

Caratterizzazione chimico-fisica e morfologica di sospensioni di ferro nanoscopico per la bonifica di falde contaminate

Francesca Freyria*
 Barbara Bonelli*
 Rajandrea Sethi**
 Elena Belluso***
 Marco Armandi*
 Edoardo Garrone*
 Antonio Di Molfetta**

DISMIC - Politecnico di Torino.
 DTAG - Politecnico di Torino.
 DSMP - Università di Torino.

Lo scopo di questo lavoro è fornire informazioni dettagliate sulla caratterizzazione di ferro nanoscopico zero-valente (NZVI) per la bonifica di falde idriche contaminate. Tali nanoparticelle, dotate di un'alta area superficiale, sono disperse in una sospensione colloidale grazie alle loro dimensioni nanoscopiche. Per meglio comprendere la reattività e la mobilità di queste nanoparticelle di ferro, è necessario caratterizzare queste sospensioni da un punto di vista chimico e fisico. Gli esperimenti sono stati condotti sulla dispersione colloidale RNIP-IOAP-SDS (Reactive Nanoscale Iron Particles) della Toda Kogyo Corp. Le proprietà chimiche e fisiche sono state investigate sia sulla dispersione tal quale sia sulle sue singole fasi (le nanoparticelle di ferro zero-valente e la soluzione acquosa contenente un polimero biodegradabile). La dispersione colloidale risulta instabile in quanto gli aggregati che si formano sono visibili attraverso la microscopia ottica. L'area superficiale, la morfologia, la cristallinità e la composizione chimica sono state analizzate tramite misurazioni B.E.T.; microscopia elettronica a scansione e a trasmissione (S.E.M., T.E.M.) abbinate alla microanalisi E.D.S., e diffrattometria di raggi X (X.R.D.). Le particelle cristalline sono formate principalmente da un cuore di ferro metallico e da un guscio di magnetite. Queste nanoparticelle tendono ad aggregarsi e formare degli aggregati anche di dimensioni micrometriche. Dunque, queste proprietà possono diminuire la capacità del NZVI di degradare i contaminanti e la mobilità della dispersione colloidale all'interno del mezzo poroso.

Introduzione

A partire dalla fine degli anni novanta, le sospensioni di ferro nanoscopico zerovalente (*nanoscale zerovalent iron*, NZVI) sono state oggetto di numerosi studi relativi alla rimozione di contaminanti presenti in acque di falda. Una trattazione generale relativa all'applicazione del NZVI alla bonifica di siti contaminati è riportata in Sethi et al. (2007). Diversi studi specialistici si sono concentrati sulla caratterizzazione delle nanoparticelle ferrose, sullo studio della loro reattività (Zhang & Wang, 1997; Nurmi et al., 2005; Sun et al., 2006) e sull'applicazione in impianti pilota ed a scala reale (Zhang & Elliott, 2001; Zhang, 2003; Quinn et al., 2005).

Sebbene sia stata accertata l'efficacia del ferro nanoscopico nella degradazione di molti contaminanti organici ed inorganici in falda, questa tecnologia è, tuttavia, da considerarsi innovativa e di frontiera nella ricerca in questo campo: sono molteplici gli aspetti ancora da investigare ed i margini di miglioramento tecnologico.

Nel presente lavoro vengono analizzate le proprietà chimico-fisiche e morfologiche di una dispersione colloidale¹ di ferro nanoscopico zerovalente (NZVI) prodotta dalla Toda Kogyo Corp, ditta nipponica

¹ Le particelle che hanno almeno una dimensione lineare compresa tra 1 nm e 1 µm vengono dette colloidali (Everett, 1971).

Physico-chemical and morphological characterization of nanoscale iron suspensions for groundwater clean-up

The goal of this study is to provide some detailed information on the characterization of nanoscale zero-valent iron (NZVI) for the clean up of contaminated groundwater. The NZVI particles, characterized by a high reactive surface area, can be suspended into a colloidal suspension thanks to their nanoscale size. In order to better understand the reactivity and the mobility of NZVI into porous media, it is necessary to characterize this suspension from a chemical and a physical point of view. Laboratory measurements have been performed on the nanoscale iron suspension RNIP-IOAP-SDS (Reactive Nanoscale Iron Particles), from Toda Kogyo Corp. Chemical and physical properties have been analysed both on colloidal dispersion and on its single phases (nanoscale iron particles and water solution with a biodegradable polymer).

The as-received dispersion is very unstable and particle aggregation can be observed also by means of optical microscopy. The surface area, the morphology, the crystallinity and the chemical composition of nanoscale particles have been investigated by B.E.T. measurements, scanning and transmission electron microscopy (S.E.M., T.E.M.) with E.D.S. microanalysis and X-ray diffraction (X.R.D.). The crystal nanoparticles mainly consist of a metallic iron core and a magnetite shell. The particles tend to aggregate, generating clusters that may approach micrometric size. These characteristics can reduce the ability of NZVI particles to degrade contaminants and the mobility of the colloidal suspension into porous media.

Caractérisation physico-chimique et morphologique de suspensions de fer nanoscopique pour la bonification des eaux souterraines contaminées

L'objectif de cette étude est de fournir des informations détaillées sur la caractérisation du fer nanoscopique zéro valent (NZVI), utilisé comme moyen de dépollution des eaux souterraines contaminées. Ces particules, dotées d'une importante aire superficielle, sont dispersées en une suspension colloïdale grâce à leur taille nanoscopique. Pour mieux comprendre la réactivité et la mobilité de ces particules fer, il est nécessaire de caractériser ces suspensions d'un point de vue chimique et physique. Les expériences ont été menées sur la dispersion colloïdale RNIP-IOAP-SDS (Reactive Nanoscale Iron Particles) de

la Toda Kogyo Corp. Les propriétés physico-chimiques de la dispersion ont été étudiées aussi bien dans son ensemble que sur chaque phase (les particules nanoscopiques de fer zéro valant d'un côté, la solution aqueuse contenant un polymère biodégradable de l'autre). La dispersion colloïdale s'est révélée instable, et on a pu observer une formation d'agrégats visibles par microscopie optique. L'aire superficielle, la morphologie, la cristallinité et la composition chimique de ces particules ont été également analysées par méthode B.E.T, ainsi que par microscopie scanner et transmission d'électron (S.E.M, T.E.M.) couplée à une microanalyse E.D.S. et une diffraction rayon X (X.R.D.). Il est apparu que les particules cristallines sont formées principalement d'un coeur de fer métallique et d'une coque de magnétite. Ces particules nanoscopiques ont également tendance à s'agréger en formant des agrégats de même dimension micrométrique. Ces propriétés peuvent donc diminuer la capacité du NZVI à dégrader les contaminants, ainsi que la mobilité de la dispersion colloïdale en milieu poreux.

specializzata nella produzione di polveri submillimetriche. Le dimensioni, la morfologia, la superficie specifica, la cristallinità, la composizione chimica delle nanoparticelle sono state studiate approfonditamente, essendo queste proprietà fondamentali per la valutazione della reattività, della mobilità e della longevità all'interno di acquiferi contaminati.

Materiali e metodi

La caratterizzazione della sospensione colloidale di ferro zero-valente nanoscopico è stata effettuata applicando diverse tecniche strumentali che hanno permesso lo studio della dispersione tal quale e, a seguito di separazione, delle due singole fasi: la fase dispersa, costituita dalle nanoparticelle ferrose; la fase disperdente, formata principalmente da acqua e da un polimero biodegradabile.

Sulla dispersione colloidale tal quale, sono stati condotti studi morfologici tramite la microscopia elettronica a scansione in pressione variabile (V.P-S.E.M.) e la microscopia ottica.

Per meglio valutare le caratteristiche chimico-fisiche delle nanoparticelle, è stata necessaria la loro separazione dalla fase disperdente. In questa fase, la preparazione del campione è risultata fondamentale per la corretta caratterizzazione. Infatti, è necessario minimizzare i cambiamenti superficiali che, avvenendo durante la separazione della

fase dispersa da quella disperdente, possono modificare alcune proprietà delle nanoparticelle, come l'ossidazione superficiale e la quantità di ferro metallico disponibile. La caratterizzazione morfologica, cristallografica e chimico-fisica della fase dispersa è stata condotta mediante microscopia elettronica a scansione ad emissione di campo (F.E.S.E.M.) e in trasmissione (T.E.M.) con i relativi microanalizzatori chimici, diffrazione di raggi X da polveri (X.R.P.D.), misura dell'area superficiale specifica secondo il modello B.E.T.

Per indagare la fase disperdente ed in particolare il polimero, è stata, invece, utilizzata la spettroscopia infrarossa in riflettanza totale attenuata (IR-A.T.R.), unitamente alla fluorescenza di raggi X (X.R.F). L'analisi dimensionale degli aggregati, sia in fase dispersa sia in fase solida, è stata effettuata mediante l'utilizzo di un software specifico.

Campione studiato

Il campione studiato è costituito da una dispersione colloidale al

20% in peso di ferro nanoscopico denominata R.N.I.P. 10 AP SDS (Reactive Nanoscale Iron Particles), prodotta dalla ditta giapponese Toda Kogyo Corp. Secondo i dati forniti dal produttore, la sintesi delle particelle di ferro nanoscopico è stata effettuata attraverso un processo di ossidoriduzione con idrogeno gassoso. Le particelle ottenute sono formate da un guscio di magnetite Fe_3O_4 dal 5% al 75% in peso e da un cuore di ferro metallico Fe^0 dal 25% al 95%. La fase disperdente è composta principalmente da acqua dal 95% al 97.5% in peso alla quale è stato aggiunto un polimero biodegradabile dal 2.5% al 5% in peso per rallentare il tempo di flocculazione e di sedimentazione delle nanoparticelle e facilitarne l'iniezione in falda. In Tab. 1 sono riportate alcune caratteristiche chimico-fisiche fornite dal produttore.

Caratterizzazione della dispersione colloidale tal quale

Sulla dispersione colloidale tal quale sono state svolte analisi per valutare la morfologia degli aggregati e la stabilità colloidale.

L'analisi in microscopia ottica della dispersione, condotta per osservare l'aggregazione in funzione del tempo, è stata effettuata utilizzando un microscopio Leica D.M.L.P., dopo aver sottoposto i campioni a trattamento in bagno ad ultrasuoni (Control, 240 W). La dimensione degli aggregati in fase liquida è stata determinata median-

Tab. 1. Caratteristiche del materiale RNIP. RNIP properties.

Polvere secca	20% in peso
Densità relativa, ($H_2O = 1 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ a $20^\circ C$)	(1.15÷1.25)
Magnetizzazione di saturazione	121.2 (A·m ² /kg)
Area superficiale specifica (B.E.T)	$36 \cdot 10^3$ (m ² /kg)

te il software opensource ImageJ (Rasband, 2004) calcolando il diametro di Feret (lunghezza Caliper) massimo. Il diametro di Feret è la misura della lunghezza tra due parallele tangenti il contorno della particella.

La dispersione tal quale è anche stata esaminata mediante un microscopio elettronico a scansione a pressione variabile (V.P.-S.E.M., LEO 1430 VP, LEO-Electron Microscopy, Cambridge, U.K.). Per l'osservazione il campione è stato diluito in rapporto di 1:20 aggiungendo acqua distillata. Il V.P.-S.E.M. permette l'osservazione di materiali idratati in quanto può operare in condizioni estreme di basso vuoto ($p \leq 2700$ Pa): grazie ad un sistema di pompaggio differenziale, solo il cannone elettronico è tenuto in alto vuoto, mentre nella camera del preparato la pressione è compresa tra 1300 e 2700 Pa.

Separazione delle fasi

La maggior parte delle tecniche microscopiche ed analitiche richiede di operare su un campione secco. È stato, quindi, necessario procedere alla separazione della fase solida (na-

noparticelle di ferro) da quella liquida. La tecnica di separazione e di preparazione dei campioni, come è già stato sottolineato in precedenza, è un passaggio delicato dal momento che, in questa fase, possono verificarsi processi a seguito dei quali si potrebbero determinare alterazioni delle proprietà del materiale, quali ad esempio l'aumento della passivazione superficiale o l'agglomerazione delle nanoparticelle.

I campioni di nanopolveri ferrose sono stati ottenuti tramite filtrazione in vuoto seguita da un'asciugatura (Nurmi et al., 2005). La filtrazione è stata eseguita utilizzando membrane Whatman, Anopore Anodisc da $0.02 \mu\text{m}$ e 47 mm di diametro. Tutti i campioni sono stati lavati ripetutamente con acqua distillata; in alcuni, talvolta, sono stati aggiunti anche acetone ed etanolo. Sono stati eseguiti due diversi tipi di filtrazione:

- filtrazione in assenza di campo magnetico con sedimentazione precedente.
- filtrazione in presenza di campo magnetico.

I campioni filtrati in presenza di un campo magnetico mostrano degli agglomerati orientati secondo una direzione preferenziale (Fig. 1).

Gli aggregati ottenuti in assenza di campo magnetico mostrano, invece, una struttura non allungata ma più tondeggiante (Fig. 2).

L'asciugatura è una fase cruciale nella preparazione del campione, in quanto durante questa fase è indispensabile minimizzare l'ossidazione superficiale delle particelle nanoscopiche. L'asciugatura della polvere è stata effettuata sia in linea a vuoto sia con esposizione all'aria. Il primo metodo di essiccazione presenta alcuni svantaggi poiché durante il trasferimento del campione allo strumento di analisi la polvere tende a reagire velocemente con l'ossigeno atmosferico dando luogo ad una reazione piroforica. È stata, quindi, preferita l'evaporazione del solvente a diretto contatto con l'aria poiché l'aumento dell'ossidazione è più graduale ed evita reazioni piroforiche.

Caratterizzazione della fase solida

Le nanopolveri di ferro sono state sottoposte ad analisi chimico-fisiche volte alla caratterizzazione della morfologia (aspetto e dimen-

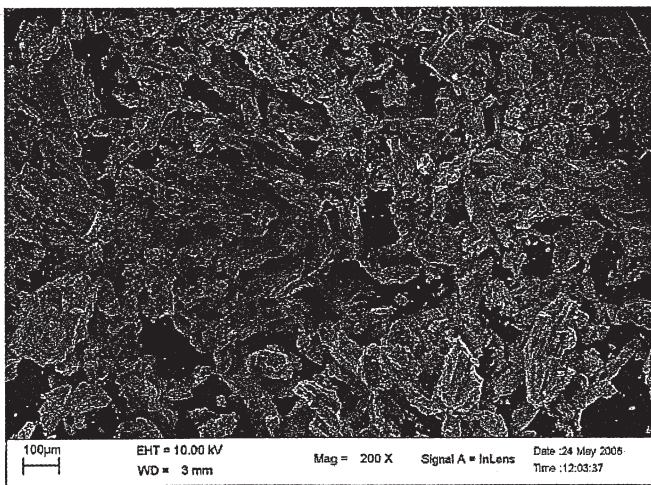


Fig. 1. Micrografia F.E.S.E.M. di un campione filtrato in presenza di un campo magnetico.
F.E.S.E.M. micrograph of a sample after filtration in presence of a magnetic field.

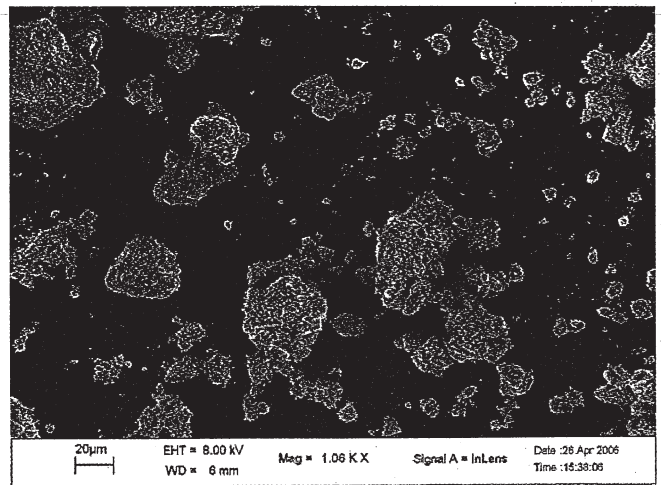


Fig. 2. Micrografia F.E.S.E.M. di un campione filtrato in assenza di campo magnetico con sedimentazione precedente.
F.E.S.E.M. micrograph of a sample after a sedimentation and filtration in absence of magnetic field.

sioni) e della composizione chimica delle nanoparticelle.

Tutti i campioni di polvere secca sono stati sottoposti a diffrattometria di raggi X su polveri (X.R.P.D.): la diffrazione di raggi X è un metodo di analisi cristallografica non distruttivo e si basa sulla legge di Bragg, che lega la lunghezza d'onda, l'angolo di diffrazione e la distanza interatomica tra i piani cristallini. Attraverso lo studio del diffrattogramma è possibile effettuare un'analisi qualitativa individuando le fasi cristalline presenti nel campione. In questo lavoro è stato utilizzato uno strumento X'Pert Phillips con sorgente Cu K α ; i diffrattogrammi sono stati ottenuti nell'intervallo di 2θ tra 10 e 80°, con ampiezza dello step pari a 0,02 e un tempo per step di 1 s. Il database utilizzato per l'identificazione dei picchi è il Powder Data File (P.D.F. 2000, International Center of Diffraction Data, Pennsylvania).

La caratterizzazione morfologica e chimico fisica è stata effettuata tramite microscopia elettronica a scansione e in trasmissione. La prima permette di ottenere informazioni riguardanti la morfologia del materiale restituendo un'immagine tridimensionale del campione. Invece, la seconda mostra un'immagine bidimensionale del campione, permettendo l'analisi cristallografica e in parte morfologica. Sono state entrambe abbinata al microanalizzatore chimico in spettroscopia di dispersione di energia (E.D.S.), che fornisce la composizione qualitativa e semi-quantitativa degli elementi presenti nel campione. Gli strumenti utilizzati sono un microscopio F.E.S.E.M. Supra 55VP con E.D.S. (Quanta inspect 200) ed un microscopio T.E.M. Philips CM12 con filamento in LaB₆, portacampioni a doppia rotazione e annesso di E.D.S. Edax PV9800 con CDD YAG Camera Gatan.

Per la misura dimensionale degli aggregati (effettuata tramite il software ImageJ sulle micrografie

S.E.M.), il campione è stato preparato disperdendo la polvere nanoscopica in acetone su appositi retini. Questa procedura ha consentito di ottenere aggregati di minori dimensioni e maggiormente isolati.

Il campione di nanopolvere ottenuto con filtrazione in assenza di campo magnetico e con lavaggi sia con acqua distillata sia con acetone è stato analizzato al T.E.M.-E.D.S. Questa modalità di preparazione ha permesso di ottenere un campione privo di biopolimero e quindi adatto a essere sottoposto ad una analisi tramite microscopia elettronica a trasmissione. Infatti il materiale organico tende a decomporsi se viene colpito da un fascio elettronico, non permettendone l'osservazione. Le nanoparticelle sono state disperse in alcool isopropilico e sonicate per 25 minuti prima di essere disperse su un retino da 3 mm di Cu (con minime quantità di Ni e Zn) ricoperto da una pellicola di grafite.

Inoltre, per valutare la cristallinità e la simmetria delle nanoparticelle sono state esaminate le diffrazioni elettroniche da aree selezionate (S.A.E.D.) secondo diverse orientazioni del campione. Infatti, è possibile, sulla superficie del campione, selezionare un'area con un diametro di alcune centinaia di Å e ottenere la diffrazione dei piani reticolari opportunamente orientati, ricavando quindi un'immagine del reticolo reciproco che contiene informazioni sulla struttura cristallina della nanoparticella.

L'area superficiale specifica (S.S.A.) è stata calcolata secondo il modello B.E.T. (Brunauer, Emmett e Teller) basandosi sull'isoterma di adsorbimento/desorbimento di N₂ a 77 K (Quantacrome Autosorb 1C). Questa tecnica si basa sulla stretta relazione tra la superficie specifica (m²/g) delle particelle di un solido e la capacità di adsorbire gas e liquidi. Il controllo di questo processo d'adsorbimento può fornire una grande quantità d'informazioni sulle caratteristiche del solido. Tramite l'equa-

zione B.E.T., che sfrutta le proprietà fisiche dell'adsorbimento, è possibile determinare l'area superficiale specifica dei solidi. Per un corretto calcolo dell'area superficiale specifica (prima del trattamento vero e proprio per ottenere l'isoterma B.E.T.), il sistema strumentale provvede a liberare la superficie del campione da contaminanti sottoponendolo ad un processo di degasamento a 110 °C per circa 6 ore.

Caratterizzazione della fase disperdente

Poiché nome e struttura chimica del polimero biodegradabile presente nelle dispersione colloidale non sono stati resi noti dal produttore, per la sua identificazione è stato necessario isolarlo dalla fase acquosa. La fase liquida, ottenuta durante la filtrazione in vuoto illustrata precedentemente, è stata recuperata e posta in essiccatore per una settimana. Le "scaglie" di polimero così ottenute sono state studiate mediante spettroscopia infrarossa in riflettanza totale attenuata (IR-A.T.R., spettrofotometro Bruker Tensor 37) e fluorescenza di raggi X (X.R.F, modello Philips PW 1480).

La spettroscopia infrarossa studia l'interazione della radiazione elettromagnetica con la materia nell'intervallo di energia delle transazioni vibrazionali. La determinazione delle frequenze di assorbimento infrarosse permette di identificare i gruppi-funzionali di una molecola, i quali assorbono a frequenze caratteristiche nello spettro IR. Se il campione esaminato è opaco alla radiazione IR, anziché studiare la radiazione trasmessa si utilizza la luce riflessa o diffusa dal campione. La tecnica della riflettanza totale attenuata (A.T.R.) prevede la deposizione della sostanza sotto forma di polvere su un prisma costituito da un materiale ad elevato indice di rifrazione per tutte le radiazioni infrarosse. L'interpretazione quali-

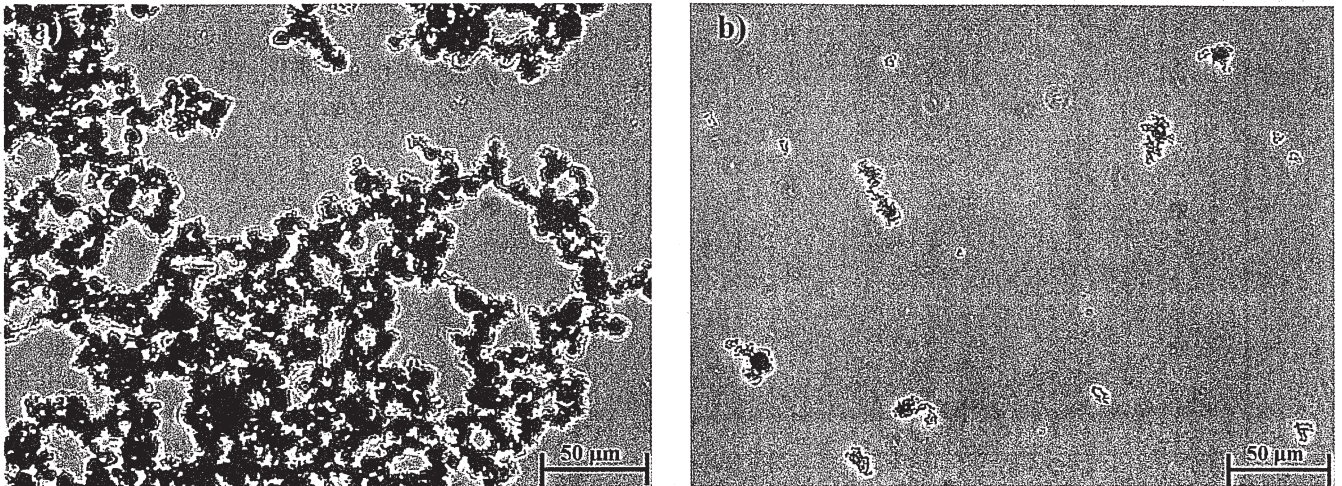


Fig. 3. Immagine al microscopio ottico in contrasto di fase con polarizzatore (a) della dispersione tal quale diluita 1:1; (b) campione diluito 1:100 con trattamento ad ultrasuoni per 30 min.

Phase-contrast optical polarizing microscope image of (a) as received dispersion after 1:1 dilution; (b) sample after 1:100 dilution and 30 min of ultrasound treatment.

tativa degli spettri deve essere fatta confrontando lo spettro ottenuto con quello registrato su cataloghi in A.T.R. con lo stesso angolo d'incidenza. Questo tipo di analisi, oltre ad essere molto informativo, è anche non distruttivo, a differenza della fluorescenza di raggi X. Quest'ultima permette la quantificazione di tutti gli elementi con numero atomico maggiore del fluoro, con un'accuratezza dell'1÷10% per concentrazioni dell'ordine dei ppm, basandosi sull'emissione di luce di fluorescenza da un campione esposto ai raggi X.

Descrizione ed analisi dei risultati

Vengono di seguito descritti i risultati ottenuti dalle analisi condotte sulle diverse fasi costituenti la dispersione.

Dispersione tal quale

Le nanoparticelle osservate al microscopio ottico formano aggregati di dimensioni micrometriche (Fig. 3 a) con struttura dendritica a network (Gardini & Galassi, 2006).

Il trattamento ad ultrasuoni (sonicazione) e la diluizione possono contribuire all'ottenimento di aggregati di dimensioni inferiori. La struttura ramificata viene frammentata e si formano aggregati singoli di dimensioni minori di 50 µm. Diluizione e sonicazione dei campioni non permettono, comunque, di ottenere una dispersione colloidale in quanto gli aggregati sono ancora osservabili al microscopio ottico (Fig. 3b).

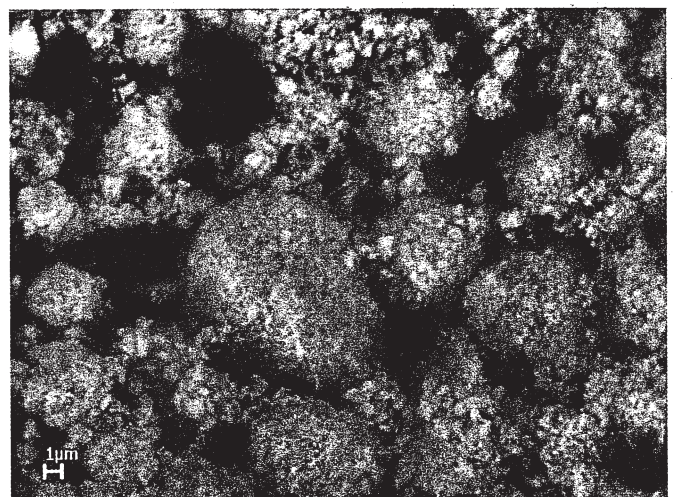
La sospensione diluita 1:20 osservata al microscopio elettronico a scansione a pressione variabile (V.P.-S.E.M.) mostra aggregati tondeggianti che tendono ancora a formare una struttura ramificata

(Fig. 4). La differenza morfologica rispetto all'osservazione tramite microscopia ottica è ascrivibile alla differente deposizione del campione ed anche alla parziale evaporazione del solvente che si verifica nella camera portacampione durante l'osservazione in V.P.-S.E.M.

Fase solida

I diffrattogrammi di raggi X da polveri mostrano la presenza sia della magnetite sia del ferro metallico in tutti i campioni analizzati (Fig. 5). Sul campione tal quale, asciugato per semplice evaporazione natu-

Fig. 4. Micrografia V.P.-S.E.M. della sospensione diluita 1:20. V.P.-S.E.M. micrograph of 1:20 diluted suspension.



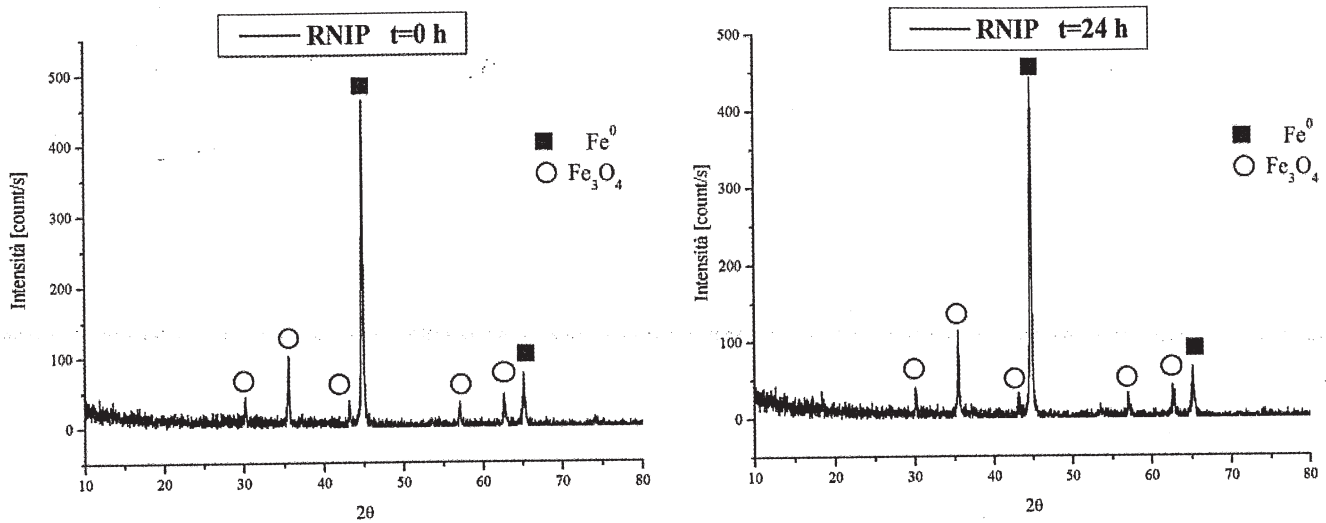


Fig. 5. Confronto tra lo spettro X.R.P.D. di un campione appena prelevato e dopo 24 ore.
 Comparison between X.R.P.D. spectra of a fresh and 24 hours aged sample.

rale, a distanza di 24 ore, si osserva una diminuzione di circa il 15% del rapporto tra le intensità del picco principale del ferro metallico e quello della magnetite, indice di un aumento dell'ossidazione.

Gli spettri X.R.P.D. dei campioni essiccati in vuoto, invece, mostrano una più marcata diminuzione del ferro metallico ed un maggior aumento della magnetite e la comparsa della fase ematite, indice di una ulteriore ossidazione del ferro (Fig. 6). Non potendo trasferire direttamente i campioni negli strumenti

senza esporli all'atmosfera, l'essiccazione all'aria risulta essere il metodo di preparazione più adatto, poiché il guscio di magnetite che si forma lentamente protegge il nucleo di ferro metallico da una ulteriore repentina passivazione.

Come si osserva dalle micrografie T.E.M. (Fig. 7), le singole nanoparticelle presentano un aspetto con i vertici arrotondati a causa della crescita dei cristalli per l'ossidazione. Ad una più attenta analisi si può notare come queste nanoparticelle tendono a formare degli aggregati,

detti aggregati primari. A loro volta, queste unità base si aggregano formando unità strutturali di dimensioni sempre maggiori, detti aggregati di seconda generazione (Gardini & Galassi, 2006). Gli aggregati primari hanno dimensioni di alcune decine di nanometri mentre gli aggregati di seconda generazione di diverse centinaia di nanometri (Fig. 7).

Le immagini S.A.E.D. (Fig. 8 b) mostrano effetti marcati di diffrazione, a dimostrazione della natura cristallina delle particelle. La disposizione delle macchie e la

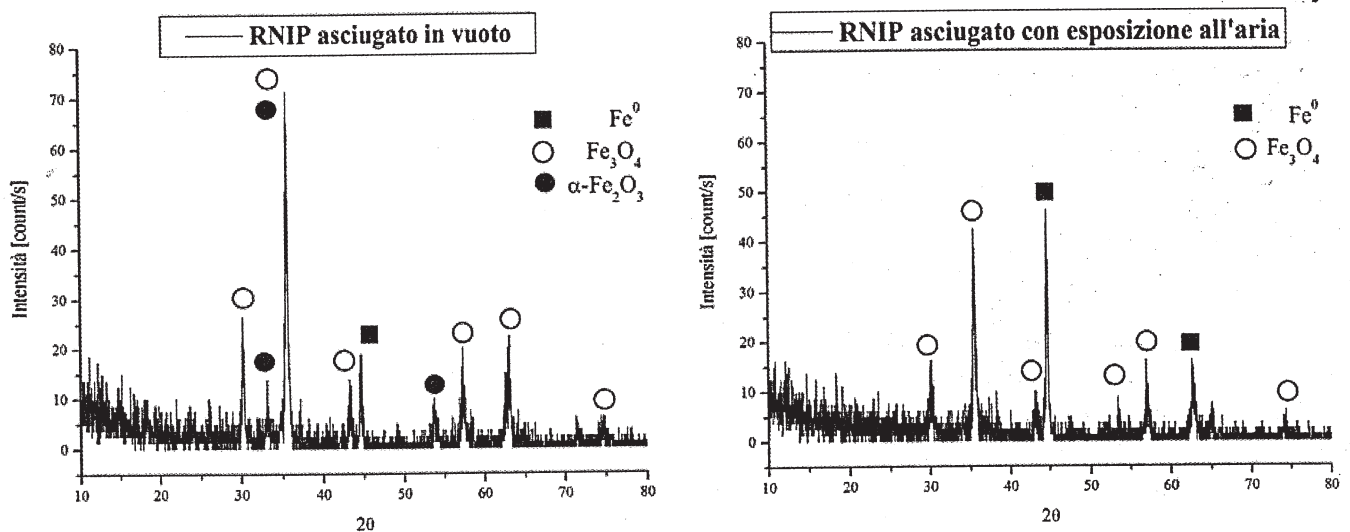


Fig. 6. Confronto tra gli spettri X.R.P.D. di campioni ottenuti con diversi metodi di preparazione.
 Comparison among X.R.P.D. spectra of samples obtained with different preparation methods.

loro sfocatura secondo anelli concentrici indicano che le particelle costituenti gli aggregati sono reciprocamente ruotate secondo varie direzioni. Non è possibile esaminare la diffrazione elettronica delle singole particelle poiché queste si uniscono in aggregati di dimensioni maggiori.

La misura delle dimensioni di 131 particelle (fotografate mediante il T.E.M.) ha messo in evidenza come le singole particelle mantengano, comunque, la loro natura nanometrica con un diametro medio di 60 nm. La maggior parte delle particelle ha dimensioni nanoscopiche ($1 \div 100$ nm), ma si hanno anche particelle di dimensioni superiori (Fig. 9).

L'aggregazione e le dimensioni nanoscopiche delle particelle sono anche osservabili al S.E.M. Le immagini mostrano perfettamente come gli aggregati di dimensioni di qualche unità di micrometro siano composti da nanoparticelle con aspetto irregolare (Fig. 10). Oltre il 90% degli aggregati che si formano ha dimensioni inferiori a $10 \mu\text{m}$ (calcolo eseguito con il software open-source ImageJ sulle immagini ottenute al F.E.S.E.M.).

La microanalisi E.D.S., in linea di massima in accordo con la diffrazione di raggi X, mostra anche la presenza di alcune impurezze, probabilmente imputabili ai residui di polimero presente nella dispersione tal quale (Fig. 11).

Sebbene le dimensioni degli aggregati non siano nanometriche, la superficie specifica (S.S.A.) di un campione essiccato all'aria e lavato con acqua risulta pari a $30.6 \text{ m}^2/\text{g}$, valore dello stesso ordine di grandezza di quello fornito dal produttore ($36.5 \text{ m}^2/\text{g}$), con un'isoterma d'adsorbimento/desorbimento del II tipo, tipica delle superfici macroporose (Fig. 12). La metodica di preparazione del campione quindi permette di evitare l'ossidazione repentina e la formazione di pori intra-granulari.

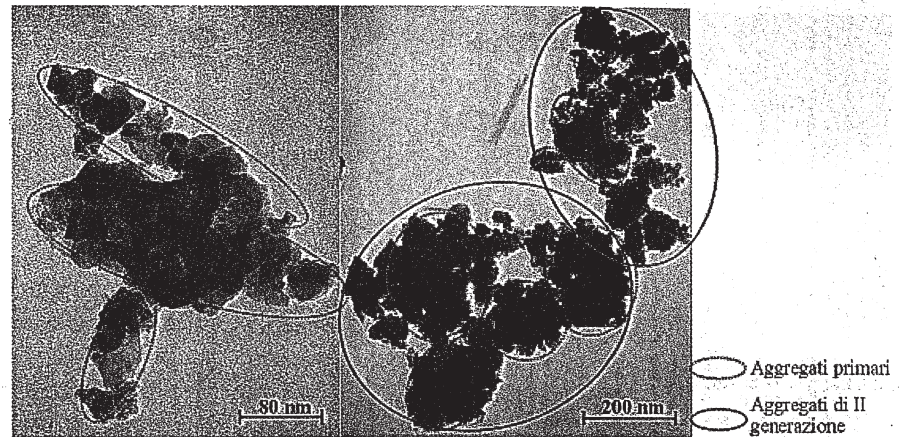


Fig. 7. Micrografie T.E.M. che mostrano aggregati primari e aggregati di seconda generazione.

T.E.M. micrographs showing primary and secondary aggregates.

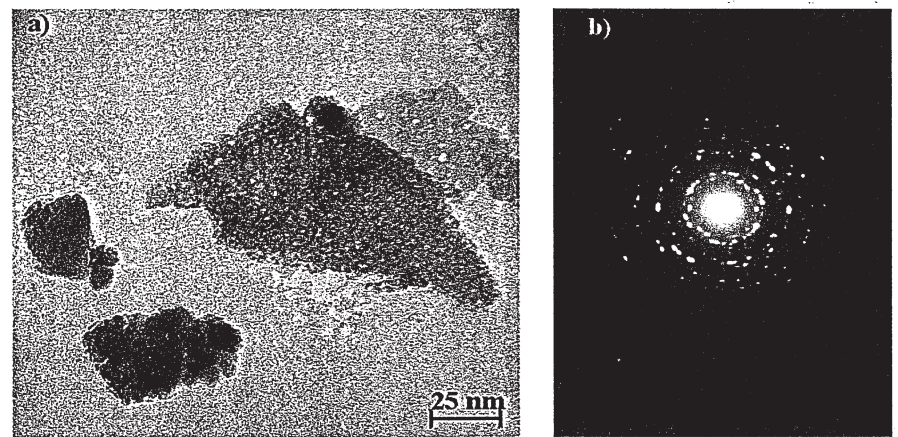


Fig. 8. Immagine T.E.M. (a) di aggregati di seconda generazione; (b) relativa diffrazione elettronica.

T.E.M. image of (a) secondary aggregates; (b) corresponding electron diffraction figure.

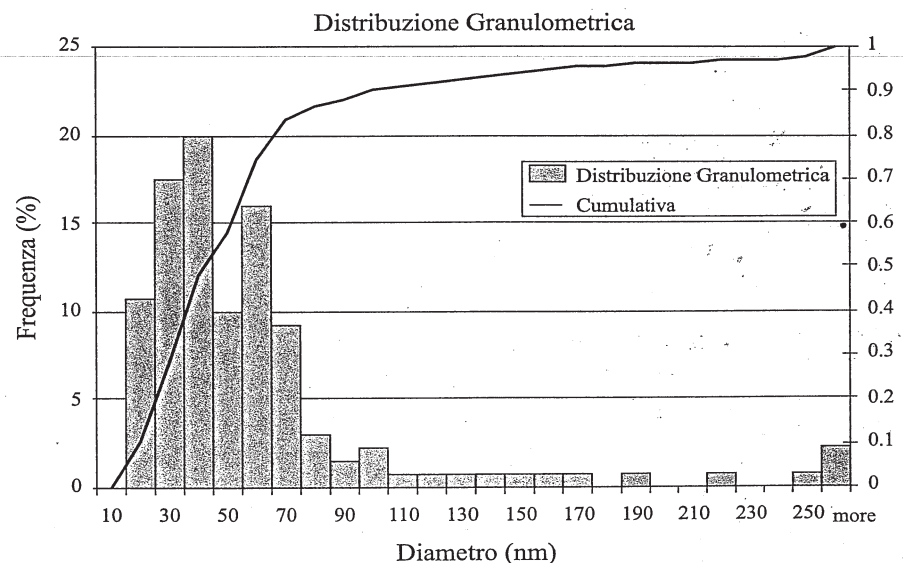


Fig. 9. Distribuzione dimensionale delle particelle; il diametro medio è pari a 60 nm. Particles size distribution; the mean diameter is 60 nm.

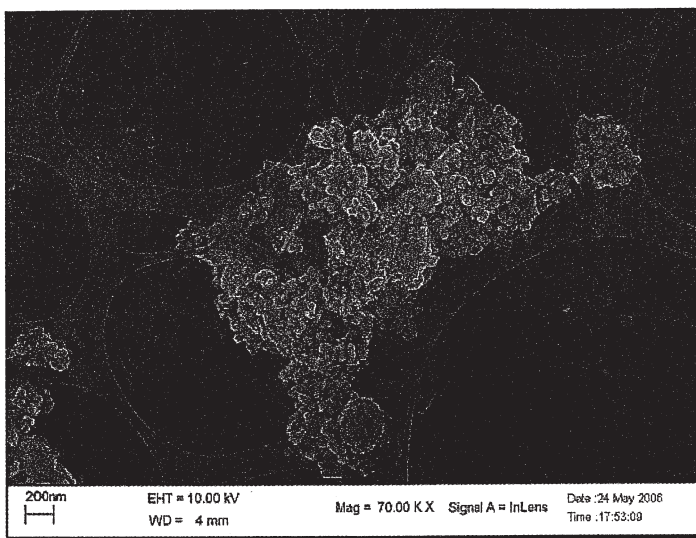


Fig. 10. Micrografia F.E.S.E.M.
F.E.S.E.M. micrograph.

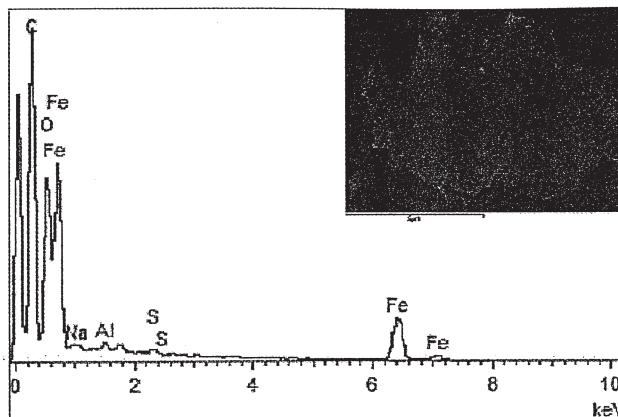


Fig. 11. Esempio di spettro E.D.S. ottenuto dall'analisi puntuale su un campione asciugato all'aria. Zolfo, sodio e alluminio rilevati nello spettro sono impurezze presenti nel campione. Example of an E.D.S. spectrum, obtained from punctual analysis of a sample that was dried in air. Detected Sulfur, sodium and aluminum in the spectrum are due to impurities in the sample.

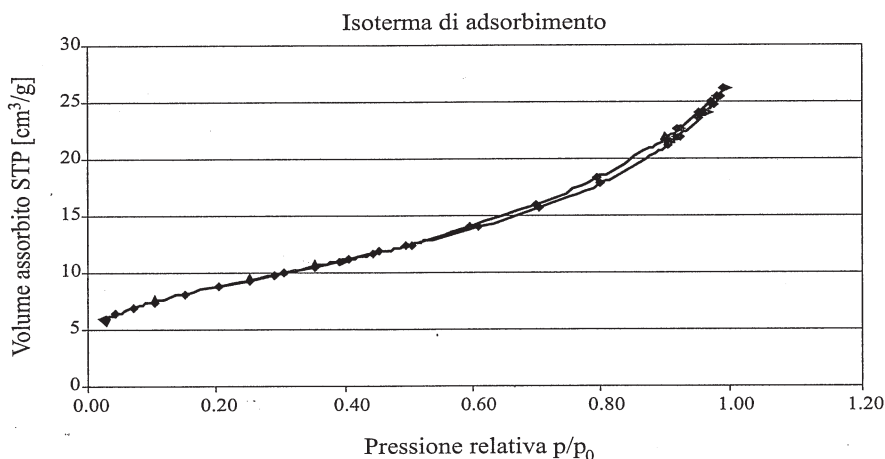


Fig. 12. Isotherma di adsorbimento di azoto a 77 K di un campione di polvere di ferro nanoferro. N₂ adsorption isotherm at 77 K of a nanoscale iron powder sample.

hanno messo in evidenza la sua scarsa efficacia.

Conclusioni

In questo studio, sono state delineate le tecniche chimico-fisiche per la caratterizzazione di una dispersione colloidale di ferro nanoscopico per la bonifica di acquiferi contaminati. Le analisi condotte hanno messo in luce la notevole instabilità della dispersione che porta alla formazione di agglomerati di dimen-

Fase liquida

La fase disperdente del prodotto esaminato risulta essere composta per il 96.3% circa da acqua e per il 3.7% da un polimero biodegradabile la cui composizione e formula non sono state fornite dal produttore. Le analisi IR-A.T.R. e X.R.F. hanno permesso di identificare il polimero come acido polimaleico (PMA o HPMA), la cui formula empirica è (C₄M₄O₄)_n (Fig. 13).

L'acido polimaleico dovrebbe fungere da disperdente al fine di migliorare la stabilità colloidale della dispersione, ma le prove effettuate

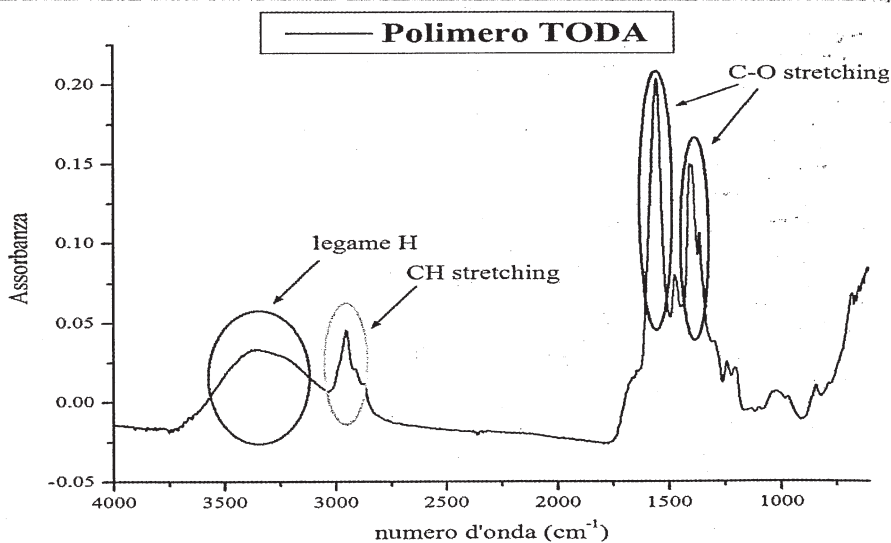


Fig. 13. Spettro in A.T.R.-IR del polimero presente nella sospensione colloidale. A.T.R.-IR spectrum of the polymer present in the colloidal suspension.

sione micrometrica visibili anche in microscopia ottica. Diluizione e sonicazione della sospensione permettono di ridurre le dimensioni degli aggregati di dimensioni superiori ai 50 µm, senza arrivare, però, ad ottenere una sospensione colloidale vera e propria.

Per la caratterizzazione chimico-fisica della fase dispersa e di quella disperdente è stata necessaria la loro separazione. La procedura di filtrazione, che si è dimostrata più efficace per non aumentare l'ossidazione superficiale delle nanoparticelle, prevede la sedimentazione precedente alla filtrazione con rimozione costante della soluzione chiarificata e filtrazione in assenza di campo magnetico. I campioni caratterizzati dalla percentuale più elevata di aggregati di minori dimensioni (1-1.5 µm) sono quelli che hanno subito più lavaggi durante la filtrazione, soprattutto con acqua distillata. Gli aggregati risultano comunque composti da nanoparticelle, come dimostrano le indagini S.E.M e T.E.M.

Inoltre, l'aggregazione non sembra interferire con l'area superficiale specifica, che risulta sempre decine di volte superiore (~ 30 m²/g) a quella del ferro granulare e micrometrico (0.4÷0.7 m²/g), i quali vengono generalmente impiegati come materiali di riempimento nelle barriere permeabili reattive.

Il ferro nanoscopico costituisce una promettente tecnologia di bonifica grazie alle elevate cinetiche di degradazione dei contaminanti ed alla semplicità ed i bassi costi di messa in opera. Tuttavia, come emerge dai risultati sperimentali illustrati, per una più efficace applicazione su scala reale occorrerebbe migliorare la stabilità delle sospensioni colloidali al fine di minimizzarne l'aggregazione. La tendenza delle sospensioni a generare aggregati di grosse dimensioni ha una ricaduta negativa sia in fase di iniezione in falda, riducendo

il raggio d'influenza, sia nel trasporto all'interno del sistema acquifero. Nel caso in cui si voglia trattare direttamente la sorgente di contaminazione è auspicabile, infatti, che la sospensione di ferro abbia una scarsa mobilità all'interno del mezzo poroso, rimanendo confinata nelle vicinanze del punto d'iniezione. Viceversa, se l'iniezione viene effettuata a monte della sorgente inquinante, è opportuno che la sospensione sia caratterizzata di una discreta mobilità in modo che possa raggiungere il contaminante, lo possa degradare esaurendo la propria reattività, per poi migrare verso valle.

Ringraziamenti

Il presente studio fa parte del progetto CIPE C30 "Ferro nanoscopico per la bonifica di acquiferi contaminati", finanziato dalla Regione Piemonte. Gli autori intendono sinceramente ringraziare il Prof. Carlo Clerici del DITAG, Politecnico di Torino, per l'esecuzione delle analisi tramite microscopia ottica ed il Prof Carlo Torre del DAFML, Università di Torino, per le micrografie V.P.-S.E.M.

Bibliografia

- GARDINI D., GALASSI C., (2006) – Reologia Delle Sospensioni, In *Reologia, Colloidi E Sospensioni Ceramiche*, Cap V, . 135-154, Istec, Roma.
- KOOPAL L., EVERETT D., (1971) – Manual Of Symbols And Terminology For Physicochemical Quantities And Units, In *Appendix li Definitions, Terminology And Symbols In Colloid And Surface Chemistry*, Iupac Council At Washington Dc, Usa, Part. I, 1-4.
- NURMI J. T., TRATNYEK P., SARATHY V., BAER D., AMONETTE. J., PECHER K., WANG C., LINEHAN J., MATSON D., PENN R., DRIESSEN M., (2005) – Characterization And Properties Of Metallic Iron Nanoparticles: Spectroscopy, Electrochemistry, And Kinetics, *Environmental Science And Technology*, 39 (5), 1221-1230.
- QUINN J., GEIGER L., O'HARA S., KRUG T., (2005) – Field Demonstration Of Dnapi Dehalogenation Using Emulsified Zero-Valent Iron, *Environmental Science And Technology*, 39 (5), 1309-1318.
- RASBAND W., (2004) – Imagej, Image Processing And Analysis In Java, 1-46. [Http://Rsb.Info.Nih.Gov/Ij/Index.Html](http://Rsb.Info.Nih.Gov/Ij/Index.Html).
- SETHI R., FREYRIA F., COMBA S., DI MOLFETTA A., (2007) – Ferro Nanoscopico Per La Bonifica Di Acquiferi Contaminati, *Geam Geoingegneria Ambientale E Mineraria*, In Stampa.
- SUN Y., LI, X; CAO J., ZHANG W., WANG C., (2006) – Characterization Of Zero-Valent Iron Nanoparticles, *Advances In Colloid And Interface Science*, 120 (1-3), 47-56.
- ZHANG W., WANG C., (1997) – Synthesizing Nanoscale Iron Particles For Rapid And Complete Dechlorination Of Tce And Pcb, *Environmental Science And Technology*, 31 (7), 2154-2156.
- ZHANG W., ELLIOTT D., (2001) – Field Assessment Of Nanoscale Bimetallic Particles For Groundwater Treatment, *Environmental Science And Technology*, 35 (24), 4922-4926.
- ZHANG W., (2003) – Nanoscale Iron Particles For Environmental Remediation: An Overview, *Journal Of Nanoparticle Research* 5, 323-332.
- ZHANG W., ELLIOTT D., DURANT N., (2006) – In Situ Remediation Using Nanoscale Zerovalent Iron: Fundamentals And Field Applications, *Remediation Of Chlorinated And Recalcitrant Compounds Conference*, 21 May 2006, Monterey, California, Usa.