adsorbimento dei materiali e di effettuare le prove di attivit  catalitica. Le misure di caratterizzazione sui vari materiali saranno effettuate mediante microscopia elettronica a scansione con sonda EDS, adsorbimento-desorbimento di azoto, diffrattometria dei raggi X, desorbimento a temperatura programmata collegato a spettrometria di massa, riduzione o ossidazione a temperatura programmata. Le prove di attivit  catalitica saranno effettuate in impianti di laboratorio con reattori a letto fisso operanti in continuo, analizzando i prodotti di reazione mediante analizzatori spettrofotometrici e gascromatografi.

F. GIOIA, F. MURENA

Modellazione della dispersione di inquinanti nelle aree urbane

L'attivit  di ricerca prevede lo studio della dispersione di inquinanti di origine autoveicolare sia di tipo gassoso che in forma di particolato all'interno di arterie stradali di un'area urbana. Si utilizzer  un programma di CFD (computer fluid dynamics) per la simulazione del fenomeno della dispersione e per la valutazione dei livelli di concentrazione.

Lo studio verr  condotto verificando l'effetto sulla dispersione di numerose variabili relative alle condizioni di emissione, atmosferiche e di geometria della sede stradale.

Si prevede di utilizzare come esempi di calcolo situazioni tipiche dell'area urbana di Napoli.

Per quanto riguarda il particolato la forma frattale delle singole particelle rende complessa la esatta valutazione delle proprietà aerodinamiche e quindi imprecisa la simulazione del fenomeno della dispersione. A questo scopo si prevede di approfondire le problematiche relative ad una più precisa caratterizzazione del comportamento aerodinamico del particolato di origine autoveicolare in funzione delle informazioni reperibili in termini di morfologia (forma e dimensioni) e densità.

Mobilità di inquinanti oleosi in suoli

L'attività prevede la conduzione di prove sperimentali in apparecchiature di laboratorio tesa a studiare i principi della mobilità di composti organici oleosi in fase acquosa in sistemi granulari. Si condurranno prove sperimentali a partire da sistemi modello costituiti da letti granulari di sfere di vetro di diverse dimensioni in acqua sia stagnante che in movimento. Attraverso l'aggiunta a diverse concentrazioni di tensioattivi si valuterà l'effetto della tensione superficiale sulla mobilità degli inquinanti.

I risultati sperimentali verranno analizzati ed interpretati in termini di grandezze adimensionali caratteristiche quali il numero di Bond ed il numero capillare.

Lo scopo che si intende raggiungere • l'acquisizione di conoscenze di base applicabili alla problematica molto complessa ed attuale della mobilità degli inquinanti nei terreni contaminati.

Idrogenazione catalitica di composti clorurati in fase acquosa ed oleosa.

La attività di ricerca di studio del processo di idrodeclorazione catalitica (HDCI) in fase oleosa, già condotta negli anni precedenti, verrà proseguita con i seguenti obiettivi principali: 1) applicare il processo al trattamento di prodotti di uso agricolo (insetticidi, pesticidi etc.) quali DDT, Chlordane, etc. Verranno condotte prove sperimentali in reattore di laboratorio allo scopo di individuare il network di reazione del processo di HDCI e di valutarne le costanti cinetiche. Si valuterà, inoltre, l'efficienza del processo di HDCI in funzione delle condizioni operative. Come catalizzatori si useranno catalizzatori NiMo in commercio. Lo scopo della attività • la messa a punto di un processo da utilizzare per il trattamento di insetticidi, pesticidi, etc. obsoleti.

Parallelamente verrà condotta l'attività sperimentali per lo studio del processo di abbattimento di composti organici clorurati (tra cui clorobenzene, PCB, DDT, chlordane etc.) in acqua. In questo caso si utilizzeranno catalizzatori di metalli nobili. Lo studio • di tipo cinetico e verrà valutata l'efficienza del processo di abbattimento in funzione delle condizioni sperimentali. Da un punto di vista applicativo questa attività • collegata alla problematica del trattamento di acque naturali o industriali contaminati da composti organici recalcitranti.

G. VOLPICELLI, A. LANCIA, R. NIGRO, M. SIMEONE

CRISTALLIZZAZIONE DA SOLUZIONE

L'attività di ricerca, di carattere sperimentale, • mirata allo studio della cinetica di cristallizzazione da soluzione del solfato di calcio. L'approccio • duplice: da un lato si utilizza un reattore di cristallizzazione a completa miscelazione con spillaggio semicontinuo; dall'altro, si osserva la velocità di crescita di singoli cristalli in una cella ottica assemblata con una stazione di video microscopia ottica. Il monitoraggio della cristallizzazione viene effettuato via analisi delle immagini e light-scattering.

FLUIDIZZAZIONE SOLIDO GAS SOTTO PRESSIONE

Gli studi riguarderanno la fluidodinamica ed il trasporto termico in un reattore a letto fluido sotto pressione.

TRATTAMENTI DI DEPURAZIONE DI EFFLUENTI GASSOSI

Assorbimento ad umido di SO₂ con sospensione di CaCO₃

L'attività di ricerca prevede lo studio dettagliato dei principali stadi elementari del processo di desolfurazione calcare-gesso:

1. dissoluzione del calcare in soluzione acquosa di SO₂
2. ossidazione del bisolfito di calcio a solfato di calcio
3. precipitazione e successiva crescita di cristalli di solfato di calcio:

Assorbimento a semi-secco di HCl con sospensione di Ca(OH)₂

L'attività prevede l'individuazione della dipendenza dei parametri più significativi del processo a semi-secco, sulla efficienza di rimozione dell'inquinante acido.

Adsorbimento di vapori di mercurio su sorbenti solidi granulari.

L'attività di ricerca riguarda lo studio dell'adsorbimento dei vapori di mercurio (Hg⁰ Hg²⁺) su solidi porosi di diversa natura al fine di:

valutare l'andamento dell'efficienza di abbattimento nel tempo (curve di breakthrough) al variare della temperatura;
valutare le isoterme di adsorbimento.

TRATTAMENTI DI DEPURAZIONE DI EFFLUENTI LIQUIDI

Correnti liquide contenenti catalizzatori metallici

L'attività di ricerca • finalizzata allo sviluppo di una innovativa tecnica di recupero del metallo catalizzatore mediante l'uso di particolari resine a scambio ionico.

Correnti liquide contenenti sostanze difficilmente biodegradabili

L'attività di ricerca si propone di studiare e sviluppare processi ossidativi ad-hoc per la trasformazione degli inquinanti difficilmente biodegradabili in composti più facilmente aggredibili dal trattamento biologico.

Correnti liquide ad elevata concentrazione salina

L'attività della ricerca prevede l'utilizzo delle più innovative tecnologie per la concentrazione di correnti liquide provenienti da attività industriali:
evaporazione sotto vuoto (con riutilizzo dell'acqua recuperata);
precipitazione dei sali presenti tramite l'utilizzo di opportuni reattivi.

TECNICHE DEPURATIVE MEDIANTE FANGHI ATTIVI

L'attività di ricerca ha lo scopo di studiare e massimizzare l'efficienza di depurazione al variare delle condizioni di processo.

L'efficienza sarà inoltre studiata in particolari condizioni di utilizzo della biomassa:

biomassa immobilizzata su supporti (biotrickling bed)

uso di carboni attivi e zeoliti come adsorbenti;

utilizzo combinato con specifici microrganismi idonei al trattamento di specifici inquinanti.

S. CRESCITELLI, M. GROSSO

Analisi dinamica di sistemi reologici

Analisi biforcazionali di equazioni costitutive per sistemi complessi anisotropi

Si intende analizzare modelli matematici ben consolidati in questo ambito di ricerca utilizzando gli strumenti della analisi biforcazionale. Il modello matematico adottato • un modello molecolare: l'insieme delle molecole costituenti il sistema • descritto da una funzione di distribuzione statistica delle probabilità delle configurazioni delle particelle. Si approda in questo modo ad una equazione di continuità per la funzione di distribuzione del tipo Fokker-Planck. Precedenti studi hanno rivelato una ricca dinamica al variare dei parametri fisici per il presente modello, confermati parzialmente dalle evidenze sperimentali.

Sviluppo modelli matematici per la descrizione di sistemi complessi anisotropi

Si intende sviluppare modelli matematici in cui siano rimosse approssimazioni esistenti nel modello attuale. In particolare, si intende caratterizzare l'eventualità di interazioni spaziali, che non sono previsti nei modelli esistenti considerati.

Stabilità, biforcazioni e controllo di reattori catalitici a letto fisso

Reattori autotermici (costituiti da uno o più strati adiabatici di catalizzatore) per i quali • previsto un preriscaldamento iniziale dei reagenti possono presentare, al variare dei parametri operativi e di progetto del sistema, regimi di funzionamento dinamico. L'insorgere di questi regimi • connesso all'interazione fra il fenomeno della «risposta inversa», caratteristico di un reattore catalitico adiabatico, ed il feedback positivo proveniente dallo scambiatore. S'intende pertanto caratterizzare, mediante gli strumenti forniti dalla teoria delle biforcazioni e dalle tecniche di continuazione, le condizioni nelle quali si può avere l'insorgere di regimi di funzionamento dinamico. Nello specifico sarà pertanto studiata la dinamica di due processi industriali: reattore di sintesi del metanolo, reattore di sintesi della formaldeide.

Stabilità, biforcazioni e controllo di reattori forzati in regimi periodici

Negli ultimi anni nella letteratura dell'ingegneria chimica • cresciuto notevolmente il numero di studi e l'interesse verso processi continui forzati a lavorare in condizioni non stazionarie. In questo contesto • nostro interesse studiare la dinamica di processi per i quali i regimi di funzionamento dinamico sono indotti da una forzante discontinua nel tempo. Nello specifico la nostra attenzione • diretta ai reattori tipo «Reverse Flow Reactor» (RFR) ed al Network di reattori la cui posizione dell'alimentazione • permutata ciclicamente.

In generale, la soluzione di regime desiderata • un regime periodico con periodo pari al periodo della forzante. Tuttavia per alcuni valori dei parametri operativi o di progetto possono esistere vari tipi di comportamento dinamico di natura qualitativamente differente: soluzioni multiperiodiche, quasi-periodiche o, addirittura caotiche. Inoltre, può presentarsi l'eventualità che esistano regioni dei parametri in cui coesistono più soluzioni stabili regime. È di fondamentale importanza ai fini del controllo, della sicurezza e del progetto di un reattore, prevedere i cambiamenti qualitativi delle soluzioni di regime al variare dei parametri del modello attraverso uno studio biforcazionale.

Dinamica e controllo di inceneritori

Si intende studiare la dinamica di un impianto di termoutilizzazione di rifiuti solidi. Lo studio

- rivolto alla completa caratterizzazione dinamica del sistema ed alla messa a punto di sistemi di controllo innovativi (e. g. controllo delle biforcazioni) per evitare l'insorgere di regimi pericolosi che non
- stato possibile controllare con i pi
- avanzati sistemi di controllo usualmente utilizzati.

Sistemi Discontinui

Si intende studiare la dinamica di alcuni sistemi presenti in alcuni processi chimici caratterizzati da modelli matematici discontinui. In particolare si vuole innanzitutto analizzare la presenza di biforcazioni (come Grazing e Sliding) legate alla discontinuità del sistema e successivamente riconsiderare i relativi problemi di controllo.

Biforcazione e stabilità di reattori a letto fluido

Caratterizzazione fluidodinamica di reattori a letto fluido

Si intende investigare la dinamica microscopica di fenomeni pre-turbolenti utilizzando gli strumenti di analisi di dati applicati a serie temporali sperimentali.

Dinamica di combustori a letto fluido

Si intende studiare sulla base di modelli matematici messi a punto in precedenti ricerche la dinamica di reattori a letto fluido per la combustione di biomasse.

Stabilità, biforcazioni di bireattori: Analisi dinamica di modelli molecolari per popolazioni di microrganismi.

Sistemi biologici (cellule, batteri, enzimi etc. etc.) di interesse applicativo possono essere studiati tramite un approccio microscopico, in cui si analizza la popolazione dei microrganismi. E' così possibile scrivere modelli matematici per la popolazione suddetta. In questo modo è possibile risalire a proprietà macroscopiche del sistema. In questa ricerca i modelli così ricavati saranno utilizzati per la caratterizzazione dinamica dei processi.

G. GRECO, D. PIROZZI, G. TOSCANO

Rimozione di composti fenolici da acque di scarico industriali e agricole mediante catalizzatori naturali (enzimi e argille).

Le reazioni di interesse sono essenzialmente ossidazioni: l'agente ossidante può essere semplicemente ossigeno molecolare disciolto oppure perossido di idrogeno. La reazione verrà condotta in reattori batch aerati e il progresso della rimozione dei contaminanti verrà monitorato seguendo la scomparsa del fenolo mediante HPLC e l'effettiva separazione dei polimeri insolubili mediante misure di TOC.

Si utilizzeranno enzimi purificati (fonti microbiche), preparati grezzi (omogenato di tessuti vegetali), sospensioni di suoli argillosi. Saranno prese in esame diverse possibili fonti vegetali contenenti elevata attività fenol-ossidasi e perossidasi (ad es. rafano, mela, patata), anche in relazione alla loro disponibilità in prossimità dei siti inquinati. Per quel che concerne il trattamento delle acque di vegetazione di frantoio, è piuttosto evidente come il tessuto vegetale di elezione sia costituito dalle stesse salse, dal momento che esse costituiscono un prodotto di scarto di quelle stesse linee produttive che producono i reflui inquinanti.

A differenza della biodegradazione e dell'ossidazione catalitica, i prodotti finali della reazione di ossidazione sono polimeri insolubili in acqua. Pertanto, la reazione può essere seguita, ove necessario, da uno stadio di separazione fisica (ad es. precipitazione, coagulazione, sedimentazione, centrifugazione, filtrazione).

L'applicabilità delle tecniche di rimediazione che si intende studiare richiede:

- 1) l'individuazione e la caratterizzazione di fonti economiche e ampiamente disponibili di enzimi con attività fenolossidasi e perossidasi. In prima istanza, si investigheranno le fonti vegetali;
- 2) la caratterizzazione dell'attività catalitica di minerali argillosi, in relazione alla composizione e alla specificità nei riguardi dei singoli composti fenolici;
- 3) la caratterizzazione dei prodotti della polimerizzazione ossidativa, l'efficacia della loro immobilizzazione, la facilità di separazione, la potenziale pericolosità.

Sviluppo di biocatalizzatori per la trasformazione di oli vegetali in sistemi anidri monofasici

Un'importante limitazione all'impiego di lipasi nella trasformazione di trigliceridi e/o dei loro derivati scaturisce dalla scarsa stabilità operativa dell'enzima in presenza di trigliceridi commerciali. L'unità di ricerca, con riferimento a specifici sistemi di reazione (esterificazione di EPA/DHA; sintesi di biodiesel), focalizzerà la sua attività su: l'analisi degli effetti inattivanti prodotti dai substrati commerciali in mezzi monofasici non acquosi, e sull'ottimizzazione delle proprietà del mezzo di reazione per migliorare la stabilità dei biocatalizzatori.

A1. Caratterizzazione cinetica preliminare delle lipasi purificate e dei microorganismi

Verrà effettuata la caratterizzazione cinetica completa dei biocatalizzatori selezionati per i processi industriali di interesse: lipasi da *Rhizopus oryzae* verranno impiegate per la sintesi del biodiesel, mentre lipasi da *Candida antarctica* saranno utilizzate nell'esterificazione di EPA/DHA. Ceppi di *Rhizopus oryzae* saranno impiegati come whole cells, in modo da sfruttare la maggiore stabilità delle lipasi nell'ambiente endocellulare. L'altro vantaggio determinato dall'impiego diretto di microorganismi, ovvero il risparmio delle spese di purificazione degli enzimi, nel caso delle lipasi si avverte in misura limitata in quanto le lipasi sono escluse. Piuttosto, non è facile trovare enzimi con lipasi endocellulari.

L'ottano verrà in prima istanza impiegato come solvente, in quanto i solventi idrofobici consentono di limitare l'inattivazione degli enzimi e la degradazione delle membrane cellulari. Diversi solventi saranno provati se dovessero insorgere problemi di solubilità per i substrati di volta in volta utilizzati.

Procedure analitiche adeguate (GC, HPLC) verranno impiegate per la determinazione di substrati e prodotti, e per il controllo dell'attività termodinamica dell'acqua (titolatore coulometrico per analisi di Karl Fischer)

A2. Effetto dei substrati commerciali sulla stabilità delle lipasi Substrati commerciali a differenti gradi di purezza (con particolare attenzione ai residui di raffinazione degli oleifici) saranno impiegati per verificare la stabilità del biocatalizzatore. L'impiego di prodotti agricoli a basso costo verrà valutato.

La stabilità operativa del biocatalizzatore verrà valutata in presenza ed in assenza di solvente. A tale scopo, verranno utilizzati reattori enzimatici continui per trasformazioni enzimatiche in ambiente non acquoso, già sviluppati dalla nostra Unità. Infatti, solo attraverso esperimenti di lunga durata con reattori in continuo è possibile evidenziare la maggior parte degli effetti inattivanti prodotti da specie chimiche presenti inizialmente o

generate durante il processo. Anche l'effetto stabilizzante prodotto dai substrati viene in genere nascosto dai test di stabilità effettuati con reattori batch.

La modellazione matematica del sistema reagente verrà svolta per consentire una più approfondita analisi dei dati sperimentali, e per identificare in dettaglio i componenti chimici responsabili della disattivazione dell'enzima.

A3. Effetto di specifici componenti sulla stabilità delle lipasi Sulla base dei risultati ottenuti dai test sui substrati commerciali, specifici componenti dei substrati commerciali verranno caratterizzati indipendentemente per quanto riguarda il loro effetto sulla stabilità delle lipasi.

In lavori precedenti, il nostro gruppo di ricerca ha già mostrato come i prodotti dell'ossidazione dell'olio di semi di lino possano significativamente disattivare l'enzima, anche se rimane da separare l'effetto dei prodotti di ossidazione intermedi (idroperossidi) da quello dei prodotti finali.

Di fatto, l'ossidazione degli oli per effetto dell'ossigeno atmosferico rappresenta un grosso problema per l'industria oleochimica, in quanto crescenti quantità di olio vengono importate da paesi lontani, e pertanto subiscono lunghi periodi di stoccaggio.

Infine, verrà valutata l'applicabilità del modello matematico già sviluppato nella valutazione quantitativa degli effetti di singoli componenti.

Sulla base dell'analisi dettagliata dei risultati dei test di inattivazione effettuati, l'identificazione dei componenti che determinano la disattivazione verrà completata, e, di comune accordo con le altre Unità, verranno definite accuratamente le metodologie più idonee per incrementare la stabilità dell'enzima.

Nel secondo segmento del progetto di ricerca, la nostra Unità si occuperà dell'ottimizzazione della composizione della miscela di reazione, allo scopo di migliorare attività e stabilità delle lipasi in presenza di substrati commerciali. Anche in questo caso le trasformazioni di interesse industriale già selezionate (esterificazione di EPA/DHA; sintesi di biodiesel) verranno assunte come sistemi di riferimento.

B1. Pretrattamento dei substrati

Specifici metodi verranno provati per la rimozione e/o la neutralizzazione dei componenti dei substrati commerciali che disattivano il biocatalizzatore o sono coinvolti nel meccanismo di disattivazione. Ovviamente, i metodi adottati dipenderanno dalle proprietà chimiche delle sostanze inattivanti. Ad esempio, gli idroperossidi possono essere decomposti termicamente o trattati con agenti riducenti, le aldeidi possono essere separate mediante distillazione o reazione con composti amminotolici, i chetoni attraverso reazioni con composti amminici, gli acidi carbossilici mediante salificazione.

B2. Ottimizzazione del mezzo non acquoso

La scelta del solvente ottimale per ciascun processo verrà effettuata in seguito all'analisi dettagliata dell'effetto delle proprietà del solvente (polarità, idrofobicità, costante dielettrica) sull'attività e la stabilità dell'enzima.

La possibile degradazione delle membrane cellulari determinata dal mezzo non acquoso, che potenzialmente può provocare il rilascio o l'inattivazione in situ degli enzimi endocellulari, verrà accuratamente verificata.

B3. Sistemi di reazione senza solvente

I processi industriali di interesse verranno condotti anche in assenza di solvente. I sistemi senza solvente consentono la semplificazione degli stadi finali di separazione del prodotto,

sebbene la maggiore viscosit  rende problematico il controllo dei parametri di processo, riducendo l'operabilit  della miscela di reazione. Inoltre, in assenza di solvente l'effetto delle impurezze disattivanti sar  ovviamente pi  significativo, essendo la loro concentrazione pi  elevata.

B4. Ottimizzazione della configurazione reattoristica

Il mezzo di reazione ottimizzato secondo le indicazioni ricavate dalla nostra Unit  nelle fasi precedenti della ricerca verr  provato insieme ai sistemi di immobilizzazione pi  avanzati in reattori di varie configurazioni in scala di laboratorio. L'analisi complessiva dei risultati fornir  indicazioni utili per l'ottenimento di valori elevati da attivit  e stabilit  nell'impiego dei sistemi di reazione studiati, sia con lipasi purificate che con whole cells

C. DI BLASI

Analisi sperimentale e modellistica di processi di conversione termochimica di biomasse

Le biomasse sono al terzo posto tra le risorse energetiche primarie, dopo carbon fossile e petrolio. Inoltre, sono una fonte di energia rinnovabile e potenzialmente neutrale in relazione alla quantit  di biossido di carbonio totale nell'atmosfera. Tuttavia, le tecnologie di pirolisi e gassificazione non sono state ancora completamente sviluppate. Inoltre, anche per la combustione, l'impiego di biomasse non   ancora associato a schemi impiantistici e sistemi di controllo avanzati. La diversit  nelle propriet  chimico/fisiche rispetto ai combustibili tradizionali e la decentralizzazione (impianti su scala medio/piccola) sono i principali responsabili di questa situazione.

La prima parte dell'attivit  di ricerca programmata in questo settore per l'anno 2002 consiste nella analisi su scala di laboratorio delle caratteristiche di devolatizzazione del legno (tempi e prodotti) e della reattivit  di chars, misurate in condizioni che riproducono quelle degli impianti su scala reale. Verranno inoltre determinati i relativi meccanismi di reazione e costanti cinetiche. La seconda parte dell'attivit  consiste nello sviluppo di modelli matematici per i processi di gassificazione e combustione di letti di particelle. Verr  quindi investigata la possibilit  di accoppiare tali modelli con codici di calcolo commerciali CFD (Computational Fluid Dynamics) per la simulazione dei processi di combustione relativi alla fase omogenea.

Modelli per smoldering di materiali isolanti in microgravit 

Gli studi sulla combustione di solidi in microgravit , oltre che di interesse per chiarire i meccanismi fondamentali, sono importanti da un punto di vista pratico nel campo della sicurezza (incendi) in veicoli e stazioni spaziali. L'attivit  di ricerca programmata per l'anno 2002 verr  svolta in collaborazione con MARS Center (Napoli) e riguarda la risposta termica di materiali isolanti. In particolare, verranno sviluppati modelli matematici comprensivi dei fenomeni di trasporto e delle reazioni chimiche per decomposizione e smolder anche per sistemi con comportamento intumescente. Tali modelli quindi verranno validati mediante misure sperimentali gi  effettuate e/o specificamente prodotte da MARS Center.

P. SALATINO, A. MARZOCHELLA

1. Fluidizzazione di solidi granulari

Fluidizzazione sotto pressione: L'attività di ricerca sulla fluidizzazione sotto pressione ha un duplice obiettivo: i) lo studio della fluidodinamica della sospensione solido-fluido nei vari regimi fluidodinamici e la determinazione delle condizioni operative di transizione tra i vari regimi fluidodinamici; ii) la caratterizzazione dei fenomeni di trasporto di materia tra solidi granulari e fluidi supercritici. L'attività sarà condotta con un impianto equipaggiato con un letto fluido pressurizzato in grado di operare isotermicamente tra la temperatura ambiente e circa 60 °C e isobaricamente tra la pressione atmosferica e 100 bar.

Nell'ambito del primo obiettivo si intende condurre prove sperimentali con particelle di polipropilene (densità 910 kg/m³) di diametro medio 425 micron, a 35°C, impiegando come mezzo fluidizzante anidride carbonica a pressione variabile fra 1 e 100 bar. Le caratteristiche dell'anidride carbonica in questo intervallo di pressione variano tra quelle tipiche dei gas diluiti a quelle tipiche dei liquidi per quanto riguarda la densità, mentre la viscosità è approssimativamente costante e uguale a quella dei gas. Le indagini saranno condotte con l'ausilio di due tecniche diagnostiche precedentemente messe a punto: trasduttori di pressione a elevata velocità di risposta e sonda anemometrica a filo caldo operata in condizioni di temperatura costante.

Il secondo obiettivo prevede in primo luogo l'adeguamento dell'impianto esistente per condurre prove mirate alla determinazione del coefficiente di scambio di materia tra la fase solida e un fluido supercritico in letto fluidizzato. Sarà necessario non solo mettere a disposizione una strumentazione per stimare la bontà del trasferimento di materia ma anche adattare la strumentazione alle condizioni critiche di funzionamento dell'impianto.

Fluidizzazione di solidi polidispersi: L'attività che si intende svolgere presso il Dip. di Ingegneria Chimica rientra in un programma di cooperazione scientifica con il Dip. di Geofisica e Vulcanologia del Polo delle Scienze e delle Tecnologie. Lo studio è focalizzato sul ruolo dei fenomeni caratteristici della fluidizzazione nell'ambito dei flussi piroclastici (eventi catastrofici che si manifestano durante l'eruzione di vulcani). L'attività è stata finalizzata sia alla comprensione dei fenomeni caratteristici della fluidizzazione di miscele di solidi assortiti, di proprietà ricadenti tra quelle dei piroclastiti, e sia alla determinazione della scala temporale del moto di insieme del flusso piroclastico e segregativi dei solidi in seno al flusso stesso. L'attività ha goduto di supporto finanziario del CUGRI e del MURST attraverso quota parte di un Programma di Ricerca di Interesse Nazionale. Essa è stata inoltre sostenuta dal GNV attraverso l'Osservatorio Vesuviano.

Presso il Dip. di Ingegneria Chimica si intende condurre:

L'estensione delle indagini sin qui condotte sui flussi di segregazione che si instaurano in miscele polidisperse di solidi granulari. La natura della polidispersità può riguardare le dimensioni, la densità, la morfologia delle particelle. L'indagine condotta nei passati cicli di attività sperimentale hanno privilegiato l'adozione di materiali modello (ad esempio, sfere di vetro) e la messa a punto di tecniche per la determinazione dell'entità e della dinamica dei processi segregativi in atto. Quest'ultimo aspetto ha riguardato, in particolare, la messa a punto di un dispositivo costituito da una colonna di fluidizzazione a segmenti orizzontali equipaggiata con un array di trasduttori di pressione, e la messa a punto di una metodica di analisi dei segnali di pressione per la determinazione della velocità di propagazione di fronti di defluidizzazione. Si tratta di estendere le metodiche sin qui sviluppate a classi di solidi granulari rappresentative di materiale piroclastico e di orientare la sperimentazione a condizioni di esercizio corrispondenti, in larga misura, allo stato di fluidizzazione presumibilmente vigente nelle condizioni del flusso.

La caratterizzazione della propensione di solidi granulari di natura piroclastica a dar luogo a fenomeni di frammentazione e/o abrasione meccanica con generazione di particolato fine quando poste in uno stato di fluidizzazione. Il gruppo di ricerca operante presso il

Dipartimento di Ingegneria Chimica dell'Università di Napoli Federico II ha sviluppato nel corso degli anni significativa esperienza in relazione ai fenomeni di attrition di solidi granulari, sia pure in contesti differenti (attrition di carboni o sorbenti calcarei nel corso dell'esercizio di combustori e gassificatori a letto fluidizzato). Il patrimonio di conoscenze e la disponibilità di metodiche sperimentali andrebbe reindirizzato verso il problema in esame, previa valutazione delle sue specificità e delle condizioni operative che meglio rappresentano le condizioni presumibilmente vigenti nel flusso.

Fluidizzazione veloce: Lo studio di fluidizzazione solido-gas è oggetto di ricerca presso il Dip. di Ingegneria Chimica da diversi decenni. Lo studio ha riguardato molteplici aspetti di questa tecnologia di contatto solido-gas e i risultati fin ora ottenuti hanno contribuito alla comprensione del complesso meccanismo di interazione tra le fasi e tra il mondo esterno e le fasi stesse. Ci sono nonostante ancora diversi gli aspetti da approfondire, in particolare da qualche anno si è intrapreso lo studio della fluidodinamica dei letti fluidi con distributore del gas di fluidizzazione a basse perdite di carico. Allo scopo è stato realizzato un impianto a letto fluido equipaggiato con un distributore del gas di tipo piastra forata con fori di diametro 1 mm disposti su maglia triangolare con passo 2 mm caratterizzato da una frazione complessiva di area di passaggio del 22.7% rispetto alla sezione della colonna di fluidizzazione. L'impianto non è equipaggiato con nessun dispositivo di recupero delle polveri e pertanto può essere gestito a portate di gas inferiori a quelle che comporterebbero il trascinarsi del solido dal letto. Risultati preliminari hanno messo in evidenza alcune caratteristiche peculiari dell'interazione tra sospensione solido-gas e distributore del gas. L'attività futura prevede:

caratterizzazione sistematica della fluidodinamica in termini di profilo assiale di grado di vuoto del letto, varianza e funzione spettro densità di potenza delle fluttuazioni dei segnali di pressione. La caratterizzazione sarà condotta al variare della velocità di fluidizzazione, altezza del letto di solido e granulometria del solido.

Progettazione, realizzazione e messa a punto di un impianto a letto fluido equipaggiato con distributore a bassa perdita di carico e con dispositivi per il recupero e riciclo dei solidi trascinati dal letto quando gestito ad elevata velocità del gas.

Apparecchiature da acquistare:

Sistema di videoripresa ed analizzatore di immagini

2. Fluidizzazione solido-liquido-gas.

La fluidizzazione solido-liquido-gas è una tecnologia adottata, nelle sue varie tipologie impiantistiche, in diversi settori dell'ingegneria chimica e biotecnologica. Le tipologie si differenziano fondamentalmente per moto relativo tra le fasi (equicorrente o controcorrente), modalità di alimentazione delle fasi (discontinua o continua), prevalenza di una fase fluida rispetto all'altra. Al variare di queste caratteristiche cambiano di conseguenza le modalità di contatto tra le fasi, l'efficacia dello scambio di materia, energia e quantità di moto tra le fasi, l'interazione con il mondo esterno (i.e. scambio termico con superficie immerse). Nonostante l'elevato numero di applicazioni sia la progettazione che la conduzione ottimizzata degli impianti non può avvalersi ancora di strumenti predittivi affidabili.

Presso il Dip. di Ingegneria Chimica si intende approfondire lo studio dei letti fluidizzati trifase nella varietà airlift. In particolare l'attività prevede:

Progettazione, realizzazione e messa a punto di un impianto a letto fluidizzato trifase della varietà airlift.

La caratterizzazione preliminare dei regimi idrodinamici che si stabilizzano nell'impianto al variare delle condizioni operative quali portata di alimentazione velocità del gas e del liquido, caratteristiche del solido.

Valutazione dell'efficacia dei meccanismi di scambio di materia tra le fasi fluide che si instaurano nel letto al variare delle condizioni operative.

Apparecchiature da acquistare:

Sistema di videoripresa ed analizzatore di immagini.

Strumenti di misura di concentrazione di specie disciolte-solubilizzate in fase liquida: ossimetri, pH-metri, sonde potenziometriche.

Strumenti di misura di concentrazione di specie in fase gas.

3. Sviluppo di processi chimici

COMBUSTIONE E GASSIFICAZIONE DI COMBUSTIBILI SOLIDI FOSSILI E NON IN REATTORI A LETTO FLUIDIZZATO

Fenomeni di comminuzione in combustori e gassificatori a letto fluidizzato. L'attività di studio dei meccanismi di comminuzione di solidi carboniosi sarà nel prossimo anno rivolta in più direzioni parallele. Da un lato si proseguirà l'attività volta alla caratterizzazione sistematica della propensione a generare fini in corso di combustione/gassificazione in letto fluido di combustibili alto volatili di differenti caratteristiche. In particolare si applicherà la procedura sperimentale messa a punto negli anni precedenti basata sul confronto delle velocità apparente ed effettiva di consumo per combustione. Un'ulteriore attività sperimentale consisterà nello studio della storia termica che subiscono le particelle carboniose di diverse dimensioni durante la combustione in letto fluidizzato, quale risulta influenzata dai fenomeni di comminuzione. Particolare attenzione sarà rivolta alle particelle fini, che possono bruciare a temperature molto più elevate di quella nominale del letto. A tal fine si metterà a punto una tecnica indiretta di misura della temperatura di combustione dei fini che si basa sull'impregnazione delle particelle carboniose con opportuni markers.

Parallelamente si pensa di mettere a punto una opportuna procedura sperimentale in grado di classificare i carboni in base alla rilevanza dei differenti meccanismi di comminuzione. Sulla scorta delle differenti procedure messe a punto in passato per la caratterizzazione della frammentazione primaria, secondaria e per percolazione e dell'abrasione e dei relativi codici di calcolo ci si propone di fare • la individuazione di una procedura che in qualche modo permetta di ottenere in un singolo esperimento il massimo delle informazioni possibili con riferimento alla importanza relativa dei vari fenomeni di comminuzione. Infine si prevede di intraprendere una attività di caratterizzazione del destino della componente inorganica del materiale combustibile in corso di combustione e/o gassificazione in letto fluidizzato in particolare valutare l'aliquota di ceneri scaricate come fly ashes o bottom ashes. Tale aspetto riveste notevole importanza specie nel caso di materiali carboniosi ad alto contenuto di ceneri.

Per quanto riguarda l'attività a carattere teorico ci si propone di effettuare • la applicazione di un modello di combustione in letto fluido bollente a parametri concentrati, già sviluppato in precedenza, alla simulazione della combustione di diversi combustibili alternativi. Il modello, che potrà subire parziali modifiche, • molto utile per la valutazione del contenuto di carbonio a regime nelle varie sezioni del combustore, le perdite di efficienza per il materiale incombusto, l'efficienza globale di combustione nel caso si vogliano portare in conto i vari fenomeni di comminuzione e i profili termici che

sistabiliscono a regime lungo il combustore. Un aggiornamento del modello è previsto per una sua utilizzazione con riferimento a processi di gassificazione.

Il complesso delle attività descritte sarà in parte condotto nel quadro di un progetto di ricerca approvato per il finanziamento da parte della Comunità Europea, programma ECSC.

Fenomeni di miscelazione/segregazione di correnti gassose in reattori a letto fluido. Il crescente interesse nei confronti di combustibili alternativi come solidi ad alto tenore di volatili e combustibili liquidi enfatizza l'importanza di una migliore caratterizzazione delle reazioni omogenee in fase gas nei letti fluidi. Un discorso analogo deve essere fatto per i bruciatori catalitici a letto fluido sia per generazione di energia elettrica sia per l'abbattimento di specie gassose inquinanti. In letteratura vi è un generale consenso nel ritenere che la cinetica della combustione in fase gas è largamente influenzata dai fenomeni di miscelazione/segregazione di fasi gassose, spesso dominanti rispetto alla cinetica intrinseca. I fenomeni di miscelazione in fase gas sono meglio analizzati dividendo schematicamente il reattore in tre differenti sezioni: letto denso (ulteriormente suddiviso in fase bolle e in fase emulsione), regione di splashing e freeboard. Le reazioni in fase gas hanno luogo solo in fase bolle nel letto e poi nelle altre sezioni del reattore. Le attività da condurre saranno finalizzate allo studio dei fenomeni di miscelazione in fase gas nella regione di splashing. Questa regione risulta infatti nella maggior parte delle condizioni operative dei combustori la sezione critica del reattore ai fini di una migliore combustione sia per quanto riguarda l'efficienza termica che la generazione di inquinanti gassosi. A tal fine due diverse linee di ricerca sperimentale saranno messe a punto per un'ottimale caratterizzazione della regione di splashing: visualizzazione del flusso gassoso e profili assiali e radiali di concentrazione del gas.

La visualizzazione di flusso gassoso nella regione di splashing sarà realizzata illuminando la regione di splashing tramite una lamina Laser e il campo di moto del gas sarà determinato tramite lo scattering elastico di particelle traccianti di opportune dimensioni.

Misure dei profili assiali e radiali di concentrazione del gas saranno condotte utilizzando una serie di sensori allo stato solido ad elevata risoluzione spaziale e temporale disposti nella regione di splashing.

Desolfurazione in letto fluido mediante l'utilizzo di sorbenti calcarei. La limitata efficienza di desolfurazione generalmente presentata dai sorbenti calcarei operati in letto fluido ha indotto a prendere in considerazione processi di rigenerazione dei sorbenti esausti, focalizzando segnatamente l'attenzione sui metodi di riattivazione mediante idratazione. Nell'immediato futuro sarà caratterizzata l'influenza delle principali condizioni di processo (tempo e temperatura di idratazione, natura del sorbente) sulla distribuzione dello zolfo in sezioni di particelle di sorbente riattivato, ponendola in relazione a quella caratteristica dei rispettivi campioni solfatati. Successivamente, tali campioni verranno risolforati in letto fluido, permettendo quindi di estendere le correlazioni precedenti alla capacità desolforante ed alla distribuzione dello zolfo per sorbenti riattivati e risolforati.

Di seguito a questa caratterizzazione, verrà condotto uno studio preliminare volto alla messa a punto di un sistema sperimentale che simuli l'alternanza di condizioni ossidanti e riducenti all'interno del combustore a letto fluido. Questo aspetto, di attuale importanza nelle condizioni effettive di esercizio di combustori a letto fluido industriali, meriterà un'attenta investigazione al fine di stabilire l'influenza esercitata dall'ambiente di combustione sulla capacità desolforante dei materiali sorbenti.

In quest'ambito assume inoltre interesse lo studio del comportamento desolforante di sorbenti di natura diversa da quella calcarea: a questo proposito, verranno condotte prove

di desolfurazione in situ con utilizzo di ettringite (un trisolfoalluminato esacalcico idrato di notevole interesse nel campo dei materiali leganti), al fine di individuarne potere sorbente e propensione alla comminazione.

Oltre al combustore a letto fluido in scala da laboratorio utilizzato per la sperimentazione, strumentazioni di supporto saranno le seguenti: bagno termostatico (per le prove di idratazione in condizioni controllate), analisi termogravimetrica e diffrattometrica RX (per l'individuazione quantitativa e qualitativa delle varie specie presenti nei campioni nei vari stadi del loro trattamento), analisi in microscopia elettronica a scansione e in dispersione di energia RX (per la visualizzazione e l'analisi dei percorsi di solfatazione delle particelle esaminate), programmi di acquisizione automatica opportunamente compilati al fine di registrare ed analizzare i dati relativi ai vari tipi di sperimentazione.

4. Combustione

MECCANISMI DI PIROLISI ED OSSIDAZIONE DI COMBUSTIBILI SOLIDI FOSSILI E NON.

L'oggetto dello studio • costituito dalle fasi iniziali di processi di termoconversione di solidi carboniosi (costituiti da diverse varietà di combustibili solidi fossili e non tra cui carboni naturali, carboni sintetici, polimeri, biomasse e materiali di rifiuto). Tali fasi corrispondono al riscaldamento ed alla degradazione termica/pirolisi del combustibile e sono associate al rilascio di sostanze volatili (che possono ulteriormente subire reazioni di combustione o di cracking) ed alla formazione, in generale, di un residuo solido (char). Nella combustione in fiamma i prodotti gassosi della decomposizione igniscono e a loro volta riscaldano per irraggiamento la superficie del solido sostenendo ulteriori reazioni di pirolisi. Il forte riscaldamento che ha luogo in questa fase può provocare trasformazioni microstrutturali nel char residuo e ridurre significativamente la reattività rispetto ad ulteriori processi ossidativi eterogenei. Tale fenomeno • comunemente indicato come Thermal annealing.

Obiettivo specifico della ricerca del prossimo anno • rappresentato dall'indagine sull'effetto che l'esposizione ad una atmosfera ossidante ha sul decorso di processi pirolitici, strettamente connesso con la possibilità che processi ossidativi eterogenei possano precedere e semmai attivare il decorso di processi pirolitici in senso stretto. Allo stato attuale delle conoscenze la cinetica ed i meccanismi della pirolisi ossidativa sono ancora scarsamente compresi. Le trasformazioni microstrutturali e gli effetti sulla reattività del residuo, ove presenti, sono anch'essi in larga misura sconosciuti.

Il programma di ricerca consisterà nella caratterizzazione sistematica della cinetica e dei meccanismi di pirolisi ossidativa, di pirolisi in inerte e di thermal annealing di materiali carboniosi. In particolare le condizioni di pirolisi verranno correlate alle trasformazioni microstrutturali indotte nel solido.

L'attività sperimentale prevede:

Una campagna di misure mediante analisi termogravimetrica finalizzata a comprendere i meccanismi della pirolisi in atmosfera inerte e ossidante e a misurarne la relativa cinetica;

Lo studio fenomenologico e la caratterizzazione quantitativa della pirolisi in un reattore a singola particella in atmosfera sia inerte che ossidante;

La caratterizzazione della microstruttura di campioni che hanno subito pirolisi in atmosfera inerte, pirolisi in atmosfera ossidante, trattamento termico in atmosfera inerte ed ossidante per tempi e temperature diverse mediante microscopia elettronica, porosimetria e Diffrattometria a raggi X.

5. Ingegneria ambientale

SVILUPPO DI TECNOLOGIE A LETTO FLUIDIZZATO TRIFASE PER LA BIOREMEDIATION

L'attività che si intende svolgere presso il Dip. di Ingegneria Chimica rientra in un programma di cooperazione scientifica con il Dip. di Chimica Organica e Biochimica del Polo delle Scienze e delle Tecnologie. Si prevede di sviluppare un processo per il biorisanamento di acque fenoliche, con particolare riferimento alle acque di vegetazione provenienti da frantoi oleari. Si prevede in primo luogo l'individuazione di sistemi cellulari e/o enzimatici attivi nella rimozione di fenoli da miscele acquose. Parallelamente verrà messo a punto un sistema di reazione su scala pilota basato sulla tecnologia del letto fluidizzato trifase, nella varietà airlift, da impiegare sia con riferimento alla determinazione quantitativa dei parametri delle cinetiche dei processi interessati, sia come dispositivo modello da proporre, previo opportuno scale-up, alla scala applicativa.

Presso il Dip. di Ingegneria Chimica si intende condurre:

La valutazione dell'efficacia dei meccanismi di scambio di materia tra le fasi fluide che si instaurano nel reattore nelle condizioni operative nelle quali • plausibile che il processo venga condotto.

La valutazione dei fenomeni di abrasione dei sistemi cellulari per effetto dell'attrito con le pareti del reattore e di interazione meccanica con una fase solida inerte. Quest'ultima può essere il solido su cui • stata immobilizzata (o intrappolata) la fase cellulare oppure un solido deliberatamente aggiunto al sistema reattoristico.

La caratterizzazione di parametri macrocinetici dei processi reattivi responsabili della detossificazione delle correnti fenoliche attraverso la programmazione una matrice di prove in cui vengano variati in maniera sistematica i valori delle principali variabili operative del sistema.

Apparecchiature da acquistare:

HPLC equipaggiato con spettrometro di massa
Fermentatore

ELENCO DEI SEMINARI TENUTI PRESSO IL DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CHIMICA NELL'ANNO 2000

1. **Dr. Vittorio Cristini**, Department of Chemical Engineering, Yale University, New Haven (U.S.A.), 04.01.2000, "Numerical Simulations of drop breakup in viscous flow".
2. **Prof. Mojtaba Ghadiri**, Department of Chemical and Process Engineering, University of Surrey, U.K., 14.02.2000, "Distinct Element Analysis of Shear and Impact Deformations of Particulate Assemblies".
3. **Prof. Sotiris E. Pratsinis**, Swiss Federal Institute of Technology, Zurich, 17.02.2000, "Flame Synthesis of Spherical, non-Aggregated Nanoparticles".
4. **Prof. Sotiris E. Pratsinis**, Swiss Federal Institute of Technology, Zurich, 17.02.2000, "Coagulation Rate of Nanoparticles".

5. **Dr. Claudia Schmidt**, Institute of Makromolekulare Chemie, Universit  di Friburgo, 05.04.2000, "Nematic side-chain liquid crystal polymers under shear".
6. **Prof. Burch Robbie**, Physical Chemistry School of Chemistry, University of Belfast, 06.04.2000, "Catalytic Strategies to Overcome the NOx Emission Problems for Energy Efficient Vehicles".
7. **Dr. Mikko Karttunen**, Max Planck Institute for Polymer Research, Germany, 20.04.2000, "Some current problems and developments in dissipative particle dynamics".
8. **Prof. Shu Chi Wang**, Brown University, U.S.A., 28.04.2000, "Spectral Methods in Computational Fluid Dynamics".
9. **Prof. Juan Carlos Basilico**, Dipartimento di Biotecnologia, Universit  di Santaf , Argentina, 07.06.2000, "Produzione biologica di aceto di miele".
10. **Prof. Juan Carlos Basilico**, Dipartimento di Biotecnologia, Universit  di Santaf , Argentina, 09.06.2000, "Produzione di bevande analcoliche con batteri probiotici".
11. **Dr. Ray C. Chang**, Combustion Technology Division, Industrial Technology Research Institute, Taiwan, 13.06.2000, "High temperature air combustion. Examples of Advanced Researches".
12. **Prof. Pio Forzatti**, Dipartimento di Chimica Industriale e Ingegneria Chimica del Politecnico di Milano, 15.06.2000, "Combustione catalitica per la produzione di energia".
13. **Prof. Ralph H. Colby**, Department of Materials Science and Engineering, Universit  della Pennsylvania, USA, 20.06.2000, "Modulus and swelling of polyelectrolyte gels".
14. **Prof. Tam Sridhar**, Department of Chemical Engineering, Monach University, Australia, 03.07.2000, "From Rheometry to Rheology".
15. **Prof. Tiago Lopes Farias**, Dipartimento di Ingegneria Meccanica, Universit  di Lisbona, Portogallo, 20.07.2000, "Numerical investigation of the radiative and morphological properties of fractal aggregates".
16. **Prof. Mario Rasetti**, Politecnico di Torino, 02.10.2000, "La Scuola di Dottorato del Politecnico di Torino: due anni di esperienza".
17. **Prof. Francois Bou **, Laboratoire Leon Brillouin, CEA Saclay, France, 09.10.2000, "Shear induced changes in polymer solutions: structure and chain form factor".
18. **Prof. Guido Buzzi Ferraris**, Dipartimento di Chimica Industriale e Ingegneria Chimica "Giulio Natta", Politecnico di Milano, 11.10.2000, "Perch  reinventare la ruota?".
19. **Prof. Peter D. Olmsted**, Department of Physics & Astronomy, University of Leeds, U.K., 20.10.2000, "Non-equilibrium phase transitions in shear flow: liquid crystals and other rheological models".

20. **Dr. Jenny Larfeldt**, TPS Termiska Processer AB, Nyköping, Svezia, 08.11.2000, "Drying and pyrolysis of wood".

21. **Prof. Alessandro Gomez**, Engineering and Applied Science, Yale University, U.S.A., 20.11.2000, "Fattori critici nel Dottorato in Ingegneria: prospettiva d'oltre oceano".

Il Direttore del Dipartimento
Prof. Vincenzo Caprio

N.B.: L'elenco delle pubblicazioni dei docenti sar  inserito nel "Questionario sull'attivit  di ricerca del Dipartimento di Ingegneria Chimica relativo all'anno 2000"