



# IDROSSIAPATITE: APPLICAZIONI AMBIENTALI

*L'idrossiapatite è un biomateriale di fosfato di calcio molto promettente per il trattamento dell'inquinamento dell'aria, dell'acqua e del suolo. In quest'articolo ne vengono descritte la particolare struttura e le proprietà come l'anfotericità, la capacità di adsorbimento e di scambio ionico che determinano il suo successo come materiale di risanamento ambientale e come catalizzatore per reazioni di tutela della qualità dell'aria e di interesse industriale.*

## Introduzione

I fosfati di calcio formano una classe privilegiata di biomateriali per le loro buone biocompatibilità, biodegradabilità e possibile bioreattività. A seconda del rapporto Ca/P, è possibile definire diverse famiglie di ortofosfati di calcio come pirofosfato (Ca/P=1), fosfato di ottacalcio (Ca/P=1,33), fosfato tricalcico (Ca/P=1,5), idrossiapatite (Ca/P=1,67) e fosfato di tetracalcio (Ca/P=2).

Da un punto di vista mineralogico alcuni fosfati di calcio sono parte delle apatiti di formula generale  $Me_{10}(XO_4)_6Y_2$  e cristallizzano nel sistema esagonale (gruppo spaziale:  $P6_3/m$ ). Nella struttura (Me) rappresenta un generico catione bivalente ( $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ) che può essere sostituito con cationi monovalenti ( $Na^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ,  $K^+$ ), cationi trivalenti ( $Re^{3+}$  e terre rare,  $Al^{3+}$ ,  $An^{3+}$  e attinidi) e cationi tetravalenti ( $U^{4+}$ ,  $Pu^{4+}$ ,  $Th^{4+}$ ); ( $XO_4$ ) è un anione tetraedrico spesso trivalente come  $PO_4^{3-}$ ,  $AsO_4^{3-}$ ,  $VO_4^{3-}$  che può essere sostituito da un gruppo tetravalente ( $SiO_4^{4-}$ ,  $GeO_4^{4-}$ ) o anche bivalente ( $SO_4^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $HPO_4^{2-}$ ); Y è un sito occupato da un anione spesso monovalente ( $F^-$ ,  $OH^-$ ,  $Cl^-$ ) e talvolta bivalente ( $O^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ); sul sito Y si possono trovare spesso anche vacanze.

Le apatiti naturali più comuni sono proprio i fosfati di calcio stechiometrici di formula generale:  $Ca_{10}(PO_4)_6Y_2$  in cui Y può corrispondere a gruppi  $OH^-$ ,  $F^-$ ,  $Cl^-$ , dove la fluoroapatite ( $Y=F^-$ ) è termodinamicamente l'apatite più stabile.

L'idrossiapatite di calcio (HAP), la cui formula generale è  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ , costituisce il componente minerale principale di ossa, denti, unghie e di tutte le parti "dure" dei mammiferi ed è responsabile della loro durezza e resistenza (forza). Questo bio-materiale è di grande interesse in molti campi applicativi, specialmente nel settore biomedicale, grazie alla sua struttura e alle proprietà chimico-fisiche che ne conseguono. Per citarne solo alcune, HAP è considerata un ottimo materiale per riparare denti e ossa [1] o come materiale di riempimento biocompatibile per eseguire bio-impianti [2]. Inoltre, HAP trova vasta applicazione nell'industria farmaceutica dove è impiegata per veicolare e rilasciare farmaci. HAP è anche usata nell'industria chimica dove colonne cromatografiche a base di idrossiapatite costituiscono una soluzione molto efficiente per la separazione di proteine da acidi nucleici. Per quanto concerne le applicazioni della chimica industriale per la produzione di *chemicals* e della chimica ambientale per il controllo dell'inquinamento, HAP non ha ricevuto ancora l'attenzione che meriterebbe. Un'interessante rassegna è stata recentemente pubblicata sulla sintesi, struttura e applicazione dei fosfati di calcio in catalisi eterogenea [3] e una rassegna ancora più recente [4] illustra gli usi non-biomedicali di HAP con accento sui processi ambientali. Attualmente molti sforzi si stanno direzionando verso i processi



industriali di tutela ambientale, con un'attenzione rivolta allo sviluppo di strategie innovative e migliorative per l'eliminazione degli inquinanti dell'aria, del suolo e dell'acqua. In questo contesto, l'uso di HAP, ottenuta per sintesi o da fonti naturali, potrebbe diventare di grande interesse per la rimozione di vari contaminanti presenti in matrici ambientali. In questa rassegna viene presentato dapprima un approfondimento sulla struttura e sulle proprietà dell'idrossiapatite per poter comprendere la potenzialità e il contributo che questo materiale potrebbe dare nella gestione ambientale. Successivamente, vengono presentati gli usi dell'idrossiapatite come adsorbente per trattamenti delle acque reflue e suoli inquinati, utili per i processi di bonifica ambientale. Infine, viene illustrata una panoramica sull'uso dell'idrossiapatite come catalizzatore e/o materiale di supporto per varie reazioni ambientali per il contenimento degli inquinanti dell'aria ( $\text{NO}_x$ ,  $\text{NH}_3$ , COV, ecc.).

## Il materiale idrossiapatitico

### Struttura

HAP cristallizza con un sistema esagonale (gruppo spaziale  $P6_3/m$ ) con parametri reticolari approssimativamente pari a:  $a=b=9,37 \text{ \AA}$  e  $c=6,88 \text{ \AA}$ . È interessante notare che nella cella elementare gli ioni calcio occupano due siti cristallograficamente differenti, pertanto la formula generale dell'HAP può essere scritta come  $\text{Ca}(1)_4\text{Ca}(2)_6(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . Dettagli sulla struttura cristallografica dell'idrossiapatite sono riportati in Fig. 1.

Una delle proprietà che rende interessante la struttura dell'idrossiapatite è la possibilità di variare la sua composizione, senza alterarne le proprietà strutturali. Esistono, infatti, HAP stechiometriche, che hanno formula chimica  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , in cui il rapporto Ca/P è di 1,67 e tutta una serie di HAP non-stechiometriche. Le HAP calcio-deficienti hanno formula  $\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{4/6-x}(\text{OH})_{2-2x}$  (con  $0 < x < 1$ ),

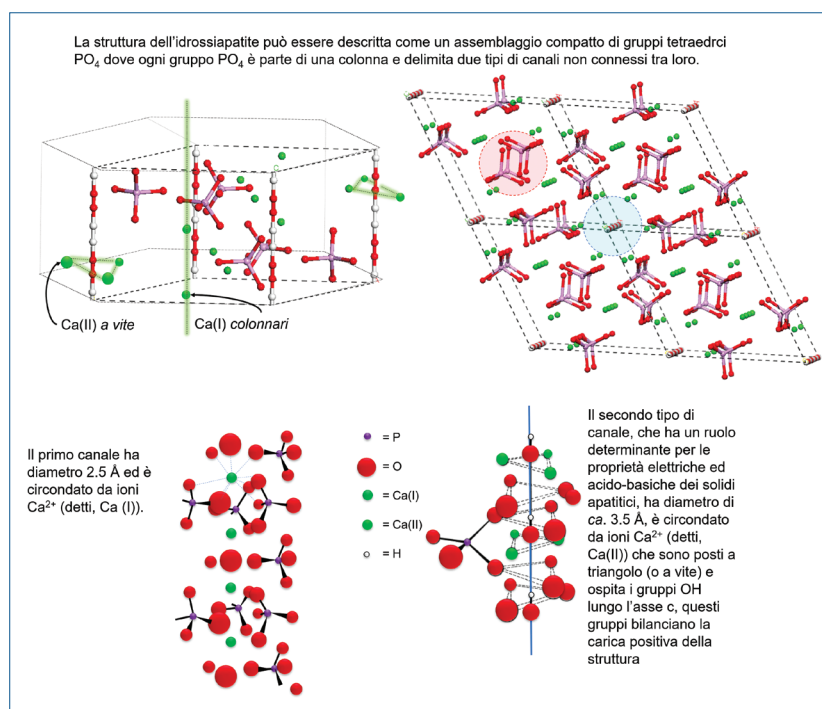


Fig. 1 - Struttura dell'idrossiapatite

e un rapporto  $\text{Ca}/\text{P} < 1,67$ , mentre le HAP con un rapporto  $\text{Ca}/\text{P} > 1,67$  sono solidi più o meno altamente carbonatati con formula  $\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_{2-2x}$ , o  $\text{Ca}_{10-y}\text{Na}_y[(\text{PO}_4)_{6-y}(\text{CO}_3)_y][(\text{OH})_{2-2x}(\text{CO}_3)_x]$  quando contengono sodio.

Altrettanto interessante è la proprietà di scambio ionico tipica delle apatiti, in cui lo ione  $\text{Ca}^{2+}$ , associato al centro Me, che ospita un catione bivalente, può essere scambiato con altri ioni metallici permettendo la facile introduzione nella struttura di cationi di interesse catalitico [5] e dando luogo a solidi con caratteristiche acide (ad esempio  $\text{Cu}^{2+}$  o  $\text{Fe}^{3+}$ , tipici acidi di Lewis) e/o redox (ad esempio ioni di transizione,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , ecc.).

### Sintesi

Diverse strategie sintetiche possono essere realizzate per l'ottenimento del materiale idrossiapatitico: metodi a secco, che prevedono il trattamento termico di opportuni precursori finemente macinati o metodi umidi, come la co-precipitazione, metodi sol-gel, idrolitici/idrotermali, processi di emulsione, come puri metodi alternativi che fanno uso di intensificatori di attività (microonde, onde sonore) [3].

Le fonti naturali sono un'interessante alternativa alla via sintetica (Fig. 2); infatti la biodisponibilità è il punto di forza dei materiali apatitici.

Tuttavia, è importante menzionare che l'idrossiapatite derivata da fonti naturali differisce dall'HAP sintetica in termini di minore purezza (presenza di piccole quantità di composti inorganici, p.es.,  $\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{NaCaPO}_4$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{CaO}$  e  $\text{MgO}$ ), maggiore grado di sostituzione (presenza di  $\text{F}^-$  o  $\text{Cl}^-$  al posto dello ione  $\text{OH}^-$  e alcuni ioni metallici,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , al posto di  $\text{Ca}^{2+}$ ) e minore valore specifico dell'area superficiale ( $5\text{-}10\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  per fosfati naturali mentre le HAP sintetiche possono raggiungere  $100\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  e più) e di conseguenza capacità di adsorbimento più scarse.

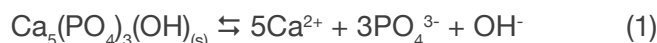
Va tuttavia sottolineato che la formazione di HAP dai rifiuti non offre solo vantaggi economici poiché si basa sull'uso di materiali economici, naturali e indesiderabili, ma contribuisce anche a dar luogo ad uno sviluppo sostenibile inserendosi nel processo di gestione dei rifiuti [6]. Tutti questi aspetti permettono di considerare l'idrossiapatite come un buon materiale ecologico.

## Proprietà

L'idrossiapatite si configura come un materiale ecologico particolarmente attraente da un punto di vista ambientale anche per altre ragioni, tra cui la non tossicità e la biocompatibilità. Quest'ultima, combinata con le altre sue proprietà chimiche

e chimico-fisiche, ha portato all'utilizzo di HAP in vari processi per ridurre l'inquinamento ambientale.

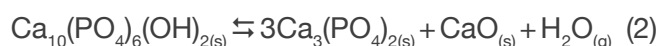
L'idrossiapatite è pressoché insolubile in acqua ( $K_{ps} = 2,34 \cdot 10^{-59}$ ), il suo equilibrio di dissociazione è rappresentato dall'equilibrio (1):



L'equilibrio di dissociazione dell'HAP è influenzato dal pH; soluzioni acquose a basso pH sottraggono ioni  $\text{OH}^-$  all'equilibrio spostandolo a destra con conseguente aumento della solubilità di HAP. Inoltre, anche gli ioni  $\text{PO}_4^{3-}$  reagiscono con  $\text{H}^+$  e spostano l'equilibrio di dissociazione a destra. Al contrario la solubilità diminuisce in soluzioni alcaline.

L'alta insolubilità di HAP in soluzioni acquose fino a pH moderatamente acido (ca.  $\text{pH} \approx 5$ ) permette di utilizzarla come materiale per il trattamento delle acque, per la bonifica di falde acquifere e suoli.

Altre caratteristiche dell'idrossiapatite sono la buona stabilità termica e chimica, proprietà importanti quando si sceglie un materiale da utilizzare nei processi di bonifica ambientale. HAP è stabile in un ampio intervallo di temperatura. Essa inizia a decomporsi in altre specie come fosfato tricalcico ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) a temperature superiori a  $800\text{ }^\circ\text{C}$ :



L'incorporazione di ioni diversi nella struttura dell'idrossiapatite può anche influenzare le proprietà del reticolo cristallino, migliorandone o diminuendone la stabilità termica e chimica. Ad esempio, l'introduzione di ioni fluoruro nel reticolo dell'apatite ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-2x}\text{F}_{2x}$ ) con quantità variabili ( $x=0, 0,2, 0,4$  e  $1,0$ ) migliora la stabilità termica e chimica quando  $x>0,4$ , ostacolando il processo di decomposizione. Altre sostituzioni possono, al contrario, ridurre la stabilità del materiale aumentandone la solu-

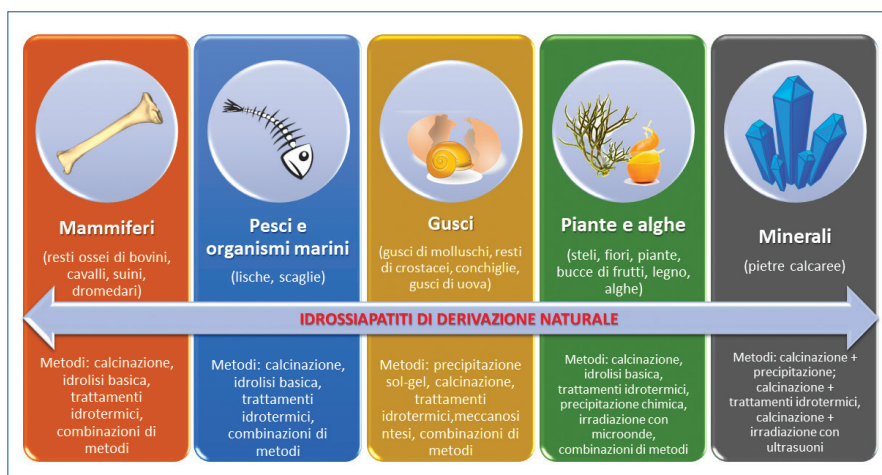


Fig. 2 - Idrossiapatite da fonti naturali e metodi per la sua estrazione (adattata da Fihri et al. [3])



bilità come sostituzioni di stronzio, magnesio, manganese e carbonato.

L'adsorbimento è una proprietà di fondamentale importanza quando si considerano le tecnologie di bonifica ambientale come pure le proprietà catalitiche delle superfici. È noto che HAP ha grande capacità di adsorbimento, proprietà che favorisce la sua applicazione anche nella tecnica cromatografica. Inoltre, HAP possiede due diversi piani cristallini, ognuno di essi è associato a un arrangiamento di atomi caratteristici. Infatti, mentre i piani *a(b)* espongono prevalentemente ioni Ca carichi positivamente, i piani *c* espongono gruppi fosfato e ossidrilici, gruppi caricati negativamente. Questa

caratteristica apre alla possibilità di eseguire adsorbimenti selettivi in funzione dell'orientamento dei piani cristallografici. È possibile migliorare le prestazioni di adsorbimento di materiali idrossiapatitici anche modificando il rapporto Ca/P. Un aumento del rapporto Ca/P porterà ad aumentare le prestazioni di adsorbimento nei confronti di molecole acide e a diminuire l'adsorbimento di molecole basiche [7].

#### Proprietà acido-basiche

Le proprietà di adsorbimento dei materiali idrossiapatitici sono legate anche alle proprietà superficiali acido-basiche. L'idrossiapatite ha la peculiarità piuttosto rara di contenere nella stessa unità cristallina sia siti acidi che basici, essa ha, cioè, proprietà anfotere. L'anfoterismo di HAP è strettamente correlato al rapporto Ca/P, per cui il rapporto tra siti acidi e basici può essere modificato con sintesi mirate all'ottenimento di HAP con diversi rapporti Ca/P [8, 9]. Quanto più alto è il rapporto Ca/P di HAP tanto più bassa è la densità dei siti acidi e tanto più alta la densità dei siti basici. Ad esempio, quando il rapporto Ca/P è di 1,50, HAP si comporta come un materiale acido, mentre quando il rapporto Ca/P è pari a 1,67, HAP mostra proprietà basiche e per rapporti Ca/P compresi tra 1,50 e 1,67, HAP sviluppa proprietà anfotere. Quindi le cosiddette HAP

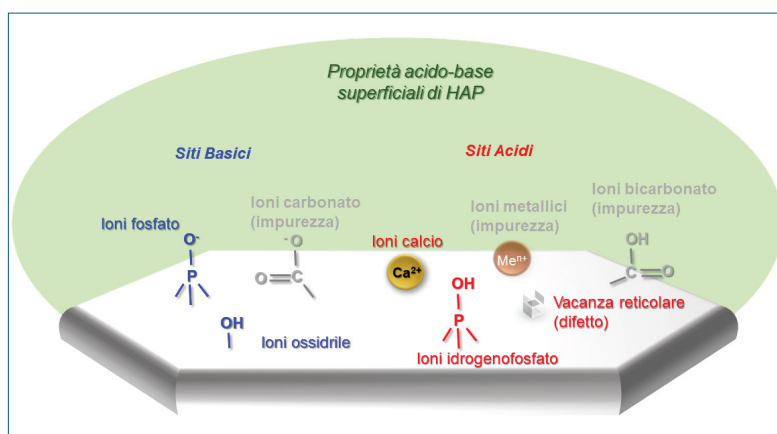


Fig. 3 - Rappresentazione schematica della superficie multifunzionale dell'idrossiapatite con evidenza delle funzionalità acide e basiche [8] (in colore rosso sono indicate le principali specie acide e in colore blu le principali specie basiche, altre specie in colore grigio)

calcio-deficienti possono essere considerate dei solidi acidi mentre quelle tanto più vicine al rapporto Ca/P stechiometrico sono piuttosto basiche. Per interpretare meglio la correlazione tra il rapporto Ca/P e le proprietà acido-basiche, è importante considerare la natura dei cosiddetti "portatori" di acidità (Fig. 3). L'acidità di HAP deriva da tipi distinti di siti acidi: siti acidi di Brønsted e siti acidi di Lewis [8]. I primi sono principalmente associati alle specie  $\text{HPO}_4^{2-}$  mentre  $\text{Ca}^{2+}$  e le vacanze di OH sono associate ai siti di Lewis. Questo spiega il motivo per il quale i campioni HAP-calcio deficienti hanno un numero più elevato di siti acidi di Brønsted rispetto ai campioni più stechiometrici.

A questo proposito è interessante notare che non solo le titolazioni acido-basiche gas-solido eseguite con sonde molecolari (p.es.,  $\text{NH}_3$  o  $\text{CO}_2$ ) in programmata di temperatura con  $\text{NH}_3$  (TPD- $\text{NH}_3$ ) e con  $\text{CO}_2$  (TPD- $\text{CO}_2$ ) [8], danno risultati significativi per comprendere le caratteristiche *intrinseche* delle superfici ma anche le titolazioni eseguite in acqua sono necessarie per valutare le caratteristiche della superficie di HAP in condizioni reali. In fase liquida, le proprietà acido-basiche *effettive* sono valutabili mediante uso di sonde basiche o acide del tipo fenilettil-ammina (PEA) e acido benzoico (BA). Dai risultati ottenuti da Ferri *et al.* [10], risulta che HAP stechiometrica (Ca/P=1,67) benché sia un materiale con proprietà intrinsecamente più basiche che acide, in acqua mostra

solo acidità, probabilmente perché i siti basici di HAP sono troppo forti per mantenere una basicità in ambiente polare-protico, reagendo fortemente con l'acqua. Un altro punto degno di nota da considerare è la possibilità di regolare l'acido-basicità della superficie mediante sostituzioni cationiche e anioniche [8]. Ad esempio, l'aggiunta di ioni sodio provoca un leggero aumento della basicità dei materiali idrossiapatitici, mentre l'acidità viene in gran parte aumentata sostituendo l' $\text{OH}^-$  con anioni  $\text{CO}_3^{2-}$ .

### Proprietà di scambio ionico

Lo scambio ionico è uno dei metodi di trattamento più comuni ed efficaci che sono alla base del successo di HAP nel controllo dell'inquinamento attraverso la rimozione di impurità ioniche di specie chimiche pericolose e il recupero di metalli pesanti tossici e preziosi da un ambiente ostile (ad es., scorie nucleari).

Il reticolo delle apatiti è piuttosto flessibile. Pertanto, è molto tollerante nei confronti delle sostituzioni e consente la presenza di difetti e posizioni vacanti. La sostituzione può avvenire nei siti cationici e anionici. Per quanto riguarda il primo, gli ioni calcio possono essere sostituiti da diversi ioni metallici come metalli di transizione ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ...), metalli alcalini terrosi ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ...) e anche molti altri ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ...) [5].

Tuttavia, la determinazione del sito di occupazione rimane delicata. Infatti, come è stato spiegato sopra, ci sono due tipi di siti di  $\text{Ca}^{2+}$  non equivalenti indicati con Ca(1) e Ca(2). Discernere la posizione preferenziale dello scambio ionico, Ca-Me, richiede una migliore comprensione dei parametri che regolano l'affinità di un catione con un sito specifico. Secondo Zhu *et al.* [11], devono essere presi in considerazione raggio ionico ed elettronegatività degli ioni metallici, con i siti Ca(2) che sono occupati preferibilmente da cationi con raggio ionico maggiore o elettronegatività maggiore rispetto a  $\text{Ca}^{2+}$ . È possibile, ad esempio, giustificare l'occupazione preferenziale del sito di Ca(2) da parte di  $\text{Cd}^{2+}$  (raggio ionico simile ma maggiore elettronegatività), di  $\text{Sr}^{2+}$  (elettronegatività simile

ma raggio ionico più grande) e di  $\text{Pb}^{2+}$  (raggio ionico maggiore ed elettronegatività). Questi risultati sono stati verificati anche da altri ricercatori che hanno confermato la maggiore preferenza degli ioni più grandi verso il sito di Ca(2) e di quelli più piccoli verso il sito di Ca(1) e hanno confermato l'impatto dell'elettronegatività sulla distribuzione dei cationi tra le due posizioni.

Per quanto riguarda le sostituzioni anioniche, esse coinvolgono ioni  $\text{OH}^-$  e  $\text{PO}_4^{3-}$  [5]. Il gruppo  $\text{OH}^-$  può essere sostituito da  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$  o  $\text{CO}_3^{2-}$  e  $\text{PO}_4^{3-}$  da  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{VO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SiO}_4^{4-}$  o  $\text{CO}_3^{2-}$ . Molto interessante è il caso delle carbo-apatiti, in cui la sostituzione degli ioni carbonato può avvenire in due siti diversi:  $\text{Ca}_{10-x/2}[(\text{PO}_4)_{4-6-x}(\text{CO}_3)_x][(\text{OH})_{2-2y}(\text{CO}_3)_y]$ . La sostituzione di ioni idrossile e ioni fosfato con ioni carbonato, porta rispettivamente all'idrossiapatite carbonatata di tipo A e B.

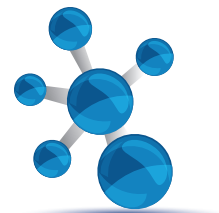
È stato anche dimostrato che il sito di localizzazione di  $\text{CO}_3^{2-}$  è fortemente dipendente dal metodo di sintesi utilizzato per preparare le carbo-apatiti. L'apatite carbonatata di tipo A può essere ottenuta sintetizzando il materiale ad alta temperatura (~900 °C) o riscaldando l'idrossiapatite in atmosfera di  $\text{CO}_2$  a temperature di 900-1000 °C per 15-144 h, o anche immergendolo HAP stechiometrico in una soluzione acquosa satura di anidride carbonica per un massimo di 2 mesi. Al contrario, l'idrossiapatite carbonatata di tipo B deriva da sintesi a basse temperature (~400 °C) con precipitazione a pH elevato.

Riassumendo, grazie alle capacità di scambio ionico di HAP si possono incorporare molte diverse specie nella struttura dell'apatite. Le varie specie aggiunte possono alterare le proprietà chimico-fisiche del materiale e le sue proprietà pur mantenendo la struttura generale.

### HAP come adsorbente per il trattamento delle acque reflue e del suolo

#### Rimozione di ioni metallici

I metalli pesanti sono riconosciuti come una grave minaccia per piante, animali e persino l'uomo a causa del loro bioaccumulo, non biodegradabilità e tossicità anche a basse concentrazioni. Pertanto, la rimozione di ioni di metalli pesanti da so-



luzioni acquose e terreni contaminati è diventata una necessità ambientale, che richiede la creazione di tecnologie di trattamento e processi di decontaminazione.

Tra le tecniche disponibili, l'adsorbimento è un metodo molto efficiente, economico e semplice da eseguire. L'idrossiapatite rappresenta una scelta perfetta per l'adsorbimento e il contenimento a lungo termine di inquinanti visto che questo materiale possiede le seguenti proprietà: atossico, economico e prontamente disponibile, elevata capacità di adsorbimento, bassa solubilità in acqua ed elevata stabilità in caso di condizioni aggressive come ambiente ossidante o riducente. HAP si è rivelato molto efficiente nell'immobilizzazione di metalli come:  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  [10, 12].

L'idrossiapatite mostra adsorbimento preferenziale di alcuni cationi rispetto ad altri. In effetti, la capacità di rimozione di  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  segue l'ordine seguente:  $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ . Sono state fornite diverse ipotesi per spiegare questa tendenza legata i) al concetto acido-base (p.es.,  $\text{Pb}^{2+}$  è considerato un acido Lewis più forte di  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  e i gruppi fosfato e idrossile nell'idrossiapatite sono basi di Lewis forti, ciò spiegherebbe la maggiore affinità di questo materiale per i cationi di piombo); ii) all'elettronegatività più elevata di  $\text{Pb}^{2+}$  rispetto a quella di  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ , fattore che faciliterebbe le reazioni di complessazione superficiale; iii) alla dimensione dei raggi ionici dei cationi, cationi più grandi di  $\text{Ca}^{2+}$  (0,099 nm) hanno maggiori probabilità di essere incorporati nella struttura di HAP rispetto ai cationi con raggi ionici simili o più piccoli di  $\text{Ca}^{2+}$  (i raggi ionici di  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  sono rispettivamente 0,118 nm, 0,097 nm e 0,072 nm, e ciò spiega la sequenza di adsorbimento preferenziale) e iv) alla formazione di fasi cristalline stabili sulla superficie dell'idrossiapatite. Campisi *et al.* [13] hanno dimostrato che dopo l'adsorbimento di  $\text{Pb}^{2+}$  sulla superficie di HAP, si ha formazione di una nuova fase molto stabile, idrossipiromorfite, che possiede la stessa simmetria dell'HAP.

Un fattore importante che può influenzare le capacità di adsorbimento di HAP è il suo grado di cristallinità. Una correlazione tra la cristallinità dell'i-

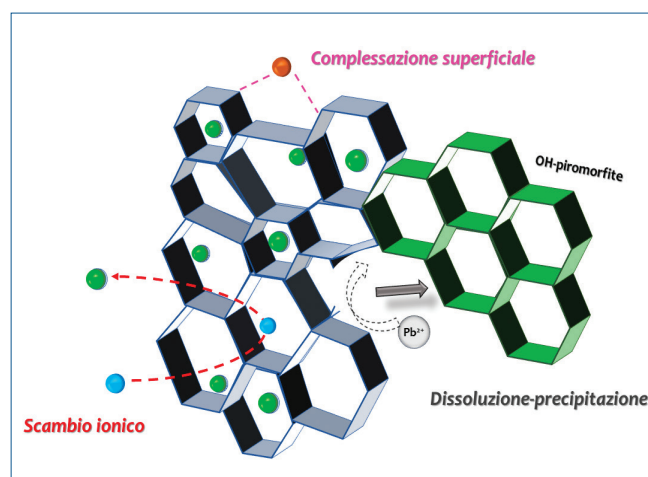


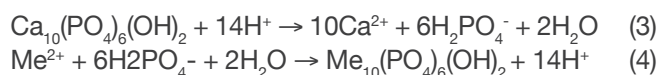
Fig. 4 - Principali meccanismi coinvolti nell'immobilizzazione di ioni metallici su HAP (gli ioni calcio sono rappresentati da sfere verdi, le sfere azzurre e marrone simboleggiano ioni metallici capaci di essere intrappolati su HAP rispettivamente per scambio ionico e complessazione superficiale)

drossiapatite e la sua capacità di adsorbimento ionico è stata trovata in uno studio condotto da Stötzel *et al.* [14]. Questi autori hanno trovato che una diminuzione della cristallinità di HAP (cristallinità pari al 95%, 65%, 22% e 0%, nel caso di campioni calcinati rispettivamente a 1000 °C, 700 °C, polveri mesocristalline e nanocristalline,) porta ad un aumento della superficie specifica, che è fattore positivo per le proprietà di adsorbimento dell'HAP. Inoltre, la polvere di idrossiapatite nanocristallina supera il carbone attivo nella rimozione di  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  di quasi un ordine di grandezza. Tutte queste considerazioni dimostrano l'attrattiva del materiale apatitico come immobilizzatore di specie metalliche pesanti.

Si possono riconoscere principalmente due diversi meccanismi di adsorbimento degli ioni metallici sul reticolo dell'idrossiapatite: *dissoluzione-precipitazione* e *scambio ionico*; sapendo che ce ne sono anche altri meno definiti: complessazione superficiale, diffusione solida, ecc. (Fig. 4)

Il meccanismo di dissoluzione-precipitazione prevede come punto di partenza la dissoluzione dell'idrossiapatite, per esempio a causa di soluzione acida in cui HAP si viene a trovare, fornendo agli ioni fosfato la possibilità di precipitare con altri cationi metallici circostanti ( $\text{Me}^{n+}$ ). Può venire così a crearsi una nuova fase di fosfato metallico con

struttura apatitica. Questo processo può essere rappresentato dalle seguenti due equazioni:



È stato dimostrato in diversi studi che il processo di rimozione degli ioni  $\text{Pb}^{2+}$  si verifica principalmente attraverso la dissoluzione dell'idrossiapatite e la formazione di un materiale piombo-fosfato. Il lavoro di Ma *et al.* [15] mostra che l'idrossiapatite è in grado di immobilizzare i cationi  $\text{Pb}^{2+}$  anche in presenza di altri anioni  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{CO}_3^{2-}$  (con formazione di idrossipiromorfite  $[\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}]$  in presenza di  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{CO}_3^{2-}$ , e cloropiromorfite  $[\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}]$  e fluoropiromorfite  $[\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}]$  in presenza di  $\text{Cl}^-$  e  $\text{F}^-$ ), stabilendo quindi il suo grande potenziale per essere utilizzato nella rimozione di  $\text{Pb}^{2+}$  da rifiuti contaminati. Il meccanismo di scambio ionico (fenomeno che

è stato discusso precedentemente) non è limitato ai soli ioni metallici bivalenti,  $\text{Me}^{2+}$ , anche ioni  $\text{M}^+$  e  $\text{Me}^{3+}$  possono sostituire gli ioni  $\text{Ca}^{2+}$  presenti nel reticolo di HAP attraverso un processo rappresentato dalla seguente equazione:



In generale, un processo di dissoluzione-precipitazione avviene per lo più in ambiente acido mentre lo scambio ionico è più favorito in ambiente alcalino. Quando il valore di pH supera il punto di carica zero (PZC) di HAP, la superficie di quest'ultimo diventa negativa, portando ad un aumento dell'attrazione elettrostatica che agisce tra la superficie e i cationi presenti in soluzione acquosa con conseguenze favorevoli sull'immobilizzazione dei cationi metallici. Un esempio di risultati ottenuti mirato agli ioni  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  è rappresentato in Fig. 5.

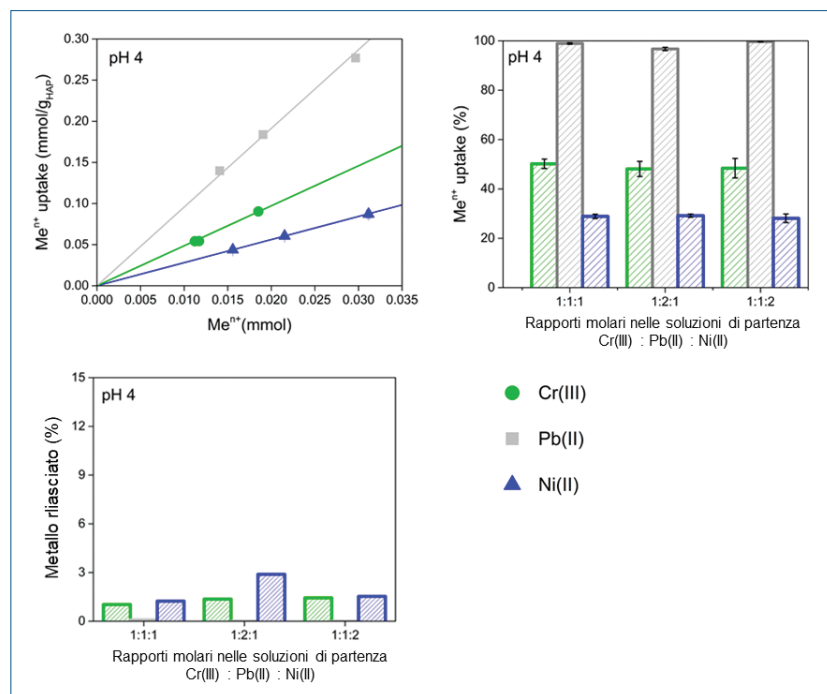
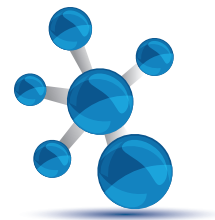


Fig. 5 - Affinità, selettività e valutazione della capacità di lisciviazione di idrossiapatite nei confronti di tre specie metalliche: Cr(III), Pb(II) e Ni(II) [10]. Condizioni operative: test di cattura effettuati in condizioni batch a 30 °C, sotto agitazione, per 24 h. Concentrazione iniziale di metallo ca. 6 mM e dosaggio di adsorbente 10 g<sub>ads</sub>/L<sub>sol</sub>. Per i test di lisciviazione 0,1 g di materiale usato (Me/HAP) erano sospesi in 0,01 L di acqua deionizzata e lasciati per 24 h sotto agitazione a temperatura ambiente.

Il meccanismo con cui gli ioni sono intrappolati nella matrice idrossiapatitica ne determina anche la stabilità e la resistenza alla lisciviazione. Numerosi studi di letteratura hanno dimostrato che l'idrossiapatite è in grado di garantire il confinamento permanente di molte specie metalliche, caratteristica che la rende idonea come materiale di risanamento ambientale.

### Rimozione di composti organici

Tra i composti organici tossici più comunemente riscontrati si annoverano i coloranti, specie organiche scaricate dalle industrie tessili e spesso rilasciati nei sistemi idrici generando grande preoccupazione ambientale a causa della loro tossicità, mutagenicità, non biodegradabilità e problemi di visibilità che essi creano. Per la gestione dell'inquinamento da colorante delle acque reflue l'uso come adsorbente di HAP rappresenta una scelta pulita, non tossica e rispettosa dell'ambiente, soprattutto se HAP è



preparata da prodotti da scarti della filiera ittica o in generale degli animali (vedi Fig. 1). Diversi lavori hanno mostrato l'efficacia di HAP nella rimozione di coloranti, ad es., il colorante Reactive Yellow 4 (RY4), Reactive Yellow 84 [16, 17] per cui è stata utilizzata HAP derivata dal guscio d'uovo di pol-lame.

È stato dimostrato che HAP possiede un grande potenziale per l'eliminazione di ulteriori inquinanti organici, vale a dire il nitrobenzene, una sostanza chimica organica tossica e cancerogena, spesso disciolto negli effluenti provenienti da esplosivi, pesticidi e produzioni di plastica. Inoltre, gli studi hanno dimostrato che l'idrossiapatite è in grado di adsorbire efficacemente e in modo rapido il fenolo, un inquinante organico in gran parte generato dalla raffinazione del petrolio e dalle industrie della plastica, la cui rimozione dalle acque reflue è una necessità ecologica.

### **HAP come catalizzatore nelle reazioni di catalisi ambientale**

Oltre alle numerose applicazioni degli apatiti come adsorbenti per il trattamento di suoli e acque contaminate, un altro aspetto ambientale vitale dell'idrossiapatite è il suo notevole contributo nel campo della catalisi ambientale.

### **Ossidazione totale dei COV**

I composti organici volatili (COV), emessi da varie fonti, inclusi i processi industriali e le attività di trasporto, costituiscono una classe ben nota di inquinanti atmosferici. Quando la loro concentrazione è bassa e non è conveniente optare per qualche tecnica di recupero del composto, una delle soluzioni più efficaci, economiche e compatibili con l'ambiente è la loro totale ossidazione in presenza di un catalizzatore.

Tra i suddetti COV, riconosciamo la formaldeide (HCHO), un composto ossigenato a catena corta classificato come COV cancerogeno e quindi un grave pericolo per la salute umana. Sebbene l'ossidazione catalitica di HCHO sia di solito effettuata su catalizzatori a base di metalli preziosi come platino o palladio, recenti studi hanno dimostrato che l'idrossiapatite non è solo cataliti-

camente attiva nell'ossidazione della formaldeide, ma mostra anche prestazioni eccellenti a temperatura ambiente, il che rende questo materiale un candidato ideale per la rimozione di HCHO [18]. Inoltre, quando l'attività dell'idrossiapatite è stata confrontata con quella di un catalizzatore supportato contenente metalli preziosi, Pd (3% in peso)/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , i risultati hanno rivelato che a temperatura ambiente la conversione della formaldeide era di ca. 45% per HAP, solo leggermente inferiore rispetto al catalizzatore contenente Pd (circa 57%). L'attività catalitica di HAP è stata attribuita ai gruppi ossidrilici legati al sito di calcio. In effetti, questi gruppi avrebbero un ruolo importante nell'attivare/ossidare la formaldeide, promuovendo il processo catalitico.

Inoltre, HAP e in particolare HAP calcio-difettuale sono stati testati come possibile catalizzatori per l'ossidazione di altri COV, come il toluene gassoso, acetato di etile e iso-propanolo e anche i COV clorurati [19] con concomitante cattura del cloro, in intervalli di temperatura intorno a 400-500 °C.

### **Rimozione fotocatalitica di $\text{NO}_x$**

Gli ossidi di azoto ( $\text{NO}_x$ ) prodotti durante i processi di combustione del carburante o di generazione di energia sono una delle maggiori preoccupazioni ambientali, in particolare il monossido di azoto NO e il biossido di azoto  $\text{NO}_2$ , sono all'origine di numerosi problemi ambientali, come le piogge acide, la formazione di smog, la formazione di ozono troposferico e la distruzione di specie animali e vegetali. Sebbene  $\text{TiO}_2$  sia un riconosciuto fotocatalizzatore dotato di grande attività, presenta notevoli inconvenienti quali la sua bassa capacità di adsorbimento di contaminanti e la sua elevata ricombinazione di coppie elettrone-buco, che causano la riduzione dell'attività fotocatalitica. L'idrossiapatite può venire in aiuto su questo punto. È stato dimostrato [20] che materiali compositi  $\text{TiO}_2$ /HAP hanno un'attività fotocatalitica superiore rispetto ai componenti puri ( $\text{TiO}_2$  e HAP); è stato possibile raggiungere una rimozione più elevata di NO grazie a questa combinazione promettente. Il comportamento migliorato è stato attribuito a un migliore adsorbimento chimico di NO dovuto a



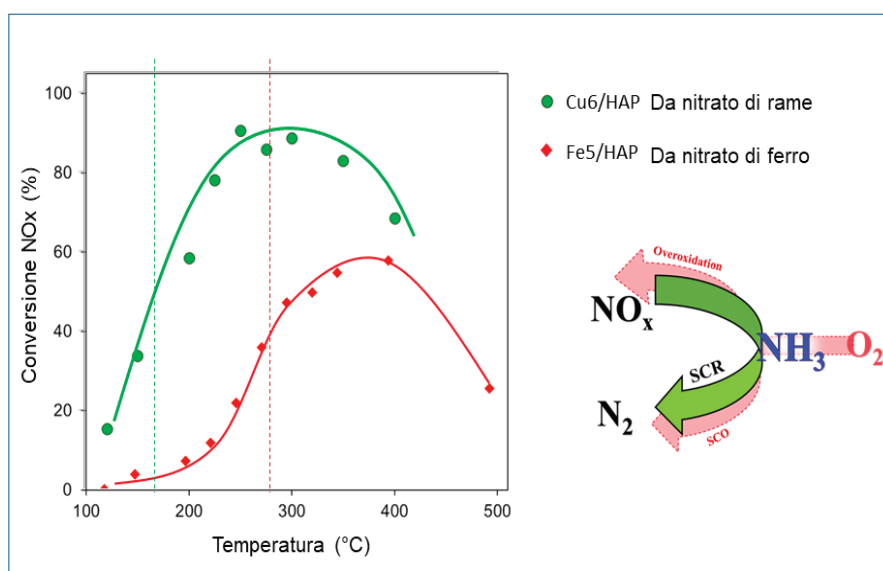


Fig. 6 - Prestazioni catalitiche di idrossiapatite funzionalizzate con rame o con ferro nella reazione di abbattimento di NO<sub>x</sub> mediante il processo NH<sub>3</sub>-SCR [21, 22]. Condizioni operative: [NO] = 500 ppm, [NH<sub>3</sub>] = 500 ppm, [O<sub>2</sub>] = 10.000 ppm, tempo di contatto = 0,12 s; intervallo di temperatura studiato 120-500 °C

una maggiore quantità di gruppi OH<sup>-</sup> di superficie, nonché a una maggiore efficienza di separazione e un trasferimento più rapido delle coppie fotogenerate alle buche di elettroni.

### Riduzione/decomposizione di NO<sub>x</sub>

Tra le reazioni catalitiche per la tutela ambientale, si annovera una serie di reazioni importanti che sfruttano il supporto apatitico per alloggiare specie metalliche ioniche cataliticamente attive; si tratta delle reazioni di riduzione degli ossidi di azoto (de-NO<sub>x</sub>), in particolare la riduzione con ammoniaca come riducente (NH<sub>3</sub>-SCR) [21, 22] e la decomposizione di N<sub>2</sub>O.

Nella reazione NH<sub>3</sub>-SCR, le specie ben disperse (Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>) sull'HAP sono responsabili della conversione di NO a temperature medio-basse (Fig. 6). Vale la pena ricordare che, a seconda del precursore della specie metallica utilizzato per depositare i cationi metallici su HAP, l'attività e la selettività nel processo NH<sub>3</sub>-SCR possono variare significativamente a causa di una modifica delle caratteristiche strutturali e della composizione superficiale dell'idrossiapatite. Schiavoni *et al.* [21] hanno mostrato che quando viene impiegato come precursore della fase Cu l'acetato di rame (anziché nitra-

to di rame o cloruro di rame) vi è un'alterazione della superficie dell'HAP con conseguente arricchimento con gruppi carbonato, che si sono rivelati sfavorevoli per l'attività SCR.

D'altra parte, una caratteristica altrettanto importante di HAP sono le sue proprietà basiche. Infatti, il rodio caricato su idrossiapatite ha mostrato un'attività catalitica superiore nella decomposizione di N<sub>2</sub>O rispetto a Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh/TiO<sub>2</sub> e Rh/SiO<sub>2</sub>. Ciò è stato attribuito a una superficie più ricca di siti basici nel caso dell'utilizzo di HAP. È stato ipotizzato che la maggiore basicità del supporto apatitico possa migliorare la dispersione del rodio, che a sua volta porterebbe al potenziamento dell'attività catalitica.

### Osservazioni conclusive

In questa rassegna sono state illustrate le potenzialità dell'idrossiapatite come materiale multifunzionale per il risanamento ambientale.

Tutta la summenzionata valutazione delle caratteristiche e del ruolo di HAP nella bonifica ambientale porta alla considerazione che essa è un materiale bio-ispirato perfettamente adatto e altamente promettente per varie applicazioni ambientali. Le proprietà uniche di questo materiale sono associabili alle eccezionali caratteristiche di flessibilità strutturale che si traducono nella capacità di svolgere varie prestazioni in campi mirati (adsorbimento, catalisi, tra le altre). In particolare, sono state sottolineate gli utilizzi di HAP per i trattamenti dell'inquinamento da acque, suoli e aria contaminati.

Il materiale idrossiapatitico si presta ad un utilizzo in accordo con il concetto di recupero e sviluppo sostenibile dei materiali.

La nostra ricerca futura mira ad esaminare i possibili modi per riutilizzare i materiali HAP usati, una volta che il loro obiettivo, p.es., come materiali per la rimozione dei metalli, è stato pienamente rag-

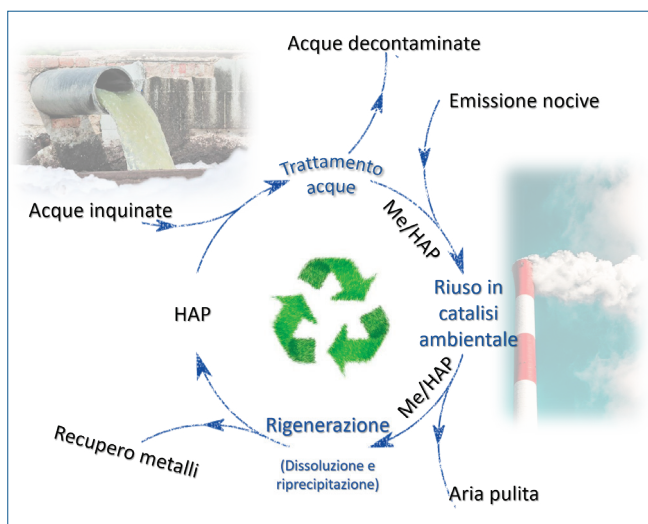
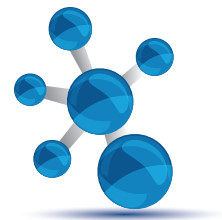


Fig. 7 - "Ciclo di valorizzazione" dell'idrossiapatite nelle applicazioni di risanamento ambientale di acqua e suoli (funzione di adsorbente) e aria (funzione di catalizzatore)

giunto. Un'area di applicazione di questi materiali idrossiapatitici contenenti metalli (Me/HAP) sarebbe in catalisi eterogenea. In altre parole, HAP può entrare in un *circolo virtuoso* in cui dapprima agisce come adsorbente e successivamente come catalizzatore, ad esempio di reazioni per la tutela ambientale (de-COV, de-NO<sub>x</sub>) (Fig. 7). La realizzazione di questo ciclo rappresenta un modo molto sostenibile con cui convertire i materiali usati in prodotti di valore aggiunto (catalizzatori) e quindi applicare un concetto di rifiuto zero che consenta di smaltire i materiali di scarto nel pieno rispetto dell'ambiente.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] I. Sopyan *et al.*, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2007, **8**, 116.
- [2] S. Sprio *et al.*, *ACS Biomater. Sci. Eng.*, 2019, **5**, 5947.
- [3] A. Fihri *et al.*, *Coord. Chem. Rev.*, 2017, **347**, 48.
- [4] M. Ibrahim *et al.*, *J. Hazard. Mater.*, 2020, **383**, 121.
- [5] J.C. Elliot, *Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Phosphates*, Elsevier, Amsterdam, 1994.
- [6] F. Carella *et al.*, *Chimica e Industria*, 2020, **3**, 24.

- [7] S.K. Swain, D. Sarkar, *Appl. Surf. Sci.*, 2013, **286**, 99.
- [8] L. Silvester, *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**, 11073.
- [9] C. Lamonier, *Catal. Today*, 2011, **164**, 124.
- [10] M. Ferri *et al.*, *Appl. Surf. Sci.*, 2019, **475**, 397.
- [11] K. Zhu *et al.*, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2006, **26**(4), 509.
- [12] M. Ferri *et al.*, *Adsorption*, 2019, **25**, 649.
- [13] S. Campisi *et al.*, *New J. Chem.*, 2018, **42**, 4520.
- [14] C. Stötzel *et al.*, *Colloids Surf. B Biointerfaces*, 2009, **74**, 91.
- [15] Q.Y. Ma *et al.*, *Environ. Sci. Technol.*, 1994, **28**, 408.
- [16] A.I. Adeogun *et al.*, *ACS Omega*, 2018, **3**, 1991.
- [17] N. Barka *et al.*, *J. Saudi Chem. Soc.*, 2011, **15**, 263.
- [18] J. Xu *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 13172.
- [19] H. Nishikawa *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1993, **66**, 2570.
- [20] A. Mitsionis *et al.*, *Appl. Catal. B*, 2011, **106**, 398.
- [21] M. Schiavoni *et al.*, *Appl. Catal. A*, 2018, **563**, 43.
- [22] S. Campisi *et al.*, *ChemCatChem*, 2020, **12**, 1676.

### Hydroxyapatite: Environmental Applications

Hydroxyapatite is a highly promising calcium phosphate biomaterial for the treatment of air, water and soil pollution. This article describes its particular structure and properties such as amphotericity, adsorption and ion exchange capacities, which determine its success as an environmental remediation material and as a catalyst for reactions of air quality protection and of industrial interest.