



Nicoletta Ditaranto¹, Nicola Cioffi¹,
Luigia Sabbatini¹, Gerardo Palazzo¹,
Francesco Lopez²

¹Dipartimento di Chimica
Università di Bari "Aldo Moro"

²Consorzio Interuniversitario per lo Sviluppo
dei Sistemi a Grande Interfase (CSGI), DISTAAM
Università del Molise
ditaranto@chimica.uniba.it

CARATTERIZZAZIONE XPS DI COMPOSITI MICRO-STRUTTURATI PER LA RIMOZIONE DI Cr(VI) DA COMPARTI AMBIENTALI INQUINATI

La spettroscopia fotoelettronica a raggi X è stata impiegata per la caratterizzazione di materiali compositi innovativi in grado di rimuovere cromo esavalente da soluzioni acquose. L'analisi di superficie, condotta a tempi differenti, ha evidenziato la variazione della speciazione chimica del cromo.

Il monitoraggio e la detossificazione dei metalli pesanti presenti nell'ambiente costituiscono argomenti di estremo interesse, a causa degli elevati valori di tossicità [1]. Inoltre molti di questi non si degradano spontaneamente in prodotti innocui, quindi risulta critico tenere sotto controllo l'occorrenza di fenomeni di bio-accumulo al fine di ridurre la loro concentrazione a livelli accettabili. Fra i metalli pesanti il cromo rappresenta sicuramente un elemento da monitorare in fase di controllo della contaminazione dei comparti ambientali. Se da un lato il cromo è un metallo che naturalmente è presente nel suolo e nelle falde acquifere, dall'altro la sua concentrazione nell'ambiente supera i livelli di sicurezza in corrispondenza di emissioni in aria e acqua da parte di impianti industriali di vario genere (industrie della concia, impianti di produzione del cemento, stabilimenti chimici) [2]. Il cromo possiede diversi stati di ossidazione, ma le problematiche di tossicità sono principalmente a carico del cromo esavalente Cr(VI), che negli esseri umani, induce mutazioni e danneggiamenti a carico del DNA [3]. Al contrario, il Cr(III) riveste un ruolo essenziale a livello del metabolismo del glucosio in molti mammiferi [4]. In considerazione di tale nocività, i metodi di detossificazione delle acque contaminate da Cr(VI) hanno sempre avuto particolare rilevanza. Fra i più tradizionali sistemi per la riduzione dell'impatto

ambientale del cromo, si annoverano l'adsorbimento e la co-precipitazione, lo scambio ionico e l'osmosi inversa; negli ultimi anni si è investito principalmente nello sviluppo di materiali per il miglioramento delle tecniche di adsorbimento. Sono stati messi a punto e testati svariati materiali: dai più comuni ed economici (segatura [5], argille [6], gusci di nocciola [7]) a quelli più sofisticati (carbonio attivato [8], zeoliti ed argille modificate [9, 10], compositi a base di chitosano [11]). Inoltre, svariate applicazioni sembrano prediligere l'utilizzo di biopolimeri, come la gelatina, altamente biocompatibili e facilmente utilizzabili sotto forma di microemulsioni in soluzioni acquose.

Il composito oggetto di questo studio fa parte di quest'ultima classe di materiali adsorbenti, essendo costituito da gelatina animale addizionata di un tensioattivo e di una componente inorganica (TEOS - tetraetil ortosilicato), atta a conferire stabilità termica e meccanica al composito [12]. Tale materiale composito (CSG - *silica gelatine composite*) è stato pienamente caratterizzato dal punto di vista delle prestazioni nel processo di rimozione del cromato da acque contaminate, nonché dei parametri chimico-fisici che influenzano tali prestazioni [13-15].

In questo lavoro si è invece posta l'attenzione sulla caratterizzazione tramite spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS) del materiale

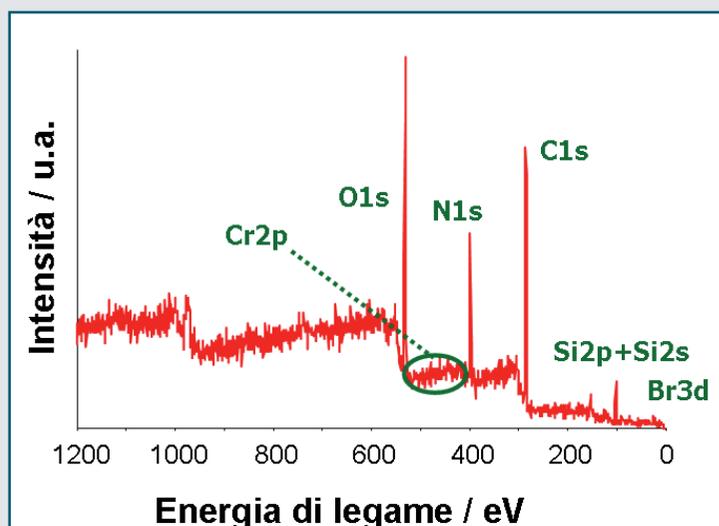


Fig. 1 - Spettro XP wide scan di un tipico campione di composito impregnato in soluzione di ioni cromato

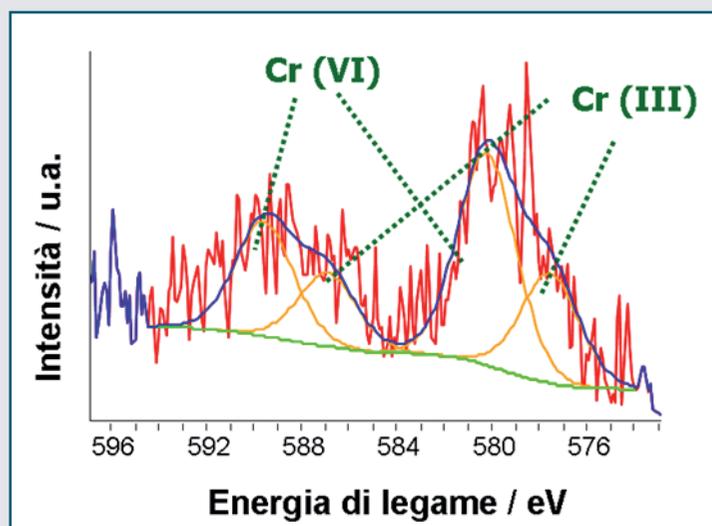


Fig. 2 - Spettro XP ad alta risoluzione della regione spettrale Cr2p relativa al composito impregnato per due giorni in soluzione di ioni cromato

composito, al fine di rivelare/quantificare le specie di cromo sulla sua superficie e, soprattutto, trarre informazioni sulla speciazione del metallo, considerata l'importanza che essa riveste nella valutazione della sua tossicità.

Le analisi XPS sono state condotte sia sul materiale composito pristino, come riferimento della chimica di superficie del sistema, che sul materiale posto a contatto con soluzioni acquose contenenti ioni cromato. In particolare il campione sottoposto ad impregnamento è stato analizzato a differenti tempi di contatto, al fine di monitorare eventuali variazioni a carico della speciazione chimica di superficie del cromo.

Le analisi sono state condotte con lo spettrometro Theta-Probe VG Scientific, provvisto di sorgente monocromatica a raggi X microspot ($AlK\alpha_1 = 1486,6$ eV e spot = 400 μm) e di un *flood gun* per la corretta compensazione della carica, operante con un flusso di elettroni a bassa energia (-1eV). Tutti gli spettri sono stati registrati utilizzando la modalità *constant analyzer energy* (CAE), con energia di passo (E0) di 150 eV per il *wide scan* e di 50 eV per le regioni ad alta risoluzione (C1s, O1s, Si2p, Cr2p, N1s, Br3d).

Studio della speciazione chimica di superficie

La conversione del cromo (VI) a cromo (III), successivamente alla sua rimozione da acque contaminate, è altamente auspicabile ed oggetto di studio da parte di molti gruppi di ricerca. Inoltre, la possibilità di effettuare tale conversione direttamente *in situ*, senza ulteriori fasi di trattamento, offrirebbe vantaggi a livello sia economico che temporale. Il composito oggetto di questo studio, se immerso in una soluzione acquosa contenente ioni cromato, tipicamente di colore giallo, tende

ad acquisire repentinamente tale colorazione. Inoltre, all'aumentare del tempo di impregnamento si assiste ad un'intensificazione del colore e ad una progressiva variazione cromatica dal giallo al verde. Questo comportamento ha indotto a pensare che, una volta adsorbito, il cromo subisca fenomeni di variazione della speciazione chimica. Le analisi XPS effettuate sui composti a differenti tempi di impregnamento hanno permesso di interpretare meglio questa evidenza qualitativa. In Fig. 1 è presentato un tipico spettro *wide scan* di un composito impregnato con una soluzione di cromato e in Tabella sono riportate le quantificazioni elementari relative al composito pristino e al composito impregnato per un tempo pari a 60 giorni. Gli elementi rilevati in superficie erano attesi in base alla composizione chimica dei materiali analizzati; inoltre, si è riscontrata una quantità apprezzabile di cromo. In particolare, la presenza del cromo è stata rilevata sia nelle analisi effettuate sulla superficie esterna del composito che su porzioni interne non direttamente esposte alla soluzione [16]. Questo risultato è consistente con la natura altamente porosa del materiale, che permette al metallo stesso di penetrare anche in profondità e non essere ritenuto solo sulla superficie esterna, come nel caso di sistemi adsorbenti a base di argille o zeoliti [14].

In Fig. 2 è riportato lo spettro XP della regione Cr2p relativa al composito posto a contatto con una soluzione di cromato per la durata di due giorni. Nel caso di questo segnale lo *splitting* spin-orbita è tale da consentire la risoluzione alla linea di base del doppietto. Soffermandoci sulla sola componente $2p_{3/2}$ (ad energia di legame più bassa), si nota come essa sia interpolabile con due picchi: uno

Tabella - Percentuali atomiche di superficie relative al composito pristino e impregnato in soluzione di cromato per 60 giorni (n=3)

	%C	%O	%Cr	%Si	%N	%Br
Composito pristino	66,5±1,3	17,1±0,9	-	4,3±0,4	11,0±0,5	1,2±0,1
Composito impregnato	69,5±5,1	16,5±4,0	0,4±0,2	2,2±1,0	11,0±0,8	0,4±0,5

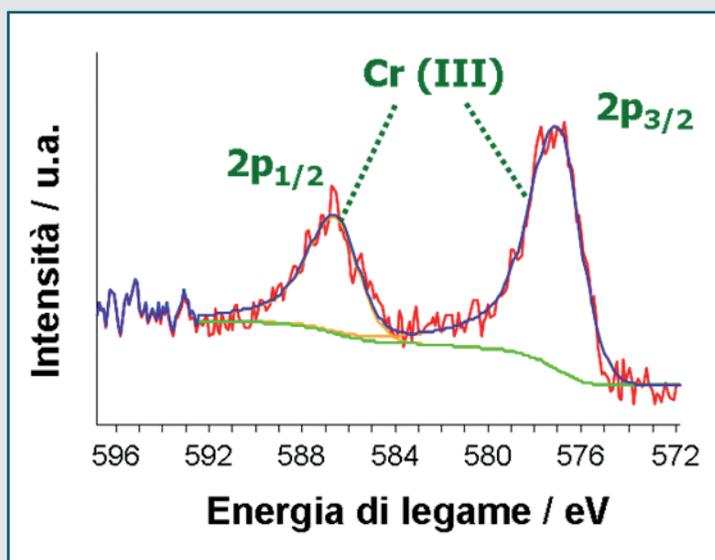


Fig. 3 - Spettro XP ad alta risoluzione della regione spettrale Cr2p relativa al composito dopo 60 giorni di impregnamento in soluzione di ioni cromato

centrato a $577,4 \pm 0,5$ eV e l'altro a $580,2 \pm 0,5$ eV. Sulla base dei suddetti valori, le due componenti sono ascrivibili rispettivamente a Cr a stato di ossidazione (III) e a Cr a stato di ossidazione (VI) [17]. In Fig. 3 è riportato invece lo spettro XP della regione Cr2p relativa al composito impregnato con una soluzione di cromato per un tempo pari a 60 giorni. In questo caso si nota come entrambi i picchi $2p_{1/2}$ e $2p_{3/2}$ siano interpolabili con una sola componente. In questo caso è presente quindi un solo stato di ossidazione, il cui valore di energia di legame ($Cr2p_{3/2} = 577,0 \pm 0,2$ eV) risulta del tutto compatibile con

specie di cromo a stato di ossidazione (III). Quindi il materiale adsorbente è in grado di effettuare la riduzione chimica del Cr (VI) e tale conversione ha inizio già dopo pochi giorni dall'adsorbimento del metallo. Un lasso temporale pari a circa un mese è invece sufficiente a convertire completamente il cromato adsorbito a specie di Cr a basso stato di ossidazione.

Analogamente a quanto avviene nel suolo, è possibile ascrivere alla parte organica del composito il processo di riduzione descritto [14]. In particolare, l'ipotesi più accreditata è quella che assegna ai residui di prolina ed idrossiprolina della gelatina il ruolo principale nella conversione $Cr(VI) \rightarrow Cr(III)$.

Conclusioni e prospettive

I fenomeni di riduzione chimica del cromo osservati in questo studio permettono di ipotizzare la possibilità di impiegare i compositi non solo per la *rimozione* fisica del metallo, ma anche per la sua *conversione* in forme chimiche di minore impatto ambientale. Al momento sono in corso ulteriori caratterizzazioni XPS dei sistemi adsorbenti, mirate ad incrementare il numero di campioni, al fine di poter affrontare gli aspetti quantitativi della cinetica di riduzione del cromo adsorbito su basi statistiche.

Ringraziamenti: Si ringraziano l'Università degli Studi di Bari "Aldo Moro" - Fondi di Ateneo per la Ricerca e il Consorzio Interuniversitario per lo sviluppo dei Sistemi a Grande Interfase (CSGI-Firenze) per il sostegno economico alla ricerca presentata.

Bibliografia

- [1] Syracuse Research corporation, prepared for US Dept. Health and Human services, public health services, Agency for Toxic substances and Disease Registry, under Contract No. 205-88-0608, 1993.
- [2] M.M. Lawrence, *Environ. Sci. Technol.*, 1981, **15**, 1482.
- [3] J.O. Nriagu, E. Nieboer, Chromium in the Natural and Human Environments, Wiley, New York, 1974, 21.
- [4] M.B. McBride, Environmental Chemistry of Soils, Oxford Univ. Press, New York, 1994.
- [5] S. Begum, *Sci. Int.*, 1992, **4**, 67.
- [6] J. Hu *et al.*, *Water Sci. Technol.*, 2004, **50**, 139.
- [7] M. Kobya, *Bioresour. Technol.*, 2004, **91**, 317.
- [8] Y. Nagasaki, *Jpn. Kokai*, 1974, **74**, 47.
- [9] S.A. Boyd *et al.*, *Nature*, 1988, **345**, 333.
- [10] E.L. Tavani, C. Volzone, *J. Soc. Leather Technol. Chem.*, 1997, **81**, 143.
- [11] V.M. Boddu *et al.*, *Environ. Sci. Technol.*, 2003, **37**, 4449.
- [12] H.J. Watzke, C. Dieschbourg, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 1994, **50**, 1.
- [13] F. Venditti *et al.*, Italian, Patent n. 7490, 2006.
- [14] F. Venditti *et al.*, *J. Colloid Int. Sci.*, 2007, **310**, 353.
- [15] F. Venditti *et al.*, *J. Hazardous Material*, 2010, **173**, 552.
- [16] Il campione è stato sezionato e sottoposto a caratterizzazione XPS anche nelle porzioni interne.
- [17] V. Murphy *et al.*, *Chemical Engineering Journal*, 2009, **148**, 425.

ABSTRACT

XPS Characterization of Microstructured Composites for Cr (VI) Removal from Polluted Environment

X-ray Photoelectron Spectroscopy has been used to characterize novel composite materials able to remove hexavalent chromium from aqueous solutions. Surface analyses performed at different times revealed chromium chemical speciation changes as a function of the pollutant-material interaction time.