

Proposta di Progetto di Dottorato

Titolo Progetto: **Design di *nanoremovers* di nuova generazione per il trattamento delle acque e reflui**

Proponenti: Carla Cannas, Elisabetta Rombi

Introduzione e stato dell'arte

L'industria mineraria è causa di un importante impatto ambientale soprattutto in riferimento alla dispersione nell'ambiente di elementi e sostanze tossiche di vario tipo. Una accresciuta sensibilità relativamente alle tematiche ambientali nelle opinioni pubbliche dei paesi industrializzati ha spinto i governi ad implementare attività di ricerca volte ad indagare le cause della dispersione delle scorie tossiche nella filiera produttiva dell'industria mineraria. Gli obiettivi sono quelli di prevenire, in modo da evitare e contenere la dispersione di materiali tossici nell'ambiente, di prevedere gli effetti sull'ambiente e di sviluppare tecnologie atte a risanare contesti ambientali degradati a causa dello sfruttamento minerario. La Sardegna gode di un ingente patrimonio di impianti e infrastrutture, lascito di un'attività estrattiva millenaria che ne ha caratterizzato la storia, la cultura e l'ambiente. Le ultime decadi del secolo ventesimo hanno testimoniato un progressivo declino di questa attività millenaria. Attualmente è sorta la necessità di conservare, tutelare e rendere fruibile questo grande patrimonio storico e culturale, frutto di una civiltà industriale ormai tramontata. Il novecento è stato caratterizzato da uno sfruttamento intensivo delle risorse minerarie, senza che si sia tenuto in considerazione l'impatto sull'ambiente di tale sfruttamento. L'ambiente ha subito i gravi effetti dell'inquinamento ed è stato contaminato dai materiali di risulta dell'attività estrattiva o dai residui dei processi di lavorazione dei materiali, che venivano senza particolari cure dispersi nell'ambiente o accumulati nelle diverse discariche che caratterizzano, ad esempio, il territorio del Sulcis-Iglesiente. L'impatto sull'ambiente di tali pratiche ha

generato una quadro di emergenza ambientale che necessita di urgenti iniziative volte alla bonifica delle aree minerarie dismesse. Risulta pertanto necessario sviluppare attività di ricerca volte ad investigare le peculiari problematiche dell'inquinamento delle aree minerarie dismesse della Sardegna e a sviluppare tecnologie atte a contenere gli effetti dell'inquinamento. Occorre quindi implementare un sistema di conoscenza, di saperi (*know-how*) che possa permeare il territorio e *contaminarlo* questa volta positivamente. Tale *know-how* dovrà contribuire a creare professionalità e formare *in loco* le risorse umane che dovranno impegnarsi nelle attività di bonifica e risanamento. Codesti saperi e professionalità saranno il valore aggiunto prodotto dagli investimenti nella ricerca.

In tale contesto, una delle tematiche di grande attualità è certamente quella della rimozione degli inquinanti dalle acque contaminante. In letteratura sono stati riportati diversi approcci per il trattamento di acque e reflui per la rimozione di inquinanti, che per la loro tossicità e carcinogenicità possono arrecare seri danni alla salute umana e, in generale, agli eco-sistemi naturali.^[1] L'inquinamento può essere di natura inorganica (metalli e semimetalli pesanti quali cadmio,arsenico, cromo, mercurio, selenio, piombo, cobalto e zinco o anioni quali nitrati, solfati, fosfati, fluoruri, cloruri), di natura organica (pesticidi, fertilizzanti, idrocarburi, fenoli, detergenti, olii e grassi) o ancora di natura biologica (virus, batteri, alghe, funghi). Indipendentemente dal tipo di inquinamento, tra i trattamenti più comuni si ritrovano la filtrazione (micro e ultra), la centrifugazione, la cristallizzazione, la sedimentazione e separazione per gravità, la precipitazione, l'ossidazione, l'osmosi inversa, lo scambio ionico, l'elettrolisi, e l'adsorbimento.⁽²⁾ Ognuno di questi metodi ha le proprie specificità legate al campo di applicabilità, all'efficienza e ai costi. In ogni caso, il processo di adsorbimento (un fenomeno di superficie che coinvolge generalmente forze di tipo fisico e talvolta deboli legami chimici) risulta essere tra i metodi più versatili perché può essere applicato per la rimozione sia di inquinanti solubili che insolubili, sia di tipo inorganico che organico e biologico. I limiti derivano principalmente dal fatto che per ogni inquinante esiste un diverso sorbente e che quindi, risulta piuttosto difficile la loro commercializzazione. Inoltre, tra i parametri critici da tenere in considerazione vanno certamente menzionati il pH e la composizione chimica dell'acqua da trattare. Un sorbente ideale dovrebbe avere elevata efficienza e ampia applicabilità in

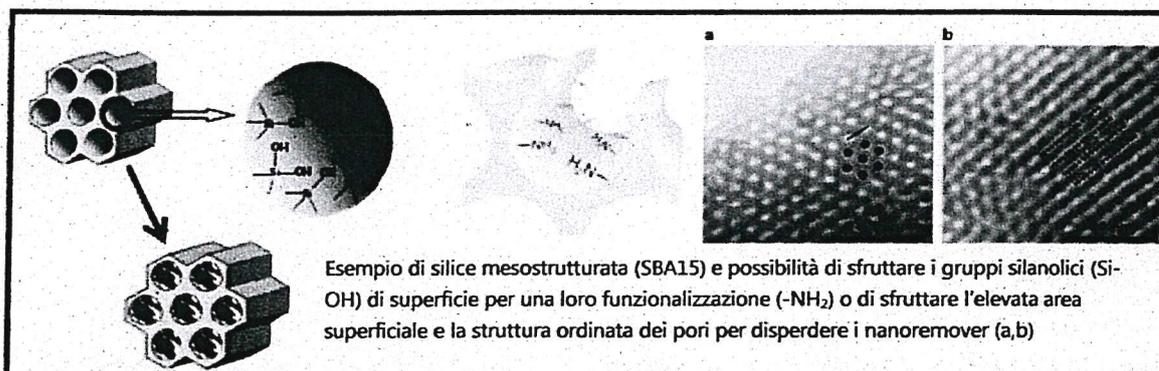
termini di numero di inquinanti, capacità di rimozione in ampi intervalli di pH e dovrebbe essere facilmente separabile una volta utilizzato. Una delle possibili soluzioni al fine di ampliare il campo di applicabilità dei sorbenti già esistenti, oltre a cercare di massimizzare l'area superficiale al fine di ottimizzare le sue capacità di rimozione, consiste nel sviluppare un unico materiale che possa svolgere più funzioni, ossia capace di rimuovere inquinanti differenti di tipo inorganico e organico. La presenza di gruppi funzionali sulla superficie del sorbente potrebbe aumentare l'efficienza grazie alla formazione di veri e propri legami chimici. Da questo punto di vista il termine *sorbente* potrebbe essere più correttamente sostituito col termine *remover* che non tiene conto del tipo di forze tra materiale e l'inquinante. La presenza di una fase magnetica assicurerebbe inoltre un facile recupero del sistema sorbente/inquinante mediante l'applicazione di un campo magnetico esterno. In letteratura^[2] sono stati utilizzati diversi sistemi, anche nanostrutturati, per la rimozione di inquinanti sia inorganici, che organici, e in particolare gli ossidi di ferro e la titania sembrano essere piuttosto promettenti sia come fasi pure che come fasi opportunamente funzionalizzate, sia in termini di efficienza, comunque sempre legata alle proprietà tessiturali, sia in termini di numero di inquinati che sono capaci di rimuovere (vedi tabella, riferimento [2])

Inquinante	Sorbente
Inquinanti inorganici: As(V), Hg(II), Cu(II), Cr(VI), Co(II); Zn(II); Ni(II)	-Maghemite (Fe_2O_3) -Magnetite (Fe_3O_4) come fasi pure e funzionalizzate con gruppi -SH; -COOH; -NH ₂ ; chitosano
Inquinanti inorganici: coloranti vari quali: Arancio G, verde acido, red 195 azo, rosso cresolo, blu di metilene, rosso congo	
Inquinanti inorganici: Cd(II), Se(II)	Anatasio (TiO_2) come fase pura e funzionalizzata
Inquinanti organici: coloranti vari quali: red 195 azo; N719	

Obiettivi e Descrizione delle attività

Il presente progetto si prefigge pertanto di sviluppare nuovi removers nanostrutturati ad elevata efficienza e campi di applicabilità soprattutto nelle condizioni geochimiche delle acque di miniera e superficiali presenti nel Sulcis-Iglesiente (p.es. Monteponi, Campo Pisano, San Giovanni, Nebida, Masua, , Buggerru). Più in particolare, il progetto ha come principali obiettivi:

- lo sviluppo di removers nanostrutturati ad elevata efficienza per specifici inquinanti sia inorganici che organici presenti nelle acque. I materiali proposti saranno a base di ossidi metallici ad elevato sviluppo superficiale, a basso costo e a bassa tossicità, e potranno essere sintetizzati sia come fasi pure che come fasi funzionalizzate;
- lo sviluppo successivo di removers multifunzionali di nuova concezione. Il materiale proposto sarà a base di silice mesostrutturata (vedi figura) e ospiterà al suo interno più fasi nanodisperse (quelle risultate più efficienti) o potrà presentare diversi tipi di funzionalizzazione. La presenza di un nanoremove magnetico agevolerà inoltre la fase di separazione delle particelle grazie all'applicazione di un campo magnetico esterno.



Il progetto sarà articolato in **5 fasi principali**:

Fase 1: sintesi dei diversi removers mediante metodi di precipitazione classica, precipitazione in presenza di tensioattivi, metodi micellari e metodologie sol-gel. (dal 1° mese al 18 mese)

Sistemi selezionati:

- (1) ossidi magnetici: ossidi di ferro (maghemite e magnetite) e ossidi ferritici con struttura a spinello di formula $M^{II}Fe_2O_4$ per l'adsorbimento di diversi metalli e semimetalli pesanti e specifici inquinanti organici; la loro separazione potrà avvenire mediante applicazione di un campo magnetico esterno;
- (2) titania (anatasio) per la rimozione di selenio e cadmio e inquinanti organici. Il biossido di titanio è inoltre un potente anti-microbica.
- (3) Silice mesostrutturata funzionalizzata con gruppi differenti ($-NH_2$, $-COOH$, $-SH$) per la rimozione di metalli pesanti. ^[3]

Fase 2: caratterizzazione chimico-fisica e analitica dei materiali

La caratterizzazione **chimico fisica** verrà portata avanti mediante tecniche di diffrazione di raggi X (individuazione delle fasi cristalline), fisisorbimento di azoto (misura dell'area superficiale dei removers e della distribuzione dei pori), microscopia elettronica in trasmissione convenzionale e ad alta risoluzione (morfologia e studio delle interfacce); spettroscopia infrarossa (studio della funzionalizzazione dei removers e della presenza di anioni inorganici o inquinanti organici sulla superficie dei removers) e analisi termica (transizioni di fasi e percentuali di inquinanti presenti nei removers).

La **caratterizzazione analitica** potrà essere portata avanti mediante la spettrometria di emissione ottica e di massa con sorgente al plasma per l'analisi dei metalli e dei semimetalli nelle soluzioni acquose, in collaborazione con l'IGEA.

Fase 3: esperimenti di adsorbimento/rimozione di diversi inquinanti.

Gli esperimenti verranno portati avanti in reattori di tipo batch variando, uno alla volta diversi parametri quali: pH iniziale della soluzione, rapporto solido/soluzione, concentrazione dell'inquinante.

Tale fase potrà ancora una volta essere portata avanti presso il Laboratorio Chimico di Monteponi con attrezzatura già presente.

Fase 4: elaborazione ed interpretazione dei dati con possibilità ottimizzazione dei singoli removers, sfruttando le competenze esistenti presso il gruppo di ricerca proponente e i gruppi che stanno sviluppando attività complementari presso la stessa sede di Monteponi (Progetto: COMPOSTI SINGOLI E BINARI PER LA RIMOZIONE DI CONTAMINANTI INORGANICI DA ACQUE E REFLUI Responsabile: Prof. Franco Frau)

Fase 5. Una volta individuate le fasi più attive per gli specifici inquinanti e nelle condizioni specifiche del sito, si svilupperanno i nanoremovalers multifunzionali. Tali sistemi saranno a base di silice mesostrutturata ad elevata area superficiale (come SBA15, SBA16 con struttura porosa esagonale o cubica), matrice ideale che consentirebbe di ospitare grandi quantità di fasi attive, e inoltre i gruppi silanoli (Si-OH) sulla sua superficie assicurerebbero la possibilità di funzionalizzare tali sistemi con gruppi (-NH₂, -SH, COOH) atti a formare veri e propri legami chimici con specifici inquinanti (ad esempio, -SH per il mercurio).

[1] Laws, E. A. Aquatic Pollution: An Introductory Text, 3rd ed. ; John Wiley & Sons: New York, (2000).

[2] Imran Ali, Chemical Reviews, (2012), 112, 5073-5091

[3] (a) J.Aguado, J. M. Arsuaga, A.Arencibia, M.Lindo, V.aGascón. Journal of Hazardous Materials 163 (2009) 213–221; (b) M.Mureseanu, A. Reiss, I.Stefanescu, E. David, V. Parvulescu, G. Renard,V. Hulea,Chemosphere 73 (2008) 1499–1504

Metodi e Strumenti

Il progetto proposto è stato pensato in modo che gran parte delle attività previste venga svolto presso la sede di Monteponi. La fasi di sintesi e i test di rimozione degli inquinanti comportano l'utilizzo di attrezzature (agitatori magnetici, mantelli scaldanti, pH-metri, bilancia, vetreria, forni) già acquisite e presenti nel Laboratorio Chimico AUSI e quindi potranno essere portate avanti integralmente presso la sede di Monteponi. Anche diverse attività di caratterizzazione dei removers sintetici potranno essere largamente sviluppate presso la sede di Monteponi, utilizzando la strumentazione come il diffrattometro di raggi X di proprietà dell' AUSI e lavorando in collaborazione con i dipendenti IGEA per l'analisi elementale (ICP ottico e ICP_MS). Altre analisi saranno invece eseguite nella sede di Monserrato presso i laboratori del Dipartimento di Scienze Chimiche

e Geologiche. Ad ogni modo, le attività saranno tali da garantire che almeno il 70% del lavoro di ricerca sia svolto presso la sede di Monteponi. Per eventuali test come materiali antimicrobici si sfrutteranno le collaborazioni internazionali (Prof. Arhon Gedanken, Bari-Illan University, Department of Chemistry).

La complementarietà di tale progetto con altri progetti già sviluppati nella sede e le diverse competenze presenti nella stessa costituiscono delle condizioni estremamente favorevoli per una proficua collaborazione e perché il progetto consenta di svolgere una ricerca di alto livello, nell'ambito della tematica bonifica di aree e siti inquinati del Sulcis - Iglesiente, con ampie possibilità di ricadute sul territorio.

Cagliari, 16 settembre 2013

I proponenti

Dottorssa Carla Cannas

Dottorssa Elisabetta Rombi