

Attualità

NANOTECNOLOGIE PER L'AMBIENTE

Carlo Bianco, Tiziana Tosco, Rajandrea Sethi

Groundwater Engineering Group, Dipartimento di Ingegneria dell'Ambiente, del Territorio e delle Infrastrutture

Politecnico di Torino

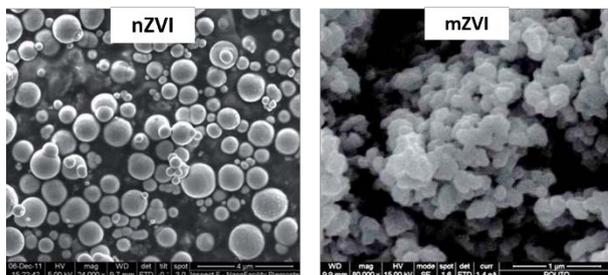
tiziana.tosco@polito.it

Il Groundwater Engineering Group (GW) del Politecnico di Torino è un team di esperti che conduce ricerche innovative nel campo delle nanotecnologie ambientali e della gestione sostenibile dei sistemi acquiferi. Il GW mira a sviluppare soluzioni tecnologiche e modellistiche avanzate per la bonifica delle falde contaminate e per la riduzione degli impatti ambientali dell'attività antropica.

Environmental Nanotechnologies

The Groundwater Engineering Group (GW) of Politecnico di Torino is a team of experts that conducts innovative research in the field of environmental nanotechnologies and sustainable aquifer management. GW aims at developing advanced technological and modeling solutions for the remediation of contaminated aquifers and for the reduction of the anthropogenic environmental impacts.

Introduzione



I nanomateriali ingegnerizzati, grazie alle loro dimensioni estremamente ridotte, presentano spesso delle proprietà peculiari che li rendono una valida alternativa a materiali e soluzioni tecnologiche più convenzionali. Il rapido sviluppo delle nanotecnologie ha dunque offerto negli ultimi anni un'ampia gamma

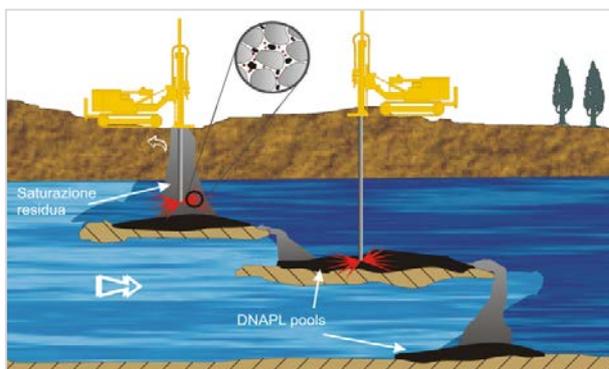
di opportunità, prima inaccessibili, in diversi campi scientifici e tecnici, dall'elettronica alla medicina, dall'energia all'ambiente. Nel settore delle bonifiche di siti contaminati i nanomateriali sono oggi studiati per la degradazione o immobilizzazione degli inquinanti direttamente nel sottosuolo (bonifica in situ): particelle reattive di dimensione nanometrica o micrometrica possono essere iniettate direttamente in falda nell'area da trattare e consentono una rapida rimozione di contaminanti organici e inorganici. Un più recente campo di applicazione dei nanomateriali è il settore agricolo, dove l'impiego di formulazioni nanostrutturate è stato proposto per ottimizzare l'applicazione di pesticidi e fertilizzanti, massimizzandone l'efficacia e riducendone al contempo la dispersione in ambiente, e, in particolare nelle falde, e la conseguente impronta ecologica.

Il Groundwater Engineering Group (GW) del Politecnico di Torino (www.polito.it/groundwater) possiede una consolidata esperienza nel campo dell'ingegneria degli acquiferi, con particolare riferimento alla caratterizzazione dei sistemi acquiferi, allo sfruttamento delle risorse geotermiche per la produzione di energia rinnovabile e allo studio di tecnologie innovative per

la bonifica di siti contaminati. Da oltre 10 anni il gruppo si occupa, inoltre, di nanotecnologie ambientali, e, in particolare, di caratterizzazione e modellazione del trasporto di micro- e nanomateriali in sistemi acquiferi. Il Laboratorio di Nanotecnologie Ambientali è equipaggiato con attrezzature per l'analisi della stabilità colloidale e include setup sperimentali specifici per la caratterizzazione della mobilità di microinquinanti (nanopollutants, NP) in falda al variare dei principali parametri geochimici dell'acqua (es. forza ionica). Il GW ha inoltre sviluppato modelli numerici avanzati che possono essere impiegati per simulare il trasporto di NP in falda o più in generale per prevedere il comportamento dei nanomateriali all'interno di letti e sistemi filtranti.

Nanoremediation di acquiferi contaminati

Nell'ambito della bonifica degli acquiferi contaminati, la *nanoremediation* si sta affermando come un approccio efficace e competitivo per la generazione di zone reattive [1]. Questa



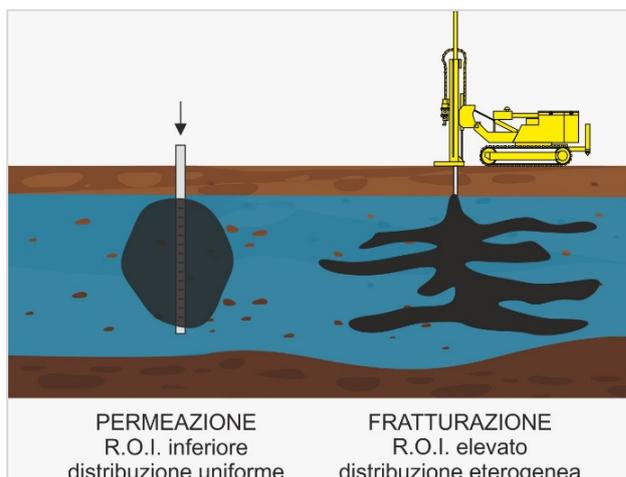
tecnica consiste nell'iniezione nel sottosuolo di sospensioni acquose di micro- e nanoparticelle reattive al fine di indurre la degradazione, la trasformazione e/o l'immobilizzazione in situ (cioè direttamente nel sottosuolo, senza necessità di scavi e asportazioni di materiale) degli inquinanti. Le ridotte dimensioni conferiscono alle particelle un'elevata superficie specifica, che le rende estremamente reattive nei

confronti di un'ampia varietà di contaminanti organici e inorganici. Ad oggi i nanomateriali di maggior interesse sono quelli a base di ferro: le particelle di ferro zerovalente [2, 3] microscopico (MZVI) o nanoscopico (NZVI) sono note per la loro efficacia nella dealogenazione riduttiva di numerosi inquinanti organici (principalmente composti organo alogenati, ma anche pesticidi) e nell'immobilizzazione dei metalli pesanti; gli ossidi di ferro [4] sono invece impiegati per la rimozione di metalli pesanti o quali accettori elettronici durante i processi di biodegradazione di composti organici (ad esempio i BTEX).

L'elevata reattività delle particelle ferrose non è tuttavia sufficiente da sola a garantirne un'efficace applicazione in campo. Infatti la stabilità colloidale dei nanoreagenti e la loro mobilità nel sottosuolo, sia durante l'iniezione sia nelle fasi immediatamente successive, costituiscono due aspetti critici per il successo di un intervento di *nanoremediation*. Quando vengono disperse in acqua, le particelle micrometriche sedimentano rapidamente a causa delle dimensioni e del peso specifico elevati, mentre i materiali nanometrici tendono ad aggregare, e di conseguenza a sedimentare, a causa di una forte attrazione di tipo magnetico tra le particelle. Entrambi questi fenomeni rendono difficile il dosaggio dei reagenti nel sottosuolo.

Il Groundwater Engineering Group del Politecnico di Torino, grazie all'esperienza maturata nell'ambito di tre progetti europei e diversi progetti di ricerca industriali, ha sviluppato approcci innovativi per la stabilizzazione delle sospensioni di ferro mediante l'utilizzo di polimeri biodegradabili ecocompatibili. Questi biopolimeri non solo modificano le proprietà superficiali delle particelle, limitandone conseguentemente l'aggregazione, ma conferiscono al fluido anche proprietà reologiche non-Newtoniane di tipo shear thinning che garantiscono contemporaneamente stabilità alle sospensioni e facilità di iniezione nel sottosuolo.

La distribuzione dei reagenti in acquifero può essere ottenuta tramite tecniche di iniezione per permeazione all'interno di pozzi o piezometri appositamente progettati o, in alternativa, per fratturazione mediante iniezione in pozzi o più frequentemente con sistemi a infissione diretta



(direct push). L'iniezione per permeazione, ottenuta utilizzando basse portate e pressioni, non altera la struttura del sottosuolo (il reagente che viene iniettato spiazza l'acqua di falda all'interno dei pori); essa quindi consente di ottenere una distribuzione omogenea del reagente nell'intorno del punto di immissione, ma i raggi di influenza risultano tipicamente limitati. L'iniezione per fratturazione, ottenuta ad alte portate e/o pressioni, crea invece vie preferenziali per la migrazione dei reagenti, consentendo di

raggiungere distanze maggiori dal punto di iniezione, ma dando origine ad una distribuzione finale del reagente fortemente disomogenea. La scelta del metodo di iniezione più adeguato è determinata da fattori caso-specifici, tra i quali la distribuzione granulometrica del mezzo poroso, la viscosità del fluido iniettato e la taglia dimensionale delle particelle utilizzate [5].

Il successo della *nanoremediation* dipende da una progettazione efficace e dettagliata dell'intervento, mirata all'ottimizzazione dei parametri operativi coinvolti. A questo scopo, il Groundwater Engineering Group ha sviluppato un pacchetto modellistico, costituito dai software MNMs ed MNM3D [6] (www.polito.it/groundwater/software), che consente di simulare l'iniezione e il trasporto di particelle in geometria 3D ed in condizioni idro-chimiche complesse. Questi software, attraverso un approccio integrato sperimentale-modellistico, possono essere impiegati per supportare la progettazione di interventi di *nanoremediation* dalla scala di laboratorio alla scala di campo e per ottenere stime quantitative affidabili di importanti parametri operativi, quali il raggio di influenza dell'iniezione, la distribuzione delle particelle nell'intorno del pozzo, la portata e le concentrazioni dei reagenti da applicare [5, 7]. Il GW ha infine recentemente sviluppato e brevettato gli approcci *NanoTune* e *AquiRem*, due metodi innovativi volti a migliorare e ottimizzare il processo di *nanoremediation*.

NanoTune consente di ottenere, in modo controllato, la formazione di una zona reattiva all'interno di una porzione prescelta e limitata del mezzo poroso [4]. Questo approccio sfrutta l'iniezione sequenziale e modulata di una sospensione stabile di nanoparticelle e di un agente ritardante che, dopo una prima fase di migrazione ottimale dei nanomateriali in falda, induce una successiva deposizione controllata degli stessi nella zona desiderata. Il metodo permette quindi di ottenere una distribuzione modulata delle nanoparticelle che vengono così concentrate in prossimità della zona contaminata, portando ad una riduzione dei costi di bonifica ed un aumento dell'efficacia dell'intervento.

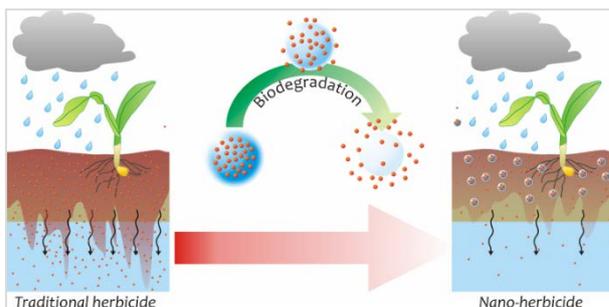
Il metodo *AquiRem* prevede, invece, l'iniezione nel sottosuolo di una formulazione di reagenti ecocompatibili appositamente studiata dai ricercatori del Politecnico per consentire la formazione delle particelle reattive direttamente all'interno del sistema acquifero. Questo consente di superare in modo definitivo le limitazioni legate alla scarsa stabilità colloidale e mobilità in falda delle nanoparticelle, che con questo approccio non vengono più iniettate nel sottosuolo, ma prodotte all'interno della matrice porosa a partire dall'immissione di reagenti in fase liquida.

Il recente sviluppo di soluzioni tecniche innovative e strumenti modellistici avanzati ha permesso di ottimizzare il processo di progettazione e applicazione della *nanoremediation*, portando ad un graduale incremento del numero di applicazioni di questa tecnica: ad oggi a livello mondiale si contano oltre un centinaio di interventi di *nanoremediation* basati sull'impiego di particelle micrometriche o nanometriche a base di ferro.

Nanotecnologie per erbicidi green

L'ampio uso di pesticidi è una pratica comune e spesso inevitabile in agricoltura, ma presenta numerosi inconvenienti legati alla loro tossicità e alla mobilità nell'ambiente, che possono variare notevolmente tra i differenti prodotti. Diversi composti ampiamente utilizzati sono molto efficaci nel controllo degli organismi nocivi, ma sono tossici per l'uomo e gli animali, scarsamente degradabili e tendono ad accumularsi nel suolo, nel sottosuolo e nell'acqua. Altri composti sono meno tossici e persistenti, ma il loro utilizzo è limitato, poiché troppo volatili o solubili, e, di conseguenza, una grande quantità di prodotto applicato in campo si perde nell'ambiente. Gli erbicidi sono particolarmente rilevanti in questo senso, essendo i pesticidi più utilizzati e di conseguenza quelli più frequentemente rilevati nelle acque.

Un'agricoltura meno dipendente dai fitofarmaci è uno dei principali obiettivi del Green Deal Europeo, approvato a inizio 2020, che guiderà le politiche economiche ed ambientali dell'Unione nel prossimo decennio. In particolare, la Strategia "Dal produttore al consumatore" (maggio 2020) prevede la messa in opera di azioni legislative ed economiche volte a ridurre del 50% l'uso di pesticidi chimici, e, in particolare, l'uso dei pesticidi più pericolosi, entro il 2030. In quest'ottica, il GW ha sviluppato un nuovo approccio basato sull'utilizzo di nanoparticelle di origine naturale in grado di proteggere gli erbicidi solubili, indirizzarli alle erbe infestanti e limitare la diffusione incontrollata in ambiente.



La nano-formulazione è costituita da nanoparticelle ingegnerizzate, composte da materiali biocompatibili e biodegradabili, utilizzate come veicolo per l'erbicida (il cosiddetto ingrediente attivo). Una volta applicate in campo, le particelle rilasciano l'erbicida dove necessario, limitando le perdite nel sottosuolo dovute a precipitazioni o all'irrigazione. Pertanto la quantità di

ingrediente attivo richiesta per un efficace trattamento in campo può essere significativamente ridotta rispetto alle formulazioni tradizionali. L'approccio seguito per gli erbicidi è, inoltre, potenzialmente applicabile ad altri prodotti agrochimici (insetticidi, fertilizzanti ecc.), aprendo così prospettive per una famiglia di prodotti nano-formulati con un impatto ambientale ridotto.

Ringraziamenti

I lavori menzionati sono stati cofinanziati da Compagnia di San Paolo e dall'Unione Europea nell'ambito del programma quadro FP7 e H2020.

BIBLIOGRAFIA

- ¹R. Sethi, A. Di Molfetta, *Groundwater Engineering: A Technical Approach to Hydrogeology, Contaminant Transport and Groundwater Remediation*, Springer International Publishing, 2019.
- ²F. Mondino *et al.*, *Water (Switzerland)*, 2020, **12**(3), 1.
- ³T. Tosco *et al.*, *Journal of Cleaner Production*, 2014, **77**, 10.
- ⁴C. Bianco *et al.*, *Scientific Reports*, 2017, **7**(1), art. no. 12922.
- ⁵T. Tosco, C. Bianco, R. Sethi, *An Integrated Experimental and Modeling Approach to Assess the Mobility of Iron-based Nanoparticles in Groundwater Systems*, in *Iron nanomaterials for water and soil treatment*, New York, 2018, 89-118.
- ⁶C. Bianco, T. Tosco, R. Sethi, *Journal of Contaminant Hydrology*, 2016, **193**, 10.
- ⁷M. Velimirovic *et al.*, *Water (Switzerland)*, 2020, **12**(4), 1207.