

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili

Tesi di Laurea Magistrale

Sviluppo di adsorbenti per la rimozione di zuccheri dai reflui oleari



Relatori:

Barbara Onida

Marta Gallo

Candidato:

Arianna Ercoli

Novembre 2023

Sommario

Il presente lavoro di tesi si colloca nel contesto della rimozione di zuccheri dai reflui oleari tramite adsorbimento.

Il processo di adsorbimento da soluzione può essere usato per la rimozione di inquinanti dai reflui oleari in alternativa ad altri processi quali la separazione selettiva attraverso la combinazione di centrifugazione e ultrafiltrazione e il lime treatment. I vantaggi principali del metodo di adsorbimento sono il basso costo, la versatilità e la possibilità di recuperare l'adsorbato. Il principale svantaggio risiede nella stretta dipendenza della rimozione dalle proprietà dell'adsorbente, quali area superficiale specifica, porosità, quantità di siti di adsorbimento. Nel caso di adsorbenti che presentino siti di adsorbimento specifici ottenuti mediante funzionalizzazione chimica, la capacità di rimozione può quindi dipendere dalla quantità di agente funzionalizzante, e dunque dalla bontà della funzionalizzazione.

Gli zuccheri sono composti chimici organici con numerose funzioni biologiche (fonte energetica, trasporto di energia, strutturale, etc.). Sono aldeidi o chetoni ai quali sono stati aggiunti gruppi ossidrilici, generalmente uno per ogni atomo di carbonio che non fa parte del gruppo funzionale aldeidico o chetonico. Possono essere genericamente descritti con dalla formula $C_n(H_2O)_n$, $n \geq 3$. La loro rimozione è importante per via del loro impatto sui valori dei parametri Chemical Oxygen Demand (COD) e Biochemical Oxygen Demand (BOD), che devono essere mantenuti sotto delle soglie di legge. In Italia, i limiti di legge per COD e BOD nei reflui oleari sono stabiliti dal D. lgs. n. 152 del 2006 "Norma in materia ambientale" e dal D. lgs. del 3/12/2013 "Misure di semplificazione in materia ambientale". Secondo il D. lgs. 152 - Parte 3 -Allegato 5 - tab. 3 i limiti massimi di emissione dei reflui oleari in superficie sono 80 mg/L per il COD e 40 mg/L per il BOD. Nel refluo studiato in questo lavoro, proveniente da campioni di frantoi ottenuti tra novembre 2022 e febbraio 2023 dall'università di Salerno, i valori iniziali sono rispettivamente di 87.1-126.9 g/L e 20-29.2 g/L.

L'adsorbente considerato nel lavoro di tesi è una silice mesoporosa di tipo SBA-15 con pori di 8nm, funzionalizzata con gruppi amminici tramite l'uso di 3-amminopropiltriethossisilano (APTES).

Le silici mesoporose sono state ampio oggetto di studio per quanto riguarda l'adsorbimento di sostanze indesiderate sia da fasi gas che da soluzioni. Questo grazie a caratteristiche come l'elevata area superficiale e volume poroso, e alla possibilità di modificare la superficie attraverso l'uso di agenti funzionalizzanti. In particolare, la silice Santa Barbara Amorphous (SBA-15), considerata nel seguente lavoro di tesi, presenta una struttura esagonale con pori cilindrici e paralleli. La silice è stata acquistata dalla Sigma-Aldrich e presenta valori di SSA, volume poroso e diametro medio dei pori di 669 m²/g, 0.71 cm³/g e 96 Å, rispettivamente.

Per favorire l'adsorbimento degli zuccheri la silice è stata funzionalizzata con gruppi amminici, in questo studio partendo da APTES. La scelta di questo agente funzionalizzante deriva da un precedente studio, nel quale è stata mostrata la sua efficacia nella rimozione degli zuccheri, a seguito dell'interazione per legame a idrogeno tra i gruppi amminici della silice funzionalizzata e i gruppi carbonilici degli zuccheri [1]. In particolare, essendo le ammine protonate donatori di legame a H più forti rispetto ai gruppi amminici non protonati, la loro presenza favorisce l'adsorbimento. La presenza dei gruppi amminici protonati è direttamente legata al pH della soluzione, motivo per il quale è stata valutata la capacità di adsorbimento a pH acidi.

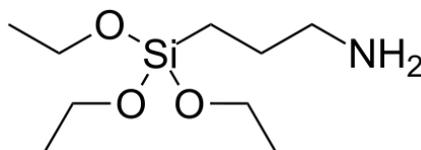


Figura 1: Struttura chimica della molecola di APTES

Nello specifico, in questo lavoro sono state effettuate diverse prove di funzionalizzazione, valutando la possibilità di introdurre quantità diverse di agente funzionalizzante e di effettuare uno scale-up del processo di funzionalizzazione.

La silice funzionalizzata con APTES è stata caratterizzata mediante analisi chimico-fisiche quali l'analisi termogravimetrica, il fisisorbimento di azoto, la spettroscopia infrarossa, la diffrazione a raggi X e la spettroscopia fotoelettronica a raggi X, per verificare l'avvenuta funzionalizzazione. In particolare, attraverso l'analisi termogravimetrica si può valutare la quantità di ammine presenti sulla superficie della silice; attraverso il fisisorbimento di azoto si determina l'area superficiale specifica, il volume poroso e il diametro medio dei pori; mediante la spettroscopia infrarossa si caratterizzano i gruppi funzionali, grazie alla presenza

della banda di assorbimento propria dei gruppi amminici; dalla spettroscopia fotoelettronica a raggi X si valuta la protonazione dell'ammina. Tali caratterizzazioni hanno permesso di verificare che la funzionalizzazione è stata efficace ed ha portato all'ottenimento di una silice funzionalizzata con una quantità di circa l'8 % in massa di gruppi amminici.

Tali caratterizzazioni hanno permesso di verificare che la funzionalizzazione è stata efficace ed ha portato all'ottenimento di una silice funzionalizzata con una quantità di circa l'8 % in massa di gruppi amminici.

Una parte del lavoro di tesi è stato condotto in collaborazione con il Dipartimento di Chimica dell'Università di Torino (prof.ssa Mariella Bruzzone, Dr. Luca Rivoira), presso il quale sono state condotte misure della capacità di adsorbimento della silice tal quale e della silice funzionalizzata su soluzioni modello di glucosio. Le misure sono state condotte su soluzioni a diversi valori di pH. Inoltre, sono state condotte misure di adsorbimento di zuccheri su carboni attivi nelle stesse condizioni, per confrontare l'adsorbente sviluppato nel presente lavoro con adsorbenti tradizionali.

I risultati ottenuti nella misura di adsorbimento dalla soluzione contenete 5 g/L di glucosio appaiono promettenti, con una percentuale di rimozione del 70 % e cinetiche di adsorbimento rapide, ma una prima replica non ha confermato il risultato ottenuto.

Indice

Acronimi	IX
1 Introduzione	1
2 Materiali e metodi	11
2.1 Materiali	11
2.2 Tecniche di caratterizzazione	12
2.2.1 Analisi termogravimetrica	12
2.2.2 Fisisorbimento di azoto	13
2.2.3 Spettroscopia infrarossa	15
2.2.4 Spettroscopia UV-Vis	16
2.2.5 Diffrazione a raggi X	18
2.2.6 Spettroscopia fotoelettronica a raggi X - XPS	19
2.3 Metodo di Benedict [23]	20
3 Funzionalizzazione	23
3.1 Procedura di funzionalizzazione	25
3.2 Scale-up industriale della funzionalizzazione	26
4 Caratterizzazione della silice SBA-15 funzionalizzata con APTES	29
4.1 Analisi termogravimetrica	29
4.2 Adsorbimento di azoto	31
4.3 Spettroscopia infrarossa	33
4.4 Diffrazione a raggi X	34
4.5 Spettroscopia fotoelettronica a raggi X - XPS	36
4.6 Caratterizzazione SBA-15 funzionalizzata con 2 mL di APTES	38
5 Determinazione degli zuccheri	41
5.1 Metodo di Benedict	41
6 Prove di adsorbimento	53
6.1 Prove di Adsorbimento di glucosio su SBA-15 funzionalizzata con APTES	54

6.2	Prove di Adsorbimento di glucosio su carboni attivi	58
6.3	Confronto tra i due materiali adsorbenti	60
7	Conclusioni e sviluppi futuri	62
	Elenco delle tabelle	64
	Elenco delle figure	65
	Bibliografia	67

Acronimi

\bar{A}

Assorbanza media

AFR

Acque Reflue dei Frantoi

APTES

(3-amminopropil)trietossisilano

Bianco

soluzione zuccherina, composta da acqua distillata e glucosio

BET

Teoria di Brunauer–Emmett–Teller sul fisisorbimento di azoto

DFT

Density functional theory

DP

Degree of Polymerization (Grado di polimerizzazione)

FT-IR

Fourier Transform Infrared Spectroscopy

ISPRA

Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale

SBA-15

Santa Barbara Amorphous n°15

SBA_ref

Silice amorfa SBA-15 tale e quale

SBA_APTES

Silice SBA-15 funzionalizzata con 1 mL di APTES

SBA_APTESx2

Silice SBA-15 funzionalizzata con 2 mL di APTES

SBA_APTES_SU

Silice SBA-15 funzionalizzata tramite processo di "scale-up"

SF

Silice funzionalizzata in soluzione di glucosio

STQ

Silice tale e quale in soluzione di glucosio

TGA

Analisi termogravimetrica

UV-Vis

Spettroscopia Ultravioletto-Visibile

XPS

Spettroscopia fotoelettrica X

XRD

X-ray diffraction

Capitolo 1

Introduzione

La produzione mondiale di olio d'oliva produce ingenti quantitativi di acque reflue olearie (AFR); se ne stima una produzione di 10 - 30 milioni di m³ all'anno. Le acque reflue olearie rappresentano il maggiore effluente liquido di scarto del processo di produzione dell'olio [2]. La principale problematicità legata al trattamento dei reflui oleari deriva dalla stagionalità della produzione, che varia, inoltre, di anno in anno in base alla produttività delle piante di olivo. L'altra problematicità legata alle acque reflue olearie è l'alto contenuto di carico organico, che risulta essere nettamente superiore a quello dei reflui urbani, quasi due ordini di grandezza maggiore [3]. Infatti a causa della loro composizione, ricca di zuccheri, quali glucosio, fruttosio e saccarosio, polifenoli, solidi totali disciolti, acidi organici, lipidi e della sua elevata acidità, le AFR hanno un impatto ambientale fino a 200 volte superiore a quello degli scarichi domestici [4]. In particolare, la presenza di composti fenolici rende queste acque di vegetazione impattanti a livello ambientale per via delle loro proprietà fitotossiche, che ne inibiscono la biodegradazione. Mentre la presenza di zuccheri impatta sui valori di carico organico.

Gli zuccheri o carboidrati sono dei composti chimici organici con numerose proprietà biologiche. Sono classificati in 3 categorie principali, dalla Food and Agriculture Organization/World Health Organization Expert Consultation [5]:

- Zuccheri: con grado di polimerizzazione (DP) 1-2;
- Oligosaccaridi: con DP 3-9;
- Polisaccaridi: con DP ≥ 10 .

Nel presente lavoro di tesi è stato considerato uno dei più diffusi, il glucosio (C₆H₁₂O₆), la cui struttura è riportata in figura 1.1. In particolare, il glucosio è un monosaccaride aldossidico [6], indispensabile per i processi metabolici. Presenta due costanti di dissociazione acida in fase acquosa pari a 12.1 e 13.9, per via di ciò è più reattivo in ambienti alcalini [7]. In funzione del pH assumerà, dunque, una forma neutra o una deprotonata, come mostrato in figura 1.2.

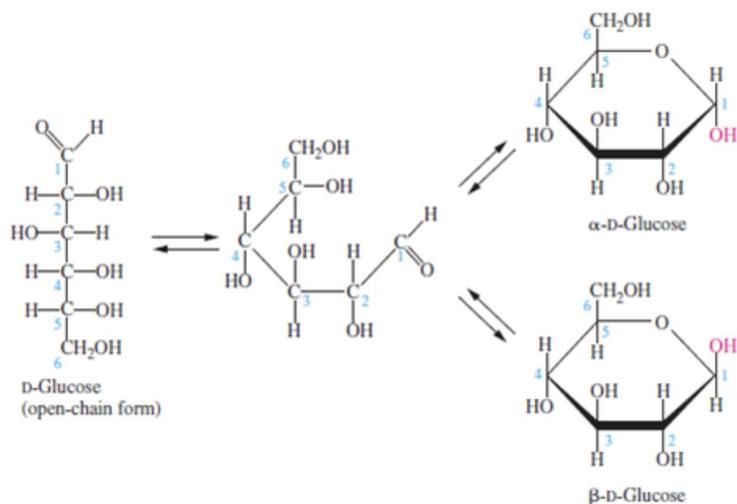


Figura 1.1: Strutture del glucosio: D-glucosio a catena aperta, α -D-glucosio, β -D-glucosio

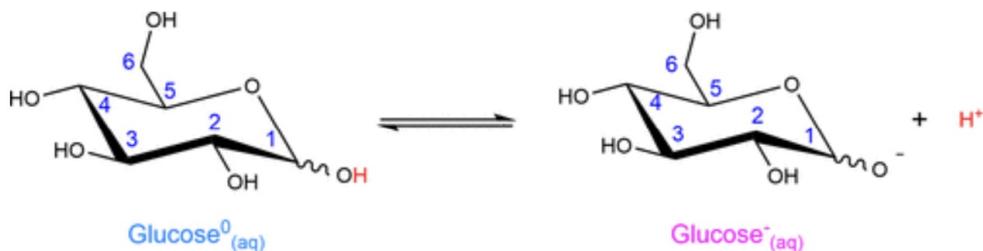


Figura 1.2: Schema del glucosio in forma neutra (glucosio^0_{aq}) e in forma deprotonata (glucosio^-_{aq}) [7]

La rimozione di zuccheri dalle acque reflue è fondamentale nella limitazione dell'inquinamento ambientale. Inoltre il trattamento deve essere effettuato per rispettare i limiti di legge imposti per queste sostanze nei reflui. In particolare, la loro rimozione è importante per via del loro impatto sui parametri di Chemical Oxygen Demand (COD) e Biochemical Oxygen Demand (BOD), che devono essere mantenuti sotto delle soglie di legge. Il termine COD indica la quantità di ossigeno consumata dai composti organici e dalle sostanze inorganiche ossidate in acqua [8]. Definito dall'Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale (ISPRA): *COD come la quantità di ossigeno necessaria per la completa ossidazione per via chimica*

dei composti organici ed inorganici presenti in un campione di acqua, espresso in milligrammi di ossigeno per litro ($mg\ O_2/l$) [9]. Mentre il termine BOD indica la quantità di ossigeno consumata dai composti organici e inorganici ossidati per ossidazione biologica in determinate condizioni. Definito dall'ISPRA: *BOD* (o BOD_5) come la quantità di ossigeno utilizzata in 5 giorni dai microorganismi aerobi (inoculati o già presenti in soluzione da analizzare) per decomporre (ossidare) al buio e alla temperatura di $20\ ^\circ C$ le sostanze organiche presenti in un litro d'acqua o di soluzione acquosa. Viene normalmente espresso in mg di O_2/l consumati in 5 giorni (120 ore) [9]. Entrambi forniscono informazioni sul grado di inquinamento dell'acqua e sono l'indice complessivo del contenuto relativo di sostanze organiche. In quanto indice complessivo sono importanti nel controllo dell'inquinamento nei reflui e nella gestione degli ambienti idrici [8]. In Italia, i limiti di legge per BOD e COD nei reflui oleari sono stabiliti dal D. lgs. n. 152 del 2006 "Norma in materia ambientale" e dal D. lgs. del 3/12/2013 "Misure di semplificazione in materia ambientale". Nel D. lgs. 152/06 - Parte III - All. 5 - tab. 3 sono riportati i valori limite di emissione, da misurare su un campione omogeneizzato non filtrato, non decantato. Tali limiti risultano pari a $87.1 - 126.9\ g/L$ per COD e $20 - 29.2\ g/L$ per BOD. Tali valori risultano nettamente inferiori a quelli dei reflui oleari, come mostrato in tabella 1.1.

L'elevata presenza di composti fenolici, per via della loro fitotossicità, gli alti valori di BOD e COD e la colorazione scura, data dalla presenza di tannini e lignina, rendono i reflui oleari non utilizzabili per l'irrigazione e non scaricabili direttamente nelle acque dolci. L'elevata fitotossicità di queste acque può andare ad influenzare le proprietà del terreno, quali porosità, idrorepellenza e pH, può, inoltre impedire la germinazione dei semi. Mentre l'elevata presenza di zuccheri ridotti può andare a stimolare la respirazione microbica, influenzando così la concentrazione di ossigeno disciolto [3].

La concentrazione dei vari costituenti del refluo oleario varia molto in funzione della zona di produzione, del processo di produzione utilizzato, del grado di maturazione delle olive, del tipo di olive e delle condizioni di coltivazione [10]. All'interno dei reflui oleari sono presenti anche numerosi nutrienti, come il potassio. Dunque, un loro trattamento per eliminare i composti tossici rende queste acque di scarico dei possibili fertilizzanti agricoli [11].

Attraverso un'analisi dei dati reperibili in letteratura si ricavano i range caratteristici dei vari composti presenti nei reflui oleari, i quali sono riportati in tabella 1.1. In tabella 1.2, invece, sono riportati i parametri chimici di un refluo oleario fornito dall'Università di Salerno e che, in futuro verrà trattato con i materiali adsorbenti sviluppati nella presente tesi.

Tabella 1.1: Range caratteristici dei vari composti presenti nei reflui oleari.

COD [g/L]	53 - 190
BOD [g/L]	10 - 68
pH [-]	4.2 - 5.6
Zuccheri [g/L]	1 - 25
Fenoli totali [g/L]	0.6 - 12
Lipidi [g/L]	1.64 - 12.2

Tabella 1.2: Parametri chimici del refluo in esame

	Novembre 2021	Febbraio 2022	Gennaio 2023
COD [g/L]	80 ± 8	50 ± 5	55 ± 5
BOD [g/L]	4 ± 1	2 ± 1	10 ± 1
pH [-]	4.41 ± 0.05	4.67 ± 0.05	4.68 ± 0.05
Zuccheri [g/L]	1.7 ± 0.8	< 0.2	0.6 ± 0.1
Fenoli totali [g/L]	3.5 ± 0.7	1.8 ± 0.3	1.3 ± 0.2

Date le problematiche sopra esposte, in letteratura sono riportati diversi trattamenti dei reflui oleari al fine di ridurre il loro impatto ambientale. Tra questi evaporazione, diluizione, sedimentazione, filtrazione e centrifugazione. Ma anche trattamenti termici quali combustione e pirolisi, con recupero di energia spendibile nel processo produttivo e con una notevole riduzione dei solidi smaltiti. Attraverso questo processo, a partire dai reflui oleari, si ottengono biogas, bio-olio e biochar [12]. Essi risultano però essere molto costosi ed è possibile che rilascino nell'ambiente sostanze tossiche. Infine è stato valutato il processo di adsorbimento, che nel caso di carboni attivi porta ad una notevole riduzione del carico organico e dei composti fenolici presenti [10].

Nonostante i trattamenti biologici siano generalmente preferibili nel trattamento di materiale organico, risultano poco applicabili nel caso dei reflui oleari a causa dell'alto contenuto fenolico che inibisce l'attività microbica [10]. Altri metodi riportati in letteratura sul trattamento dei reflui sono di seguito discussi. Un primo metodo è il *lime treatment*, che consiste nel trattamento dei reflui con calce. Il trattamento prevede l'aggiunta di calce nel refluo da trattare, fino a che la miscela non raggiunge pH 12; la miscela viene, poi, posta in agitazione per 10 minuti, per avere una miscelazione uniforme. In seguito si fa flocculare, e trascorse 2 ore si filtra la soluzione. Questo metodo mostra un'elevata rimozione di carboidrati e polifenoli (tra il 50 e il 70 %), come mostrato in figura 1.3. Di contro, in seguito a questo trattamento non è possibile utilizzare il refluo come fertilizzante, poiché

mostra una scarsa efficacia nella rimozione dei fenoli volatili, che sono i principali responsabili della fitotossicità dei reflui [13].

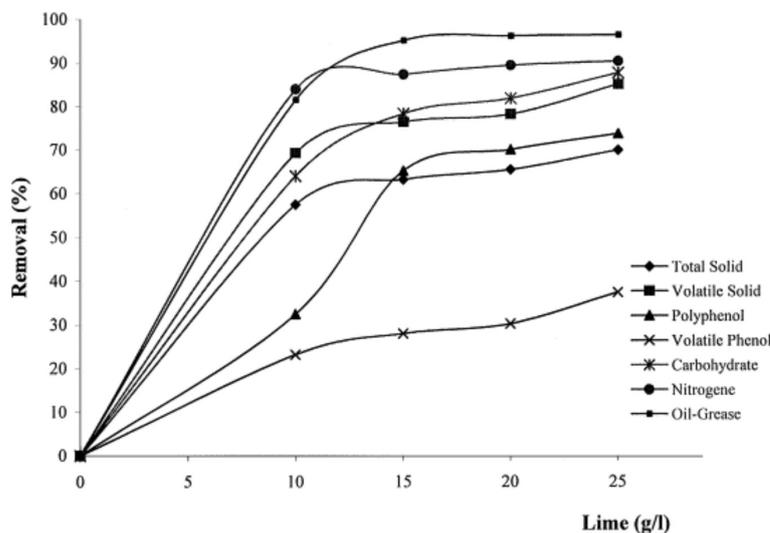


Figura 1.3: Rimozione delle sostanze indesiderate dai reflui attraverso l'uso del *lime treatment* in funzione della quantità di calce

Un secondo metodo è quello sviluppato da Turano et al. [14] il quale consiste in una separazione selettiva di lipidi, zuccheri e polifenoli presenti nei reflui. Esso si basa su un processo combinato di centrifugazione e ultrafiltrazione che porta alla separazione dei composti d'interesse. Il vantaggio di questo metodo sono la possibilità di recuperare i prodotti ad alto valore aggiunto presenti nei reflui, l'elevata rimozione dei composti inquinanti, circa l'80% per i solidi sospesi e la notevole riduzione del COD, del 90% circa. Mentre il principale svantaggio di questo metodo risiede nello sporco e nell'incrostamento delle membrane filtranti usate; questo porta a ripetute pulizie dei filtri e quindi a frequenti fermo impianto che rendono il processo molto costoso.

In generale, tra le varie tecnologie per il trattamento dei reflui, l'adsorbimento rappresenta quello più vantaggioso dal punto di vista dei costi, della facilità di funzionamento, della versatilità e per l'elevata efficienza ed efficacia [15]. Inoltre, l'adsorbimento può permettere di separare selettivamente dai reflui alcuni componenti e recuperarli per un ulteriore utilizzo, in un'ottica di valorizzazione dei sottoprodotti industriali. Tra gli adsorbenti attualmente usati nei processi di trattamento dei reflui troviamo i carboni attivi provenienti da scarti agricoli. Essendo i rifiuti agricoli lignocellulosici costituiti dai gruppi funzionali ossidrilici, carbonilici, metossilici e carbossilici mostrano buone capacità di adsorbimento nei

confronti di zuccheri e polifenoli. Il principale svantaggio di questo metodo risiede nel tempo di trattamento che risulta essere molto esteso [15].

Visti i vantaggi del processo di adsorbimento nel trattamento di reflui, nel presente lavoro di tesi, si è scelto di studiare un materiale adsorbente che sia in grado di rimuovere gli zuccheri e, idealmente, i polifenoli dalle AFR. La scelta del processo di adsorbimento è stata valutata in un'ottica futura di valorizzazione del refluo, in particolare se si valuterà anche il recupero dei polifenoli, che risultano essere dei prodotti ad alto valore aggiunto. Inoltre anche il glucosio se recuperato e purificato ha un ampio mercato soprattutto nell'industria alimentare. Come supporto, per via delle sue proprietà di adsorbimento è stata scelta una silice commerciale mesoporosa SBA-15, con pori da 8 nm.

Le silici porose sono di ampio interesse scientifico per la loro capacità di interagire con atomi e ioni sia sulla superficie interna che esterna. Grazie a questa caratteristica vengono utilizzate per processi di adsorbimento, catalisi e scambio ionico. Ciò che rende questo materiale così versatile è la possibilità di adattare secondo le esigenze la geometria e la dimensione dei pori [16]. La classificazione delle silici viene effettuata sulla base della dimensione dei pori [17]:

- Microporose
Dimensione dei pori inferiore a 2 nm;
- Mesoporose
Dimensione dei pori tra 2 e 50 nm;
- Macroporose
Dimensione dei pori superiore a 50 nm.

In particolare, nel 1998, presso l'Università di Santa Barbara, California, è stata sintetizzata la silice mesoporosa ordinata Santa Barbara Amorphous (SBA), a partire da tensioattivi non ionici ad alto peso molecolare in un mezzo acido liquido. Tra le varie mesostrutture la SBA-15 è stata oggetto di maggiori ricerche scientifiche grazie alla sua maggiore stabilità termica e idro-termica [18].

I silanoli Si-OH, presenti in diverse forme sulla superficie della silice amorfa, influenzano le proprietà superficiali di quest'ultima. La presenza di gruppi -OH può rendere la superficie idrofila, e grazie alla loro capacità di formare legami a idrogeno li rende centri di adsorbimento molecolare. In virtù di ciò, una diminuzione di gruppi ossidrilici sulla superficie rende la silice più idrofobica e riduce anche la sua capacità di adsorbire [19].

In figura 1.4 è mostrato uno schema delle possibili configurazioni superficiali della silice amorfa. Le strutture tipiche che si osservano sono [19]:

- Silanoli isolati;
- Silanoli geminali;
- Silanoli interagenti con legami a idrogeno.

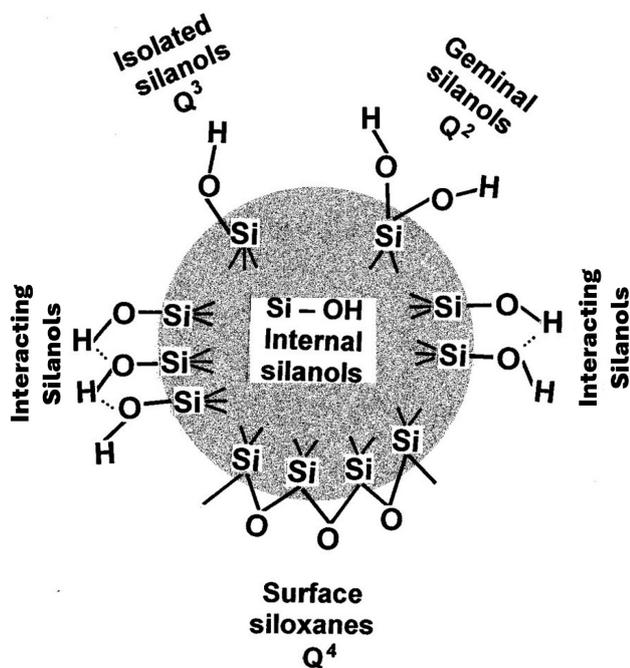


Figura 1.4: Superficie della silice amorfa [19]

Dai dati di letteratura si osserva come le proprietà adsorbenti di una silice pura siano direttamente correlate alla distribuzione e concentrazione dei gruppi -OH sulla superficie e dei ponti silossanici e alla porosità della silice [19].

Come anticipato nel presente lavoro di tesi si è fatto uso della silice SBA-15 con diametro nominale dei pori di 8 nm della Sigma Aldrich (che sarà indicata con l'acronimo SBA). È un materiale di supporto mesoporoso con una struttura dei pori unidirezionale ed esagonale ordinata [20].

Un'importante caratteristica di questo materiale è la possibilità di modificare le proprietà fisiche e chimiche della superficie attraverso la funzionalizzazione con gruppi organici e inorganici. L'introduzione dei gruppi organici sulla superficie permette di modificare le proprietà di superficie (come idrofilicità, idrofobicità, acidità, basicità, e il binding con altre molecole), di alterare la reattività superficiale, di proteggere la superficie da attacchi chimici, di rendere la superficie idrofobica

attraverso silanizzazione per evitare l'attacco dell'acqua, e di modificare le proprietà di bulk stabilizzando al tempo stesso il materiale rispetto all'idrolisi [21].

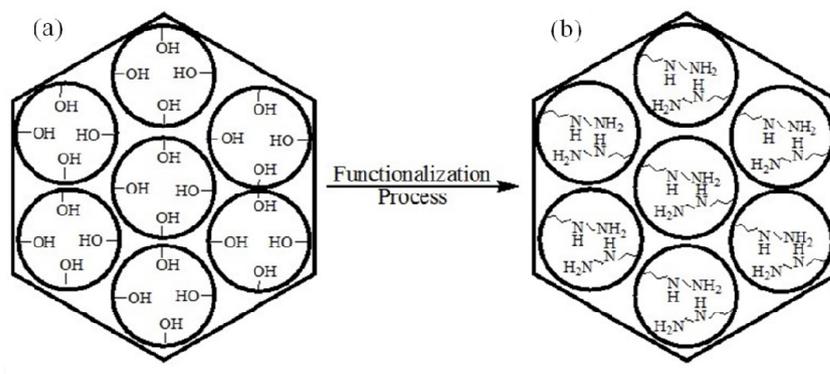


Figura 1.5: (a) pori senza gruppi funzionali; (b) presenza di gruppi funzionali nei pori [21]

I materiali a mesoporosità ordinata sono un interessante supporto per i gruppi funzionali organici per via della loro elevata area superficiale e della dimensione, distribuzione e uniformità dei pori.

La struttura originale della silice è mantenuta dopo la funzionalizzazione e fornisce stabilità termica e meccanica, mentre i gruppi funzionali di superficie controllano le proprietà interfacciali e di bulk.

Nel presente lavoro di tesi, nell'ottica di rimuovere selettivamente ed efficacemente zuccheri e polifenoli, si è deciso di funzionalizzare una silice SBA-15 con gruppi amminici. Un lavoro precedente di Castiglioni et al. [1], infatti, ha mostrato l'efficacia di questo tipo di silici funzionalizzate nella rimozione di zuccheri (glucosio, fruttosio e saccarosio) da reflui derivanti dalla filiera di produzione di bevande. Infatti, il gruppo amminico, soprattutto se protonato, mostra una buona interazione con gli zuccheri. Questo è dovuto alla formazione di legami a idrogeno tra l'ammina e i gruppi ossidrilici degli zuccheri. Nella ricerca condotta da Castiglioni et al. venivano confrontati due funzionalizzanti, il 3-amminopropil-trietossisilano (APTES) e la N-[3-(trimetossisilil)propil]anilina (Anilina), sulla base del grado di ricoprimento superficiale e sulla base delle percentuali di rimozione variando il pH, il rapporto solido:liquido e la concentrazione di zuccheri in soluzione. Quello che si osserva dal lavoro di ricerca di Castiglioni et al. è che la silice funzionalizzata con APTES mostra, al pH del refluo in esame (circa 4) una buona percentuale di rimozione. Dunque, sulla base dei positivi risultati pregressi, nel presente lavoro di tesi si è

deciso di funzionalizzare la silice SBA-15 con APTES.

Le interazioni tra la superficie della silice e l'APTES possono essere di vario tipo, Van der Waals, legame a idrogeno e protonazione dell'ammina e legame chimico. La prima è un'interazione debole e offre un $-NH_2$ libero facilmente rimovibile con il lavaggio. Per quanto riguarda il legame ad idrogeno e la protonazione dell'ammina si ha un'interazione più forte ma il gruppo $-NH_2$ non è legato alla superficie della silice. Nel caso del legame chimico si possono avere 3 tipi di legami [22]:

- Monodentati, quando l'ancoraggio avviene con un solo legame Si-O-Si;

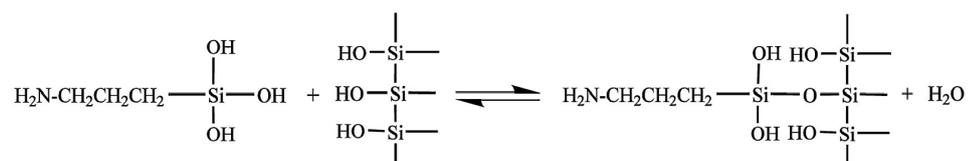


Figura 1.6: Struttura monodentata del legame chimico tra APTES e silice

- Bidentati, quando Si dell'APTES forma due legami con la silice;

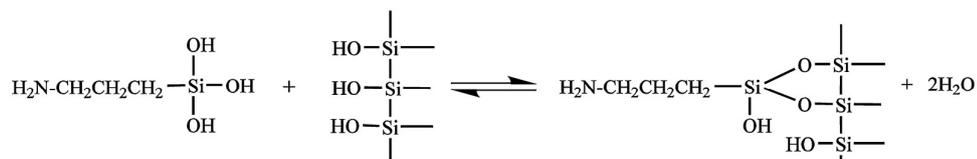


Figura 1.7: Struttura bidentata del legame chimico tra APTES e silice

- Tridentati, quando l'ancoraggio avviene tra Si dell'APTES e tre silossani della silice.

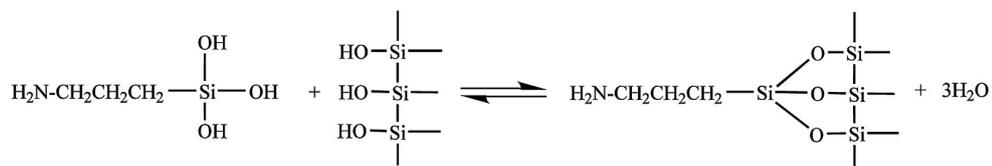


Figura 1.8: Struttura tridentata del legame chimico tra APTES e silice

Nel capitolo 2 (Materiali e metodi), sono discusse le tecniche di caratterizzazione

della silice e il metodo di determinazione degli zuccheri. Discutendo nel dettaglio come sono svolte e la funzione delle seguenti analisi chimico-fisiche: analisi termogravimetrica (TGA), fisisorbimento di azoto, spettroscopia infrarossa (FT-IR), spettroscopia Uv-Vis, diffrazione a raggi X (XRD) e Spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS). Inoltre, viene illustrato il metodo di Benedict [23], usato per la determinazione degli zuccheri riducenti.

In seguito, nel capitolo 3, viene riportata la procedura di funzionalizzazione con APTES della silice in esame ed i risultati ottenuti con le tecniche di caratterizzazione citate sono discusse nel capitolo 4.

Si prosegue, poi, con la messa a punto del protocollo per applicare il metodo di Benedict e con i test di adsorbimento, riportati nel capitolo 6.

Capitolo 2

Materiali e metodi

Nel seguente capitolo vengono esposti i materiali utilizzati per il presente lavoro di tesi. Viene, inoltre, fatta una panoramica delle tecniche di caratterizzazione utilizzate per valutare l'efficacia della funzionalizzazione della silice e per la caratterizzazione dei reagenti per la determinazione di zuccheri.

2.1 Materiali

Per la funzionalizzazione della silice, le analisi di caratterizzazione e le prove di adsorbimento sono stati utilizzati i seguenti materiali:

- SBA-15, diametro dei pori 8 nm, Sigma Aldrich (CAS: 7631-86-9);
- Toluene, Sigma Aldrich (CAS: 108-88-3);
- APTES (3-amminopropil)trietossisilano), Sigma Aldrich (CAS: 919-30-2);
- Citrato di sodio, VWR Chemicals;
- Carbonato di sodio, Riedel-de Haen;
- Solfato di rame (II) pentaidrato, VWR Chemicals (CAS: 7758-99-8);
- D(+)-glucosio anidro, VWR Chemical (CAS: 50-99-7);
- Acido cloridrico 37% in acqua, Sigma Aldrich (CAS: 7647-01-0);
- Carboni attivi, proveniente dall'impianto comunale di depurazione delle acque della città di Torino.

2.2 Tecniche di caratterizzazione

2.2.1 Analisi termogravimetrica

L'analisi termogravimetrica (TGA) è una tecnica analitica che consiste nel misurare la variazione di massa di un campione in funzione del tempo o della temperatura in atmosfera controllata. La variazione di massa percentuale è stata valutata con la seguente relazione:

$$\Delta m(\%) = \frac{m_{iniziale} - m_{finale}}{m_{iniziale}} \cdot 100 \quad [\%] \quad (2.1)$$

L'utilizzo di questa analisi ha permesso di valutare la quantità di ammine ancorate sulla silice, nonché l'acqua fisisorbita e chemisorbita presente nel campione. Lo strumento utilizzato per la TGA è il TGA 92 di Setaram.

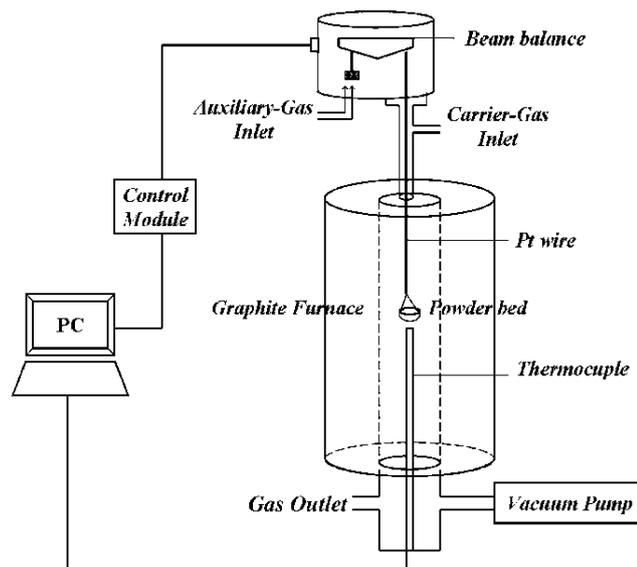


Figura 2.1: Schematizzazione strumento Setaram TGA 92 [24]

Il trattamento termico al quale viene sottoposto il campione prevede di partire da temperatura ambiente e raggiungere la temperatura di 800°C con una variazione di temperatura di 10°C/min, in concomitanza si insuffla aria all'interno dello strumento così da allontanare i prodotti di degradazione volatili.

2.2.2 Adsorbimento di azoto

L'analisi di adsorbimento di azoto permette di conoscere l'area superficiale specifica, il volume poroso e la distribuzione dimensionale dei pori di un campione poroso. Si misura la quantità di gas inerte, in questo caso azoto, adsorbito e desorbito dal campione, alla temperatura di ebollizione dell'azoto (77 K), in funzione della pressione parziale di azoto. A questa temperatura l'azoto può condensare sulla superficie del campione poiché si trova al di sotto della sua temperatura critica. Riportando i dati ottenuti in un grafico V vs. P/P_0 si ottengono le curve dette isoterme di adsorbimento, classificate secondo la IUPAC in 6 tipologie di isoterme, riportate in figura 2.2.

- (I) Adsorbenti microporosi;
- (II, III, VI) Non porosi o macroporosi;
- (IV, V) Mesoporosi.

In particolare, l'isoterma di tipo IV è caratteristica dei solidi mesoporosi con diametro dei pori tra 2nm e 50 nm, come il campione in esame. In questa tipologia di curva si può avere il fenomeno di isteresi, quando adsorbimento e desorbimento non seguono lo stesso andamento.

In base alla forma del cappio di isteresi si hanno 4 sottoclassi, mostrate in figura 2.3:

- H1, materiali porosi con pori cilindrici ben definiti;
- H2, materiali con una distribuzione della dimensione e forma dei pori disordinata, con strozzature o colli di bottiglia;
- H3, materiali con pori a "fessura" dovuti ad aggregati di particelle disposti in strati sottili;
- H4, materiali che presentano microporosità e mesoporosità.

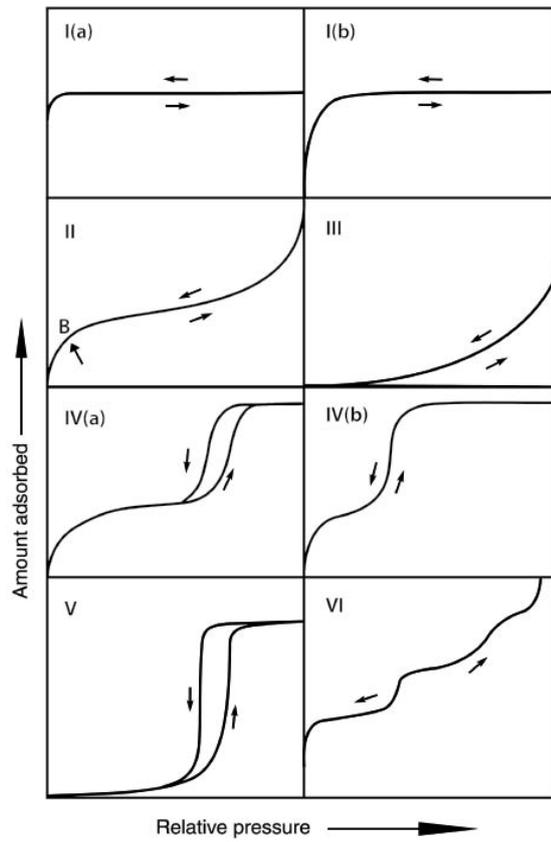


Figura 2.2: Classificazione IUPAC delle isoterme di adsorbimento [21]

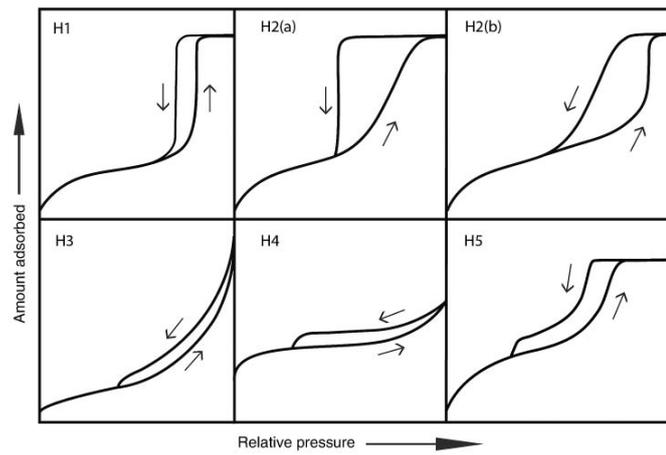


Figura 2.3: La relazione tra la forma dei pori e l'isoterma di adsorbimento-desorbimento [21]

Per le analisi si è utilizzato lo strumento ASAP 2020 Plus Micromeritics. Prima dell'adsorbimento di azoto, il campione viene degasato a 70°C per 3 ore per eliminare eventuali impurezze e/o acqua presenti. Successivamente si effettua il ciclo di adsorbimento e desorbimento. Per il calcolo della superficie specifica si utilizza il modello BET (Brunauer-Emmett-Teller), il quale è un'estensione al multilayer della teoria di Langmuir, mentre per ottenere il diametro dei pori si utilizza il modello DFT (Density Functional Theory), che consente di calcolare la distribuzione dimensionale dei pori nel range micro e mesoporoso [25].

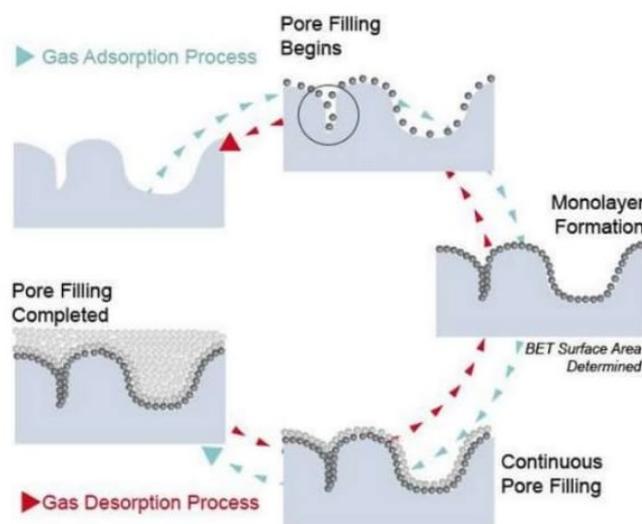


Figura 2.4: Processo di adsorbimento e desorbimento di gas [26]

2.2.3 Spettroscopia infrarossa

La spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (FT-IR) è un metodo di analisi non distruttivo per caratterizzare i legami delle molecole, in particolare dei gruppi funzionali. Quando una molecola viene colpita da una radiazione IR assorbe un fotone infrarosso e passa dal suo stato vibrazionale fondamentale ad uno eccitato. Due sono i tipi di vibrazione che si possono avere:

- Stretching (stiramento)
La vibrazione è lungo l'asse di legame della molecola. Viene quindi modificata simmetricamente o asimmetricamente la lunghezza di legame, ma gli angoli di legame restano invariati;

- Bending (piegamento)

La vibrazione oscillatoria è dell'angolo di legame. Vengono modificati gli angoli di legame mentre la lunghezza di legame rimane circa costante.

Si possono distinguere due zone dello spettro IR, quella relativa ai gruppi funzionali e quella relativa all'impronta digitale della molecola. Lo strumento utilizzato per questo lavoro di tesi è Equinox 55 Bruker.

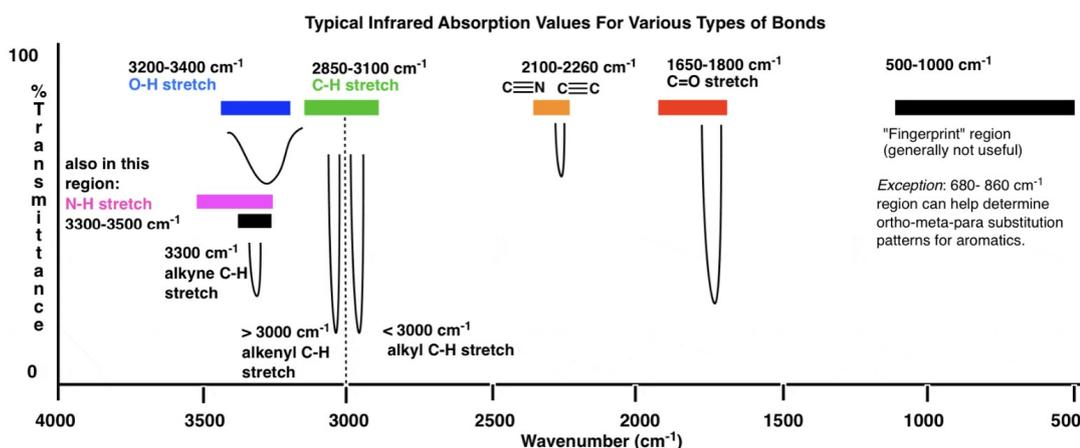


Figura 2.5: Regioni dello spettro IR [27]

Per l'analisi IR si procede alla produzione di una pastiglia del campione, attraverso l'uso di una pressa idraulica, e la si inserisce in una bustina di lamina di oro, forata. Questa viene poi inserita in una cella con finestre in KBr, trasparente alle radiazioni IR. Sono state effettuate due misurazioni, una non in aria e una dopo degasamento, con pressione residua di a 0.1 Pa, così da rimuovere le specie fisisorbite e debolmente interagenti sulla superficie.

2.2.4 Spettroscopia UV-Vis

La spettroscopia UV-Vis è un'analisi qualitativa e quantitativa, la quale sfrutta la capacità dei composti di assorbire le radiazioni, a diverse frequenze, di un raggio incidente. L'analisi fornisce quindi un picco di assorbimento caratteristico del composto in esame ad una data lunghezza d'onda. Le lunghezze d'onda esaminabili sono 200-400 nm per l'UV e 400-900 nm per il visibile.

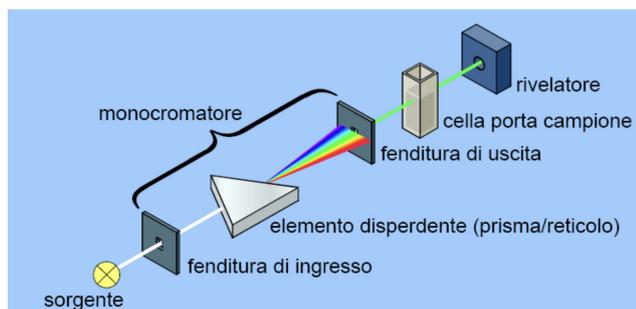


Figura 2.6: Funzionamento di uno spettrofotometro UV-Vis a singolo raggio [28]

Per ottenere informazioni sulla concentrazione dell'analita si sfrutta la relazione tra assorbimento e concentrazione data dalla legge di Lambert-Beer:

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon l C \quad (2.2)$$

Con

A, assorbanza misurata [-];

I_0 , intensità della luce incidente ad una data lunghezza d'onda;

I, intensità della luce trasmessa;

ϵ , coefficiente di assorbimento [L/mol cm];

l, lunghezza del cammino ottico [cm];

C, concentrazione [mol/L].

La legge di Lambert-Beer afferma che *quando una radiazione monocromatica passa attraverso una soluzione, la diminuzione dell'intensità della radiazione con lo spessore della soluzione è direttamente proporzionale all'intensità della luce incidente e della concentrazione della soluzione* [29].

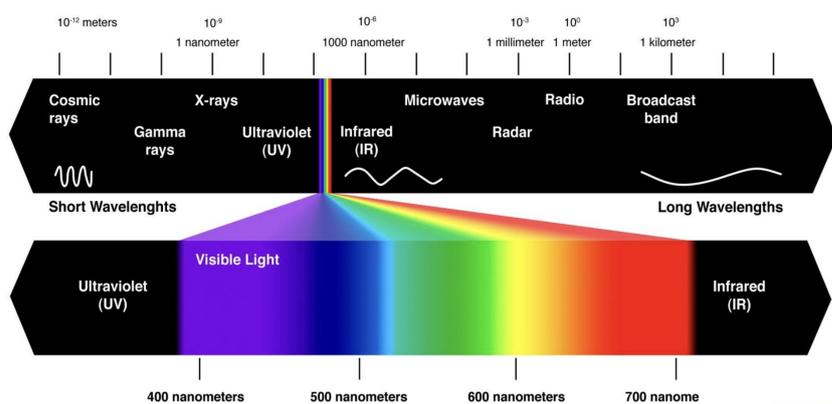


Figura 2.7: Regioni dello spettro UV-Vis [29]

Per le analisi del lavoro di tesi è stato usato lo spettrofotometro UV-Vis Cary 60. Le cuvette utilizzate sono in quarzo da 3 mL, con un cammino ottico da 1 cm. Lo strumento è stato utilizzato per la caratterizzazione del reattivo di Benedict, ossia il reagente per la determinazione degli zuccheri, e per la caratterizzazione delle soluzioni di glucosio e di polifenoli.

2.2.5 Diffrattometria a raggi X

La diffrazione a raggi X (XRD) su polveri è una tecnica analitica non distruttiva impiegata principalmente per determinare le fasi cristalline in un campione solido. Questa tecnica si basa sulla diffrazione dei raggi X, che si ha quando un fascio di raggi X incide su un materiale cristallino.

Quando un fascio di raggi X incide su un materiale cristallino, gli atomi all'interno del cristallo agiscono come sorgenti di raggi X in tutte le direzioni, per un fenomeno di scattering (o di diffusione).

Il fenomeno della diffrazione dei raggi X è descritto dalla legge di Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (2.3)$$

Il quale descrive il fenomeno di diffrazione in termini di onde riflesse dai piani cristallografici secondo un angolo θ , dove

n , ordine di diffrazione (che è un numero intero);

λ , lunghezza d'onda dei raggi X incidenti;

d , distanza tra i piani reticolari nel cristallo;

θ , angolo di incidenza del fascio.

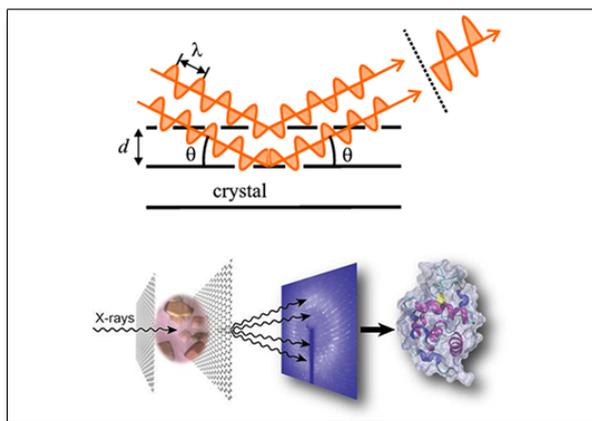


Figura 2.8: XRD, legge di Bragg [30]

Per la caratterizzazione dei materiali, come la silice SBA-15, si eseguono analisi sia a bassi angoli che ad alti angoli. A bassi angoli si analizza l'ordine strutturale a lungo raggio, mentre ad alti angoli si analizza la struttura cristallina. L'analisi è stata effettuata utilizzando lo strumento Empryan Panalytical, studiando sia gli alti angoli (da 2° a 60°) che i bassi angoli (da 0° a 6°).

2.2.6 Spettroscopia fotoelettronica a raggi X - XPS

La spettroscopia elettronica di superficie, ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), è una tecnica analitica che consente di studiare la superficie dei materiali solidi. In particolare, con l'acronimo XPS, si intende la spettroscopia fotoelettronica a raggi X. Questa tecnica sfrutta raggi X con energia costante per l'emissione degli elettroni eccitati da fotoni, i quali vengono raccolti per generare in output lo spettro.

Il fenomeno fisico su cui si basa la XPS è l'effetto di fotoemissione (A. Einstein), secondo il quale un elettrone eccitato da un fotone ad elevata energia, come i raggi X, si libera allo stato solido. Questo effetto è descritto dalla legge della conservazione dell'energia [32]:

$$BE = h\nu - KE - \phi \quad (2.4)$$

Con

BE, energia di legame;

KE, energia cinetica dell'elettrone fotoemesso;

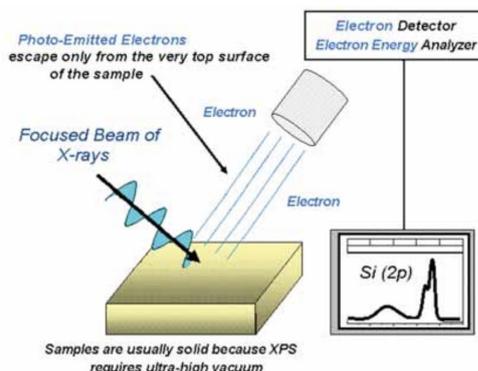


Figura 2.9: Schema di uno strumento XPS [31]

$h\nu$, energia del fotone incidente;

ϕ , funzione lavoro per l'estrazione dell'elettrone.

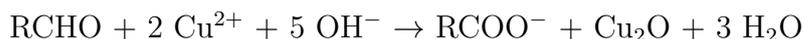
Dunque, lo strumento, sulla base del tipo di sorgente utilizzata (diverso valore di $h\nu$ in base alla sorgente) e sulla base del valore di KE raccolto, riporta sullo spettro un valore di intensità (I) in funzione dell'energia di legame (BE) [33].

Attraverso questa tecnica di caratterizzazione è dunque possibile ottenere informazioni sugli elementi chimici di superficie e sul loro stato di legame.

Lo strumento utilizzato è il VersaProbe 5000 della Physical Electronic Instruments, con sorgente una radiazione monocromatica Al $K\alpha$ 1486.6 eV.

2.3 Metodo di Benedict [23]

Per la determinazione degli zuccheri viene utilizzato il metodo di Benedict. Attraverso questo metodo zuccheri riducenti, come ad esempio il glucosio, possono essere rilevati nel range 0.167 – 10 mg/mL con un'accuratezza superiore al 97 %. Il metodo sfrutta la capacità riducente dei gruppi carbonilici liberi, presenti nel glucosio, di ridurre gli ioni metallici; in particolare nel metodo di Benedict, in un ambiente basico, si promuove la riduzione del rame Cu^{2+} a Cu^+ , con formazione di precipitati di Cu_2O . La reazione netta che avviene tra il gruppo aldeidico e lo ione Cu^{2+} è:



La concentrazione di zuccheri è quindi valutata attraverso uno spettrofotometro UV-Vis in base al viraggio di colore della reazione. Partendo da una soluzione a

concentrazione nota di solfato di rame, che presenta un picco di assorbanza a 740 nm [23] e aumentando la concentrazione di glucosio si ha una diminuzione dell'assorbanza a 740 nm proporzionale alla quantità di glucosio presente in soluzione. Pertanto questo valore di lunghezza d'onda è stato considerato per la costruzione della retta di calibrazione.

Il principale svantaggio di questo metodo risiede nella non differenziazione degli zuccheri riducenti in una soluzione complessa [6].

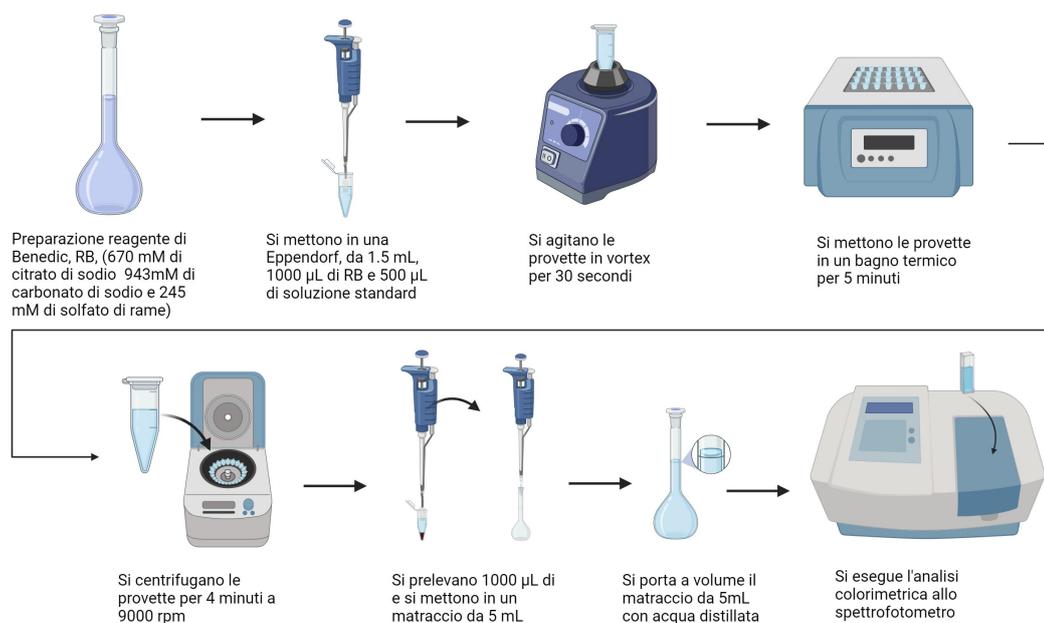


Figura 2.10: Schema del metodo di Benedict

Per la determinazione della procedura analitica si parte dalla calibrazione del rame. Si preparano le soluzioni madri di citrato di sodio (1.75 M in 10 mL), di carbonato di sodio (2.5 M in 10 mL) e di solfato di rame (1 M in 10 mL). Per l'ottenimento della retta di calibrazione del rame si preparano soluzioni a concentrazione fissa di citrato di sodio (670 mM), e di carbonato di sodio (943 mM) variando la concentrazione di solfato di rame (0; 10; 50; 100; 150; 200; 220; 245; 250; 300 mM) in matracci da 5 mL. Si prelevano 1000 µL e si pongono in una provetta Eppendorf da 1.5 mL, portando a volume con 500 µL di acqua distillata. Questo passaggio viene eseguito per ognuna delle 10 soluzioni a concentrazione di rame variabile. A questo punto si opera con una diluizione 1:10 e si esegue l'analisi allo spettrofotometro UV-Vis.

Si procede poi con la costruzione della retta di calibrazione del glucosio. Si aggiungono 1000 µL di reagente di Benedict e 500 µL di standard di glucosio

in Eppendorf da 1.5 mL, per ognuna delle concentrazioni scelte di glucosio (in questo lavoro risultano essere sette). Si agitano con il vortex per 30 secondi e poi si pongono in un bagno termico, per favorire la reazione di ossido-riduzione tra glucosio e rame, per 5 minuti a circa 96°C, trascorsi i quali si lasciano raffreddare in un bagno di acqua fredda. Per separare il precipitato di Cu₂O dalla soluzione si centrifuga, a 9000 rpm per 4 minuti. A questo punto si prelevano con una micro-pipetta delle quantità definite dal rapporto di diluizione 1:10 e si portano a volume con acqua distillata in un matraccio da 5 mL. Si esegue l'analisi allo spettrofotometro e si costruisce la retta di calibrazione effettuando due repliche campionarie per ogni prova.

Infine, sulla base delle concentrazioni di glucosio nelle soluzioni oggetto delle prove di adsorbimento si è vista necessaria la costruzione di una nuova retta di calibrazione del glucosio. Questo è stato eseguito variando i rapporti di diluizione pur mantenendo le concentrazioni finali in retta. Per fare ciò si procede con una prima diluizione 1:2 sul saggio di Benedict a 245 mM di rame. In seguito, si segue il protocollo sopra descritto aggiungendo 1000 µL di saggio di Benedict e 500 µL di standard di glucosio in Eppendorf da 1.5 mL, per ognuna delle concentrazioni scelte. A questo punto si agita in vortex, si scalda e si centrifuga come descritto sopra. Infine, si prelevano con la micro-pipetta delle quantità definite dal rapporto di diluizione 1:5 e si porta a volume con acqua distillata in un matraccio da 5 mL e si esegue nuovamente l'analisi allo spettrofotometro.

Capitolo 3

Funzionalizzazione

La procedura di funzionalizzazione di un materiale, noto come supporto, implica l'introduzione di gruppi funzionali, definiti come funzionalizzanti, sulla superficie del materiale al fine di ottimizzarne le proprietà superficiali e renderlo idoneo a svolgere una specifica funzione.

È essenziale notare che l'efficacia di tale procedura può variare in funzione di diversi parametri. A titolo d'esempio, nel caso in cui si funzionalizzi un materiale poroso, una diminuzione del diametro dei pori può comportare una minore quantità di funzionalizzante legato, a causa di possibili problemi dovuti all'ingombro sterico nell'accesso ai pori di diametro inferiore. In aggiunta la connettività e la geometria dei pori influenzano la diffusione dell'agente funzionalizzante con conseguenze sulla quantità dei gruppi funzionalizzanti legati (loading), seppure in modo non marcato. Per quanto riguarda l'area superficiale, più è alto il numero di siti attivi maggiore sarà il loading. Infine, il volume poroso rappresenta anch'esso un parametro fondamentale e consente di determinare la quantità di funzionalizzante caricabile, poiché è indice dello spazio accessibile al funzionalizzante [34].

Tra i supporti maggiormente funzionalizzati vi è la silice, per via degli ossidrili superficiali che possono dare diverse reazioni. La silice può essere funzionalizzata principalmente con gruppi organici, grazie alla presenza sulla superficie di silanoli (Si-OH) che ne facilitano l'ancoraggio. La funzionalizzazione della silice mesoporosa SBA-15 può avvenire attraverso due vie principali: la sintesi diretta (co-condensazione) o la modifica post-sintesi (innesto o grafting).

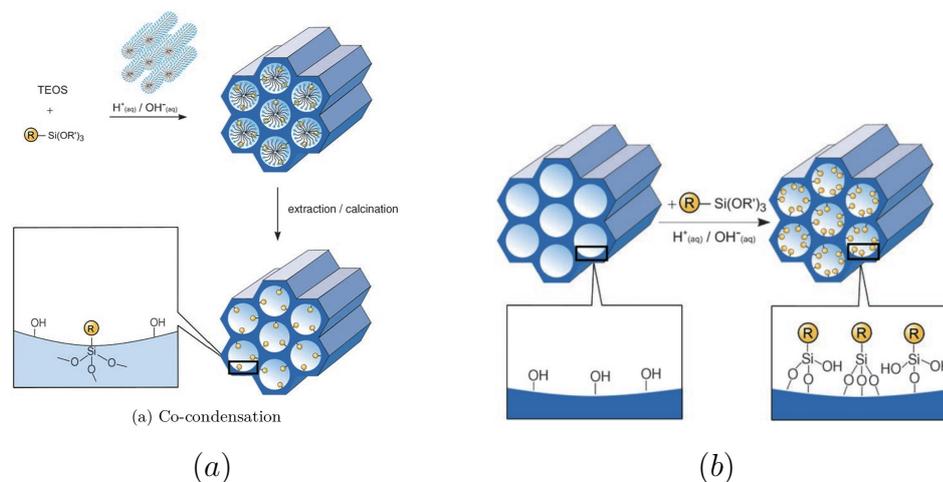


Figura 3.1: (a) Funzionalizzazione attraverso sintesi diretta (co-condensazione); (b) Funzionalizzazione attraverso modifica post-sintesi (innesto) [35]

La funzionalizzazione per co-condensazione, figura 3.1 (a), avviene attraverso la contemporanea condensazione dei precursori della silice e dei funzionalizzanti. In questo modo si ha una distribuzione più omogenea dell'agente funzionalizzante e si evita il fenomeno del pore blocking. Quando le concentrazioni di organosilani sono superiori al 40 % questa tipologia di funzionalizzazione va ad influire sull'ordine strutturale alla mesoscala, portando ad una struttura disordinata [35]. L'altro limite rilevante di questa via di funzionalizzazione risiede nella scelta dell'organosilano che deve essere fatta evitando la separazione di fase e la scissione del legame Si-C. In aggiunta richiede, in alcuni casi, grandi quantità di solventi organici risultando quindi antieconomica e impattante a livello ambientale [36].

La funzionalizzazione post-sintesi, figura 3.1 (b), può avvenire sia sulla superficie esterna che su quella interna, attraverso grafting nei pori vuoti della silice. Questo tipo di funzionalizzazione, soprattutto se gli agenti funzionalizzanti sono molecole voluminose, può dare origine a fenomeni di occlusione dei pori [35]. Inoltre, la funzionalizzazione post-sintesi risulta dipendente dalla quantità di silanoli presenti sulla superficie della silice [36].

Attraverso la funzionalizzazione si può ottenere un miglioramento delle capacità di adsorbimento della silice. In quest'ottica nel presente lavoro di tesi, la silice mesoporosa è stata funzionalizzata con (3-amminopropil)trietossisilano (APTES) per favorire l'adsorbimento di zuccheri e, in prospettiva futura, di polifenoli. L'APTES è uno degli ammino-silani più utilizzati per la funzionalizzazione delle silici. Questo perchè i silani dell'APTES si legano per reazione di condensazione

con i silanoli superficiali della silice, mentre il gruppo amminico rimane esposto e, quindi, è disponibile per il processo di adsorbimento, figura 3.2, [37]. Inoltre, l'APTES può legare la silice in modo monodentato, bidentato o tridentato in funzione del numero di legami che si formano tra il silano dell'APTES e i silanoli della silice.

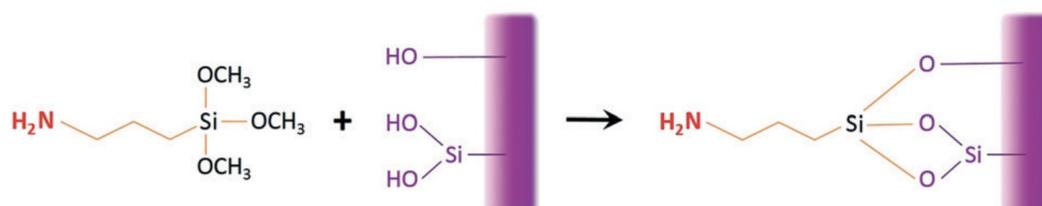


Figura 3.2: Reazione di condensazione tra APTES e silice [37]

3.1 Procedura di funzionalizzazione

Nel presente lavoro di tesi si segue il procedimento di funzionalizzazione post-sintesi, della silice SBA-15 con APTES, riportato in letteratura nei paper di Castiglioni et al. [1] e di Fiorilli et al. [38]. In figura 3.3 è mostrata schematicamente la procedura seguita.

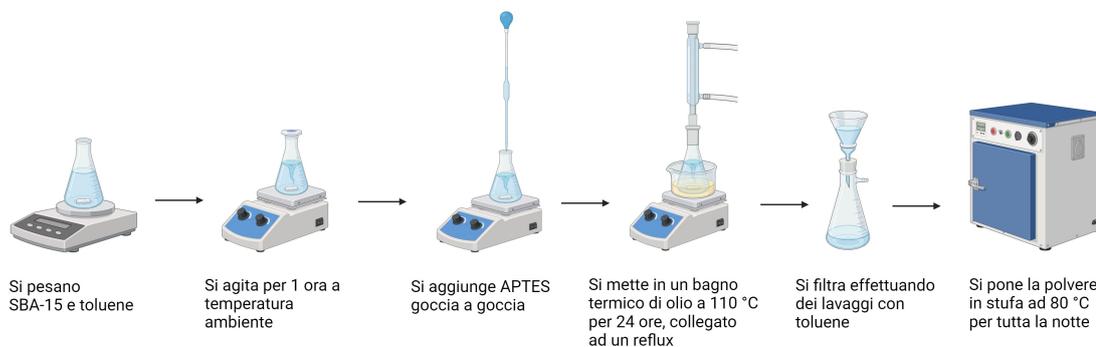


Figura 3.3: Procedura di funzionalizzazione della silice SBA-15 con APTES

Si miscelano per 1 ora 1 g di SBA-15 e 200 mL di toluene a temperatura ambiente. Trascorso il tempo indicato si aggiunge goccia a goccia 1 mL di APTES continuando a miscelare e si pone poi in un bagno di olio a 110 °C per 24 ore, sempre in agitazione, con un reflux con acqua, come mostrato in figura 3.4. Dato che il toluene evapora a 110 °C, il reflux consente di far ricondensare i vapori, che ricadono come condensa nell'ampolla. Si procede, poi, con la filtrazione e con il

lavaggio per 3 volte con toluene. Infine, si pone il solido filtrato in stufa a 80°C per una notte.



Figura 3.4: Reflux

In seguito per ottenere un maggiore quantitativo di SBA-15 funzionalizzata si è valuta la possibilità di uno scale-up del processo. In particolare, si è proceduto come descritto sopra, ma raddoppiando le quantità; sono stati utilizzati quindi 2 mL di APTES, 2 g di SBA-15 e 400 mL di toluene. L'analisi dei materiali ottenuti tramite scale-up di processo sarà presentata nel capitolo successivo.

Seguendo quanto riportato nel paper di Castiglioni et al. [1] la funzionalizzazione è stata eseguita anche con un quantitativo doppio di APTES, utilizzando 2 mL di APTES, 200 mL di toluene e 1 g di SBA-15.

3.2 Scale-up industriale della funzionalizzazione

In un'ottica di produzione industriale dell'agente funzionalizzante si può pensare ad uno scale-up nettamente superiore a quello effettuato in laboratorio. Si ipotizza dunque un sistema del tipo in figura 3.5, lasciando ad uno sviluppo futuro la verifica di fattibilità del seguente processo.

Lo schema d'impianto è formato da un reattore batch agitato con una camicia esterna nella quale viene inviato vapore a 110°C. Si ipotizza l'invio di vapore in

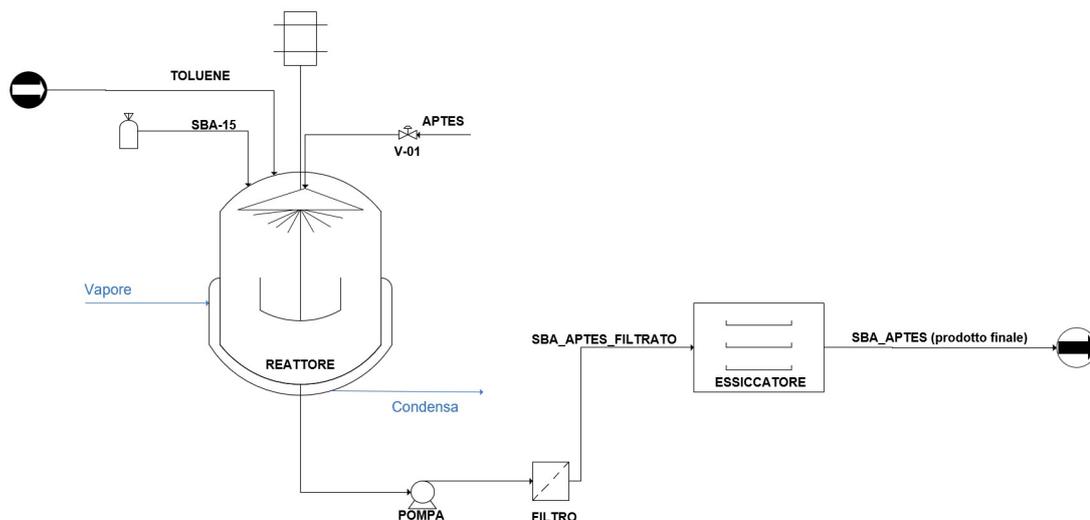


Figura 3.5: Bozza di uno schema di impianto per la funzionalizzazione industriale di SBA-15 con APTES

camicia e non di olio diatermico, come nella procedura di laboratorio, per il minore costo e per il minor sporcamento dell'utility vapore.

Nel reattore vengono inizialmente caricati SBA-15 in polvere e toluene liquido, poi attraverso un sistema a pioggia viene introdotto l'APTES, al fine di simulare il caricamento gocciola a gocciola che si esegue in laboratorio. Trascorso il tempo necessario per l'ancoraggio, che in scala di laboratorio risulta essere di 24 ore, si procede con la filtrazione e si invia il ritentato all'essiccatore per ottenere il prodotto finale, ossia l'adsorbente in polvere.

I punti chiave per la realizzazione su scala industriale di questo impianto sono i tempi e le quantità. Per quanto riguarda i tempi si deve valutare una riduzione dei tempi di reazione e di essiccamento, che in scala di laboratorio sono rispettivamente 24 e 8 ore. Per quanto riguarda le quantità va fatta una valutazione sulla base dei volumi dei reflui che dovranno essere trattati con questo adsorbente. In particolare, ipotizzando di dover trattare 5000 L/anno di refluo oleario e che, secondo quanto riportato in letteratura per sistemi simili [1], siano necessari 0.25 g di adsorbente ogni 20 mL di soluzione da trattare si calcola la quantità necessaria di adsorbente da produrre all'anno, ossia circa 62500 kg/anno. Questa prima stima è stata effettuata senza considerare una possibile rigenerazione dell'adsorbente e suo riutilizzo nel processo. Infatti per rendere il sistema meno impattante si potrebbe supporre un processo di adsorbimento su colonne di adsorbimento a letto fisso, nelle quali avvengono a rotazione le fasi di adsorbimento e rigenerazione dell'adsorbente, fino

a suo completo esaurimento. Questo risulta fondamentale, nell'ottica futura, di recupero dei polifenoli dai reflui.

Noto che ogni ciclo produttivo richiede circa 2 giorni, si stima una produzione di 343 kg/ciclo. Dai dati ottenuti in laboratorio si è visto come la resa del processo di funzionalizzazione con scale up di laboratorio sia pari a circa il 95%, infatti a partire da 2g di silice e 2 mL di APTES si ottengono circa 1.9 g di silice funzionalizzata; sulla base di ciò per ottenere 343 kg di adsorbente per ogni ciclo si deve partire da circa 362 kg di silice e 362 mL di APTES.

Capitolo 4

Caratterizzazione della silice SBA-15 funzionalizzata con APTES

In questo capitolo sono riportati i dati ottenuti dalla caratterizzazione della silice tale e quale e della silice funzionalizzata con APTES. Si pone particolare attenzione sulla funzionalizzazione e sul suo scale-up poiché i campioni così ottenuti sono risultati coerenti con quanto riportato in letteratura e, quindi, sono stati utilizzati per i test di adsorbimento. Vengono brevemente riportati anche i dati ottenuti dalla funzionalizzazione con una quantità doppia di APTES.

4.1 Analisi termogravimetrica

La quantità superficiale dei gruppi leganti, in questo caso APTES, su SBA-15 viene tenuta in considerazione nell'analisi dei dati ottenuti con la TGA. L'ambiente di reazione riveste un ruolo importante. Infatti, se la reazione avviene in ambiente non acquoso, come il toluene, si può evitare l'idrolisi dell'APTES, come dimostrano precedenti studi [22], i quali affermano che la densità di ancoraggio in acqua sia inferiore a quella in ambiente non acquoso. Inoltre, è stato dimostrato che la densità di ancoraggio diminuisce eseguendo un risciacquo con acqua; ciò è dovuto all'idrolisi del gruppo silossano catalizzata dal gruppo amminico.

In figura 4.1 è illustrata la curva termogravimetrica della silice SBA-15 funzionalizzata con APTES. Per confronto la stessa funzionalizzazione è stata effettuata anche su un lotto differente della stessa silice (definito lotto C); i risultati sono mostrati in figura e indicati con il nome SBA_APTES_lotto C. Inoltre, viene riportata la curva termogravimetrica del campione ottenuto con lo scale-up del processo di funzionalizzazione (campione SBA_APTES_SU). L'andamento comparabile delle tre curve conferma la riproducibilità della funzionalizzazione e l'efficacia del processo di scale-up.

La perdita iniziale di massa fino a circa 473 K è data dall'evaporazione dell'acqua fisisorbita nei campioni in esame. Tra 473 K e 1100 K si osserva un'ulteriore perdita

di circa l'8 % per SBA_APTES_SU_lotto C, del 9 % per SBA_APTES_lotto A e per SBA_APTES_SU_lotto A, data dalla decomposizione del gruppo organico e dalla condensazione dei silanoli superficiali. Inoltre, si osserva, che le temperature caratteristiche, alle quali la curva subisce una netta variazione in massa, sono coerenti con le temperature tipiche della degradazione dell'ammina e sono in accordo con quanto riportato nel paper di Castiglioni et al. [1] e nell'articolo di Qiao et al. [22]. Da letteratura si osserva, inoltre, che sopra i 723 K si ha la decomposizione termica del legame C-Si [22].

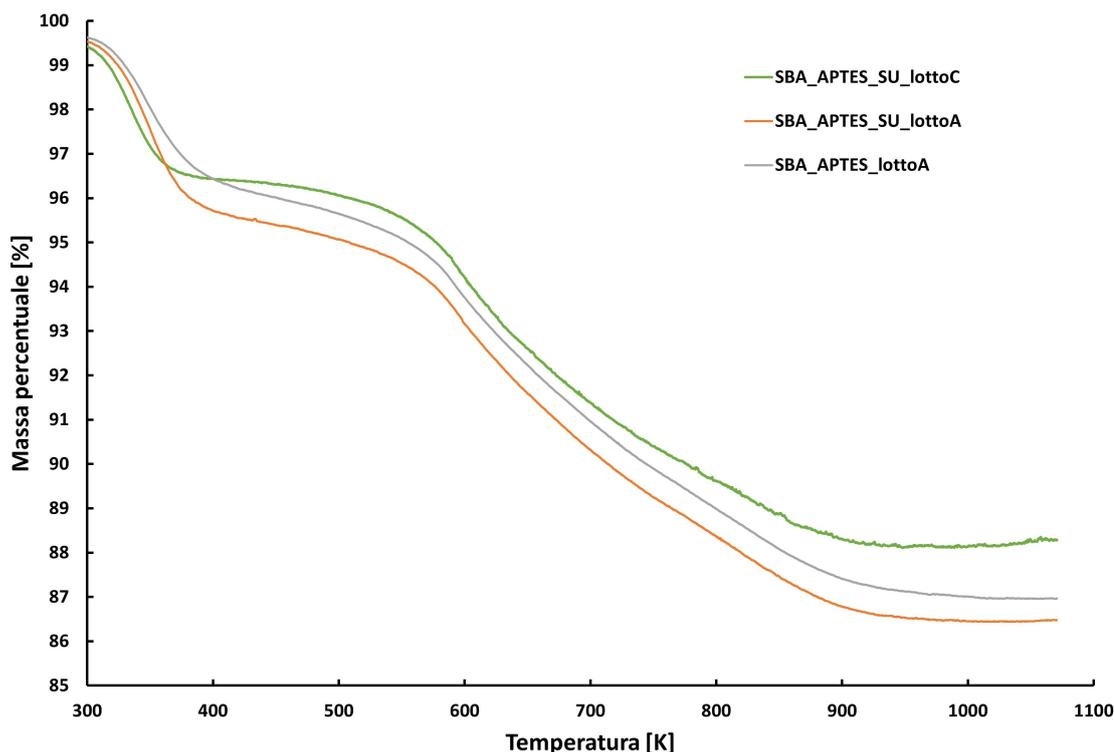


Figura 4.1: TGA - SBA-15 funzionalizzata con 1ml e 1ml_{X2} di APTES

Dalla TGA si può, quindi, ricavare la quantità di ammina ancorata sulla superficie. In particolare, per affrancarsi del contributo dell'acqua fisisorbita si considera la perdita in massa percentuale tra 473 e 1100 K, attraverso l'equazione (2.1). Inoltre, come riportato in letteratura nell'articolo di Qiao et al. [22] si assume che la perdita in peso sia data dalla scissione del legame C-Si, considerando una struttura dell'APTES monodentata, che porta al rilascio del gruppo $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, con massa molecolare 58 g/mol, come mostrato in figura 4.2

Sulla base della massa molecolare delle specie perse, il contenuto di ammine sulla superficie risulta essere 1.53 mmol/g per il campione SBA_APTES e 1.51

mmol/g per il campione SBA_APTES_SU , ossia circa $5.3 \cdot 10^{-21}$ mmol/nm². In termini di numero di siti attivi si ottiene circa 1.53 meq/g.

Il numero di gruppi di propilammina per nm² risulta essere pari a 3.2. Sulla base della letteratura si osserva che il numero di silanoli per nm² sulla superficie della SBA-15 sia pari a 3.7 [39]. Si conferma dunque la validità dell'ipotesi che ogni molecola di APTES consumi un silanolo, e dunque che il numero di molecole di APTES legate sia pari al numero di silanoli [39] . Questo dato mostra che il ricoprimento ottenuto corrisponde all'avere occupato la quasi totalità dei silanoli disponibili.

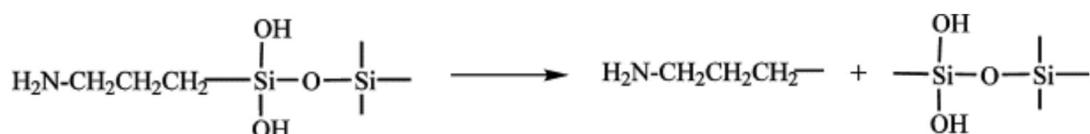


Figura 4.2: Rottura legame C-Si

4.2 Adsorbimento di azoto

In figura 4.3 e in figura 4.4 si riportano, rispettivamente, le isoterme di adsorbimento e la distribuzione dimensionale dei pori.

In figura 4.3 è mostrato il confronto tra l'isoterma del campione di riferimento (silice tale e quale, denominata SBA_ref), e quella dei campioni funzionalizzati con procedura standard e con scale-up (definiti rispettivamente SBA_APTES e SBA_APTES_SU). Tutte e tre le curve hanno un andamento caratteristico della classe IV, ossia dei materiali mesoporosi, con coppia di isteresi di tipo H1, ossia tipico dei pori cilindrici uniformi e paralleli. Si osserva inoltre che i campioni funzionalizzati presentano un volume adsorbito minore rispetto al riferimento, coerentemente con una parziale occupazione dei pori del supporto da parte dei gruppi amminici.

La distribuzione dimensionale dei pori è stata valutata con il modello DFT, come mostra la figura 4.4. Si osserva che la dimensione dei pori risulta maggiore nel riferimento, in accordo con la formazione del layer di ammine sulla superficie dei pori, che ne diminuisce quindi il diametro.

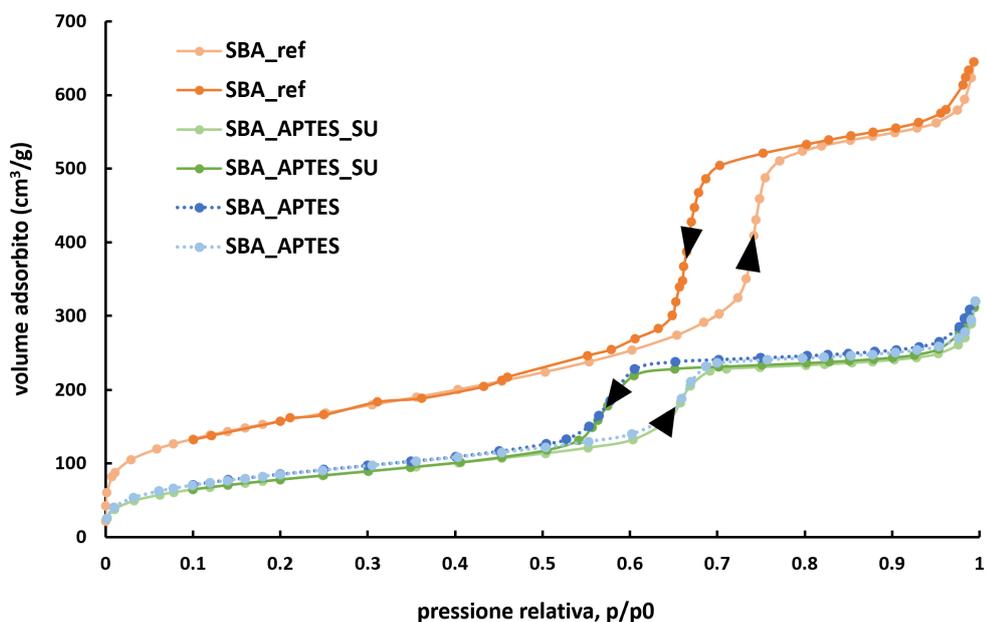


Figura 4.3: Isotherme di adsorbimento - confronto tra riferimento e la silice funzionalizzata con procedura standard e con scale up

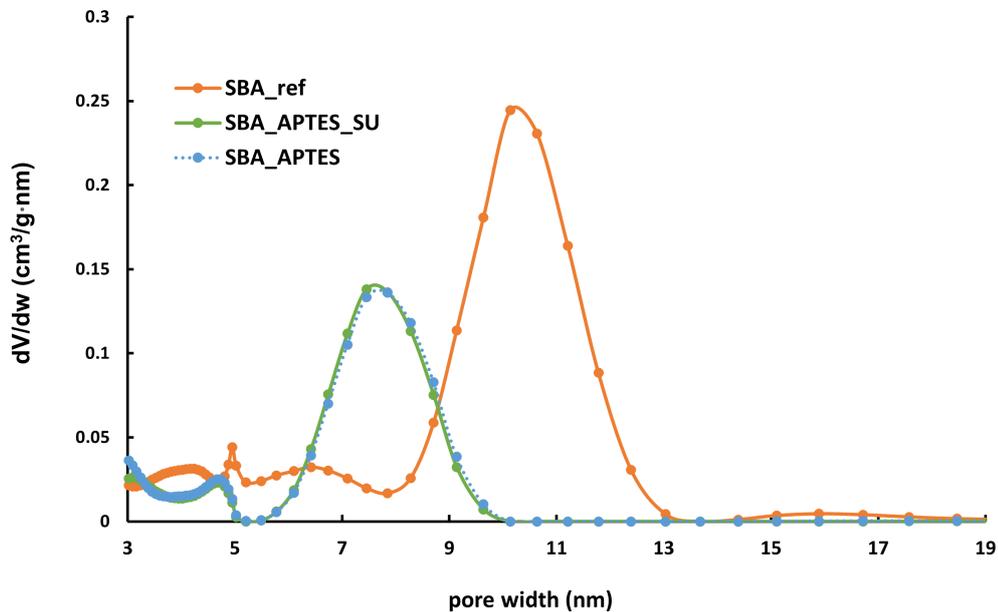


Figura 4.4: Distribuzione dimensionale dei pori - confronto tra riferimento (SBA-15 8nm) e SBA-15 8nm funzionalizzata con APTES(x2)

Dalla tabella 4.1 si evince maggiormente la variazione dei valori di interesse. In particolare, si osserva una netta diminuzione dell'area superficiale specifica nei campioni funzionalizzati. Si ha anche una diminuzione del volume poroso e del diametro dei pori. Questo conferma l'avvenuta funzionalizzazione del supporto con le catene di propilammina. Inoltre, il fatto che la popolazione dei pori, a seguito della funzionalizzazione, non abbia subito un allargamento bensì una traslazione verso diametri inferiori indica che la distribuzione delle ammine è omogenea all'interno delle porosità. Infine, si osserva come il campione ottenuto tramite procedura standard e quello ottenuto tramite scale-up siano comparabili.

Tabella 4.1: Confronto tra i parametri caratteristici della silice tale e quella della silice funzionalizzata con procedura standard e con scale-up

	SBA_ref	SBA_APTES	SBA_APTES_SU
Area superficiale specifica [m ² /g]	669	309	285
Volume poroso [cm ³ /g]	0.71	0.42	0.40
Diametro dei pori [Å]	96	79	75

4.3 Spettroscopia infrarossa

In figura 4.5 è riportato lo spettro FT-IR della silice tale e quale (SBA_ref), del campione funzionalizzato con procedura standard (SBA_APTES) e del campione funzionalizzato con scale-up (SBA_APTES_SU). Nei campioni in esame le lunghezze caratteristiche sono [40]:

- Stretching C-H tra 3000 - 2500 cm⁻¹;
- Silanoli isolati - stretching Si-OH a 3750 cm⁻¹;
- Silanoli interagenti - stretching tra 3700 - 3400 cm⁻¹;
- Ammina - stretching N-H tra 3400 - 3300 cm⁻¹;
- Ammina - bending N-H a 1650 - 1580 cm⁻¹;

Nello specifico il riferimento mostra il picco caratteristico dei silanoli isolati a circa 3750 cm⁻¹ e la banda larga dei silanoli interagenti tra 3400 e 3600 cm⁻¹. Nello

spettro dei campioni funzionalizzati con APTES si osservano i picchi caratteristici delle ammine a 1600 cm^{-1} e a 3350 cm^{-1} . Si ha, inoltre, il picco dato dallo stretching del C-H a 2900 cm^{-1} . Si nota anche, che nei campioni funzionalizzati, scompare il picco dei silanoli isolati, poiché questi sono impegnati in legami a idrogeno con le ammine. Infine, anche in questo caso i campioni funzionalizzati (SBA_APTES e SBA_APTES_SU) presentano caratteristiche confrontabili a riprova dell'efficacia dello scale-up.

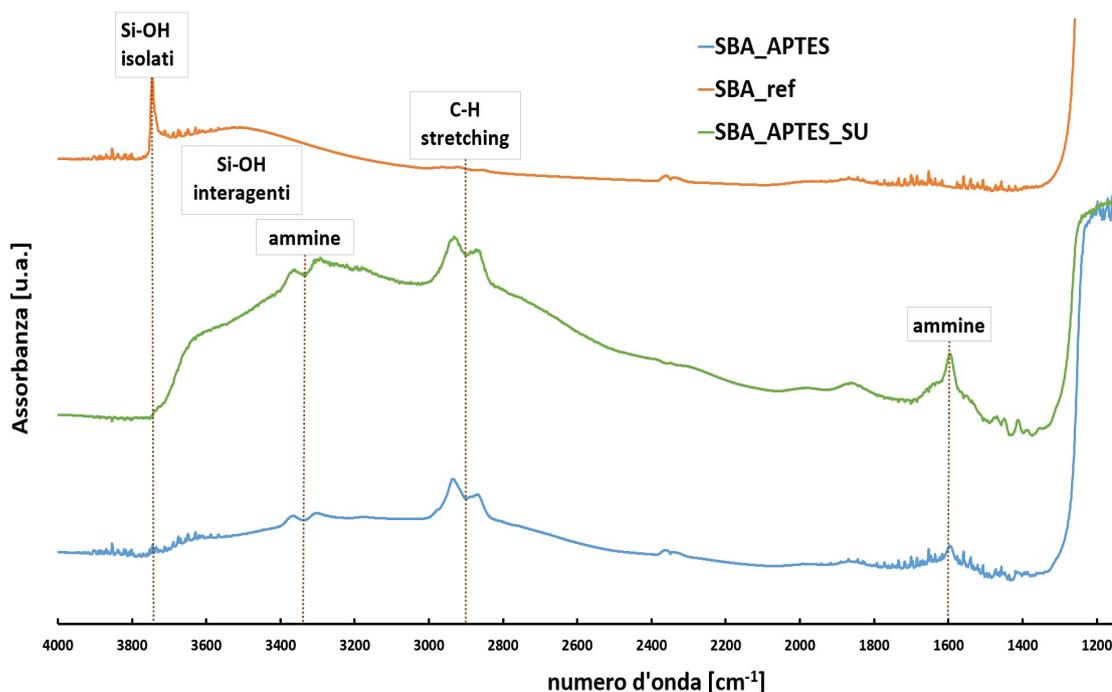


Figura 4.5: Spettro FT-IR

4.4 Diffrazione a raggi X

In figura 4.6 è mostrato lo spettro di diffrazione ad alti angoli del riferimento e dei campioni funzionalizzati. In tutti i campioni si osserva la presenza dello scattering caratteristico della silice amorfa a valori di 2θ tra 15° e 30° .

Alti angoli

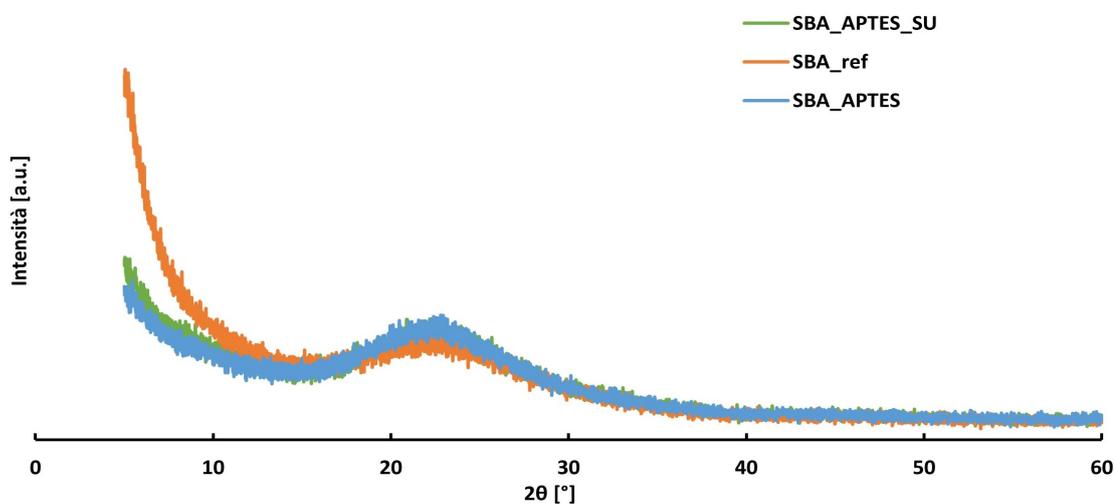


Figura 4.6: Spettro XRD alti angoli

In figura 4.7 è mostrato lo spettro di diffrazione a bassi angoli. Si osservano, in particolar modo nel riferimento, i picchi caratteristici della struttura esagonale: (100), (110), (200) pari a 0.93° , 1.60° e 1.85° rispettivamente [38]. Inoltre, nel campione funzionalizzato i picchi caratteristici sono meno marcati, questo per via della variazione dello scattering.

Bassi angoli

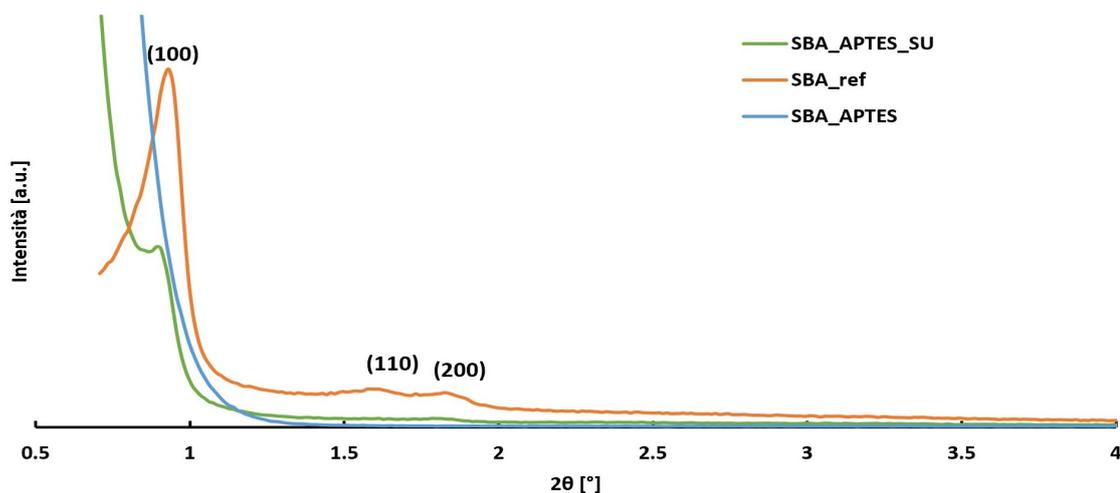


Figura 4.7: Spettro XRD bassi angoli

4.5 Spettroscopia fotoelettronica a raggi X - XPS

Il campione SBA_APTES_SU è stato sottoposto ad analisi XPS. Questa misura permette di valutare gli elementi presenti sulla superficie del campione, il loro stato chimico e la quantità. In particolare, il numero di atomi, nell'intorno chimico considerato, è proporzionale all'intensità del picco. Per tale motivo sono riportati di seguito lo spettro totale, figura 4.8, nonché gli ingrandimenti del picco per C(1s), in figura 4.9, e per N(1s), in figura 4.10.

I picchi caratteristici osservati al XPS sono [41]:

- N in NH₂ non protonato a 399.6 eV;
- N in NH₃⁺ protonato a 401.7 eV;

Dall'analisi XPS si osserva, quindi, come gli ammino gruppi sulla superficie siano in parte protonati. Va, però sottolineato che le condizioni di test XPS sono di vuoto spinto, mentre le condizioni di adsorbimento sono a pressione atmosferica e in ambiente acquoso.

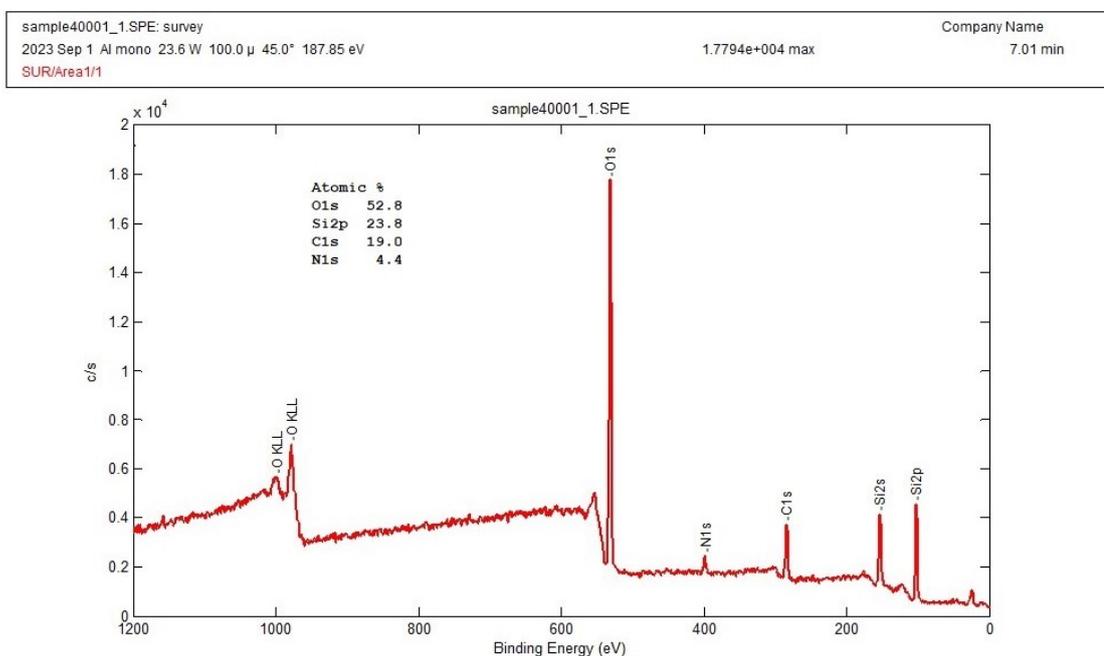


Figura 4.8: Spettro XPS del campione SBA_APTES_SU

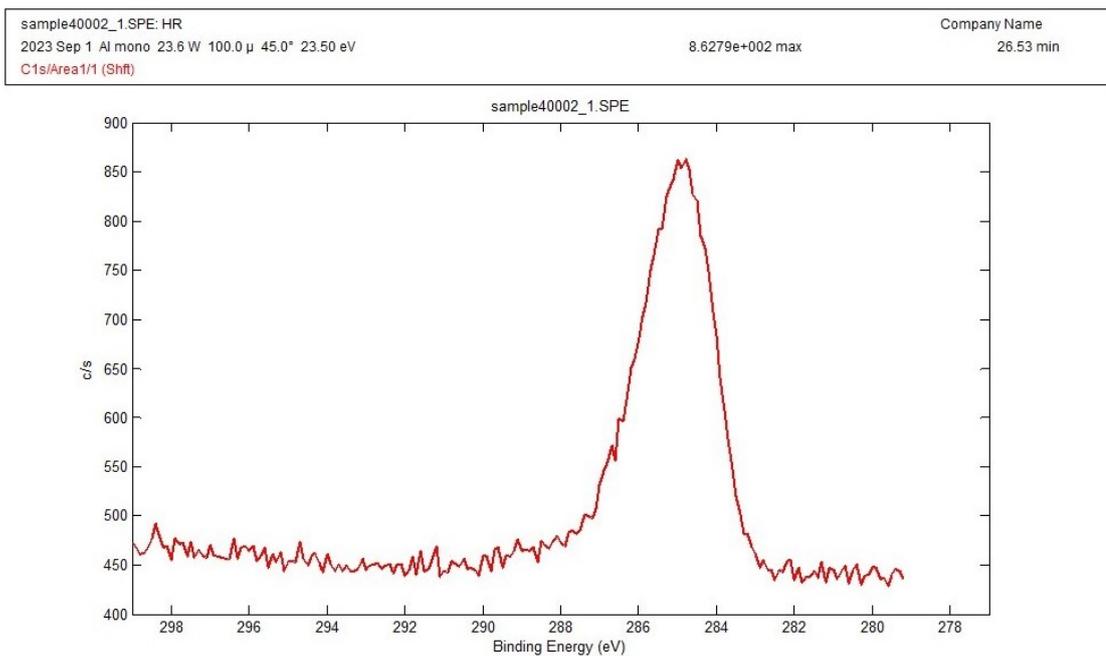


Figura 4.9: Spettro XPS: ingrandimento del picco per C(1s)

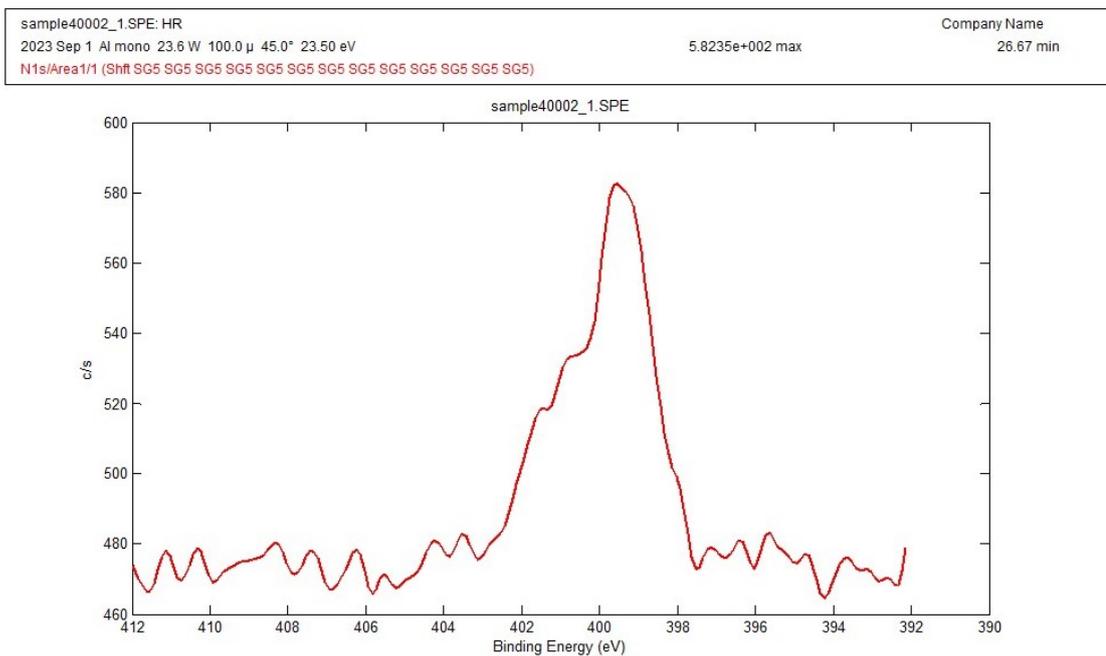


Figura 4.10: Spettro XPS: ingrandimento del picco per N(1s)

4.6 Caratterizzazione SBA-15 funzionalizzata con 2 mL di APTES

I dati ottenuti dalla caratterizzazione della SBA-15 funzionalizzata con un quantitativo doppio di APTES (definita SBA_APTESx2) sono di seguito riportati. In particolare in figura 4.11 è riportato il confronto dell'analisi termogravimetrica tra quanto ottenuto nel presente lavoro e quanto riportato nel paper di Castiglioni et al. [1].

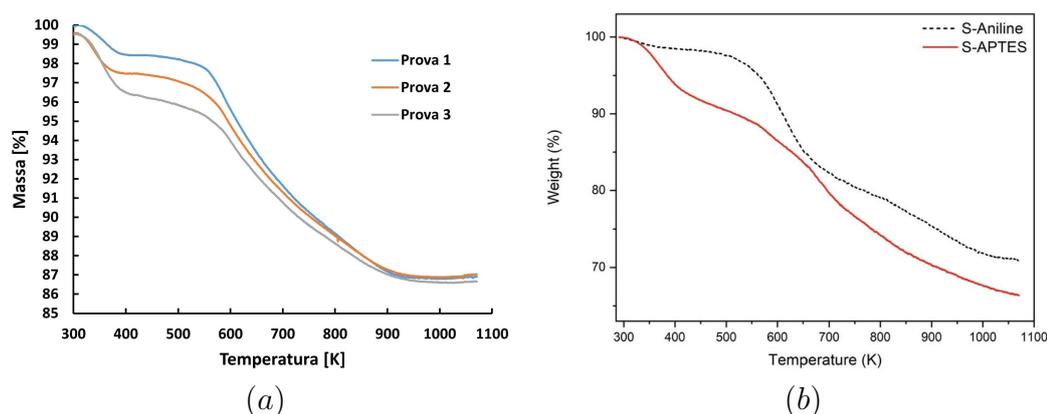


Figura 4.11: (a) TGA su SBA_APTESx2; (b) TGA Paper [1]

Va, inoltre, sottolineato che la prova 3 è stata effettuata su un supporto appartenente allo stesso lotto di quello della funzionalizzazione dei campioni SBA_APTES e SBA_APTES_SU, mentre le prove 1 e 2 sono state effettuate utilizzando un lotto diverso. Questa scelta di cambiare lotto è dovuta al voler verificare se la differenza sul risultato rispetto all'articolo di Castiglioni et al. fosse dovuta al lotto usato, dunque per verificare l'indipendenza dei dati dal lotto.

In tabella 4.2 sono riportati i dati risultanti delle perdite in massa. Analizzando questi risultati si nota l'indipendenza del risultato dal lotto scelto per il supporto. Infatti la differenza di perdita in massa tra i due lotti risulta minima.

Tabella 4.2: Perdite in massa percentuali totali. Prova 1: senza effettuare il lavaggio con toluene; Prova 2: viene effettuato il lavaggio con toluene e si aggiunge una fase di centrifuga per la separazione; Prova 3: procedimento descritto nella sezione 2.2

	Prova 1	Prova 2	Prova 3	Paper [1]
Perdita in massa [%]	13.1	12.9	13.3	25.6

Per quanto riguarda i dati ottenuti dall'analisi termogravimetrica sul campione SBA_APTES, si osserva come essi siano in linea con i dati di letteratura. Come, ad esempio nell'articolo *Surface Functionalization of SBA-15 for Immobilization of Myoglobin* [42], nel quale vengono usate le seguenti quantità: 1g di SBA-15, 1 mL di APTES e 50 mL di toluene; e con un procedimento simile, nel quale la polvere ottenuta viene filtrata, lavata ed essiccata. Si ottiene una perdita di massa percentuale intorno al 13 % tra 473 e 1100 K, comparabile con quella ottenuta nel presente lavoro di tesi.

Anche in ulteriori articoli presenti in letteratura si osserva come i valori siano perfettamente in linea con quelli teorici, nell'articolo *Surface functionalization of SBA-15 particles for amoxicillin delivery* viene riportato come il dato teorico per 1mL di APTES sia 17.3 % [43], dunque avendo ottenuto un 13.5 % circa si ritiene che la funzionalizzazione sia avvenuta con successo.

Inoltre, sulla base di quanto riportato nella sezione 4.1 Analisi termogravimetrica) si osserva come la funzionalizzazione con 1 mL di APTES sia avvenuta con successo in quanto i silanoli disponibili sono stati quasi totalmente occupati. Si suppone dunque che la differenza di perdita in massa ottenuta da Castiglioni et al. sia quasi il doppio rispetto a quella ottenuta in questo lavoro di tesi poiché la funzionalizzazione nel loro caso non ha coinvolto solo la superficie.

Quello che si osserva è che la perdita in massa percentuale è circa la metà di quella riportata nell'articolo di Castiglioni et al. nonostante il procedimento di funzionalizzazione utilizzato sia lo stesso, a meno del lavaggio iniziale con acqua. La letteratura suggerisce che il lavaggio iniziale possa avere una leggera influenza sull'area superficiale. Nell'articolo di Thielemann et al. [44], si osserva che un lavaggio completo con solventi puri, come acqua ed etanolo, non influenzi significativamente l'uniformità e la struttura porosa. Tuttavia, lo stesso articolo riporta che un lavaggio più mirato può aumentare l'area superficiale dei pori grazie alle reazioni di idrolisi e ricondensazione della silice nella parete dei pori. [44]. Nell'articolo di Luechinger et al. [45] è riportato come il lavaggio con acqua influenzi la quantità di gruppi silanolo (Si-OH) sulla superficie della silice. Questo è dovuto all'idrolisi dei gruppi silossano durante il lavaggio con acqua. Sulla base di questa osservazione si può affermare che la differenza tra il risultato ottenuto e quello presente nel paper di Castiglioni et al. [1] sia dovuta al non aver effettuato il lavaggio iniziale. Si lascia quindi ad una verifica futura l'analisi dell'influenza del lavaggio iniziale con acqua della silice sull'efficacia di funzionalizzazione.

Dai dati ottenuti si evince, dunque, la robustezza del processo di funzionalizzazione.

Infatti si è osservato come lotti diversi abbiano fornito dei risultati simili. Inoltre, si osserva come lo scale-up della funzionalizzazione abbia fornito dei risultati in accordo con la procedura standard.

Capitolo 5

Determinazione degli zuccheri

Per lo studio della determinazione degli zuccheri attraverso il metodo di Benedict è necessaria la costruzione delle rette di calibrazione del rame e del glucosio. I dati ottenuti sono riportati nel seguente capitolo.

5.1 Metodo di Benedict

Per la messa a punto del metodo di Benedict è necessario fare uno studio di calibrazione del rame, al fine di determinare la concentrazione di solfato di rame da utilizzare nel reattivo di Benedict. In particolare si sono analizzate, seguendo la procedura descritta nella sezione 2.3, 10 concentrazioni di rame ed è stata valutata la loro assorbanza a 740 nm, figura 5.1. In tabella 5.1 sono riportati i valori ottenuti per la costruzione della retta di calibrazione.

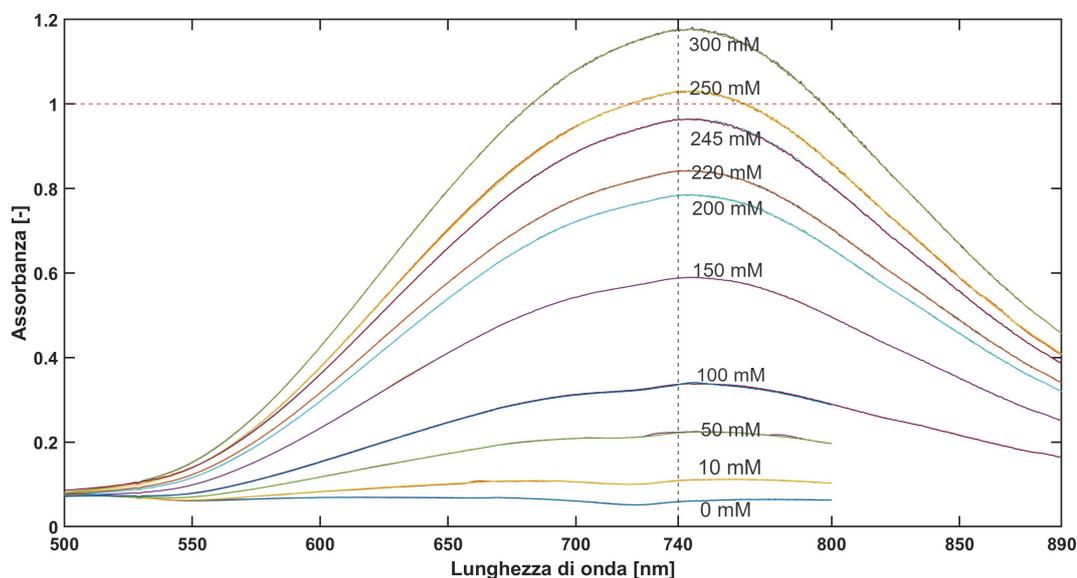


Figura 5.1: Grafico assorbanza vs. lunghezza d'onda del rame

Tabella 5.1: Valori per la costruzione della retta di calibrazione del rame

Concentrazione [mM]	Concentrazione [mg/L]	Assorbanza [-]
0	0	0.059
10	106.4	0.109
50	532	0.222
100	1064	0.336
150	1596	0.588
200	2128	0.784
220	2340.8	0.841
245	2606.8	0.963
250	2660	1.029
300	3192	1.174

In figura 5.2 è riportata la retta di calibrazione del rame sulla base dei dati riportati nella tabella sovrastante.

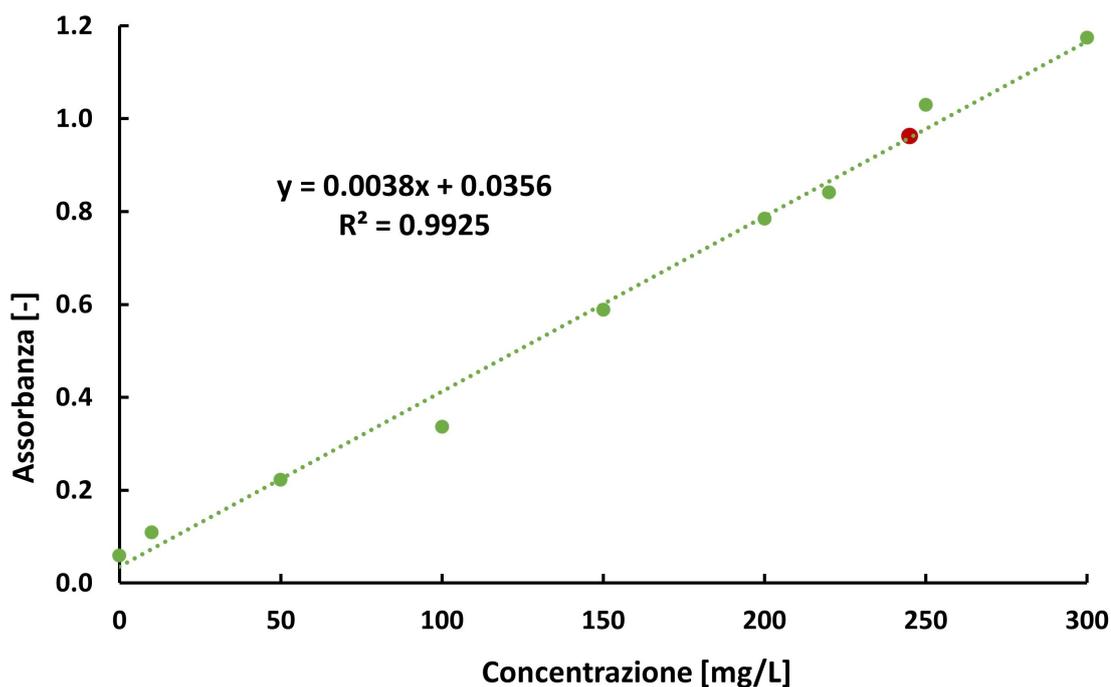


Figura 5.2: Retta di calibrazione del rame

Lo strumento fornisce una misura con un andamento lineare, in conformità con la legge di Lambert-Beer, fino ad un valore massimo di assorbanza pari ad 1. Per la scelta della concentrazione di solfato di rame da tenere fissa per le prove di determinazione degli zuccheri si prende dunque il valore più alto di concentrazione con assorbanza inferiore ad 1, ossia 245 mM (punto rosso in figura 5.2).

Si procede a questo punto, con la costruzione della retta di calibrazione del glucosio. Questo al fine di avere una retta che consenta di calcolare la concentrazione di glucosio in soluzione a partire dal valore di assorbanza ottenuto allo spettrofotometro. In tabella 5.2 sono riportati i dati ottenuti effettuando una diluizione 1:10 nei matracci da 5 mL.

Tabella 5.2: Repliche campionarie per la costruzione della retta di calibrazione del glucosio con diluizione 1:10

Conc. [g/L]	I Replica campionaria		II Replica campionaria	
	Assorbanza [-]	\bar{A} [-]	Assorbanza [-]	\bar{A} [-]
7	0.406	0.407	0.179	0.180
	0.408		0.180	
5	0.456	0.455	0.406	0.405
	0.455		0.404	
4	0.572	0.572	0.482	0.482
	0.572		0.482	
2	0.738	0.736	0.701	0.700
	0.735		0.700	
1	0.852	0.853	0.831	0.832
	0.854		0.832	
0.5	0.906	0.908	0.903	0.903
	0.909		0.903	
0.3	0.913	0.913	0.910	0.910
	0.912		0.911	
0	0.955	0.955	0.955	0.955
	0.954		0.954	

In figura 5.3 è riportata la retta di calibrazione del glucosio sulla base dei dati riportati nella tabella sovrastante.

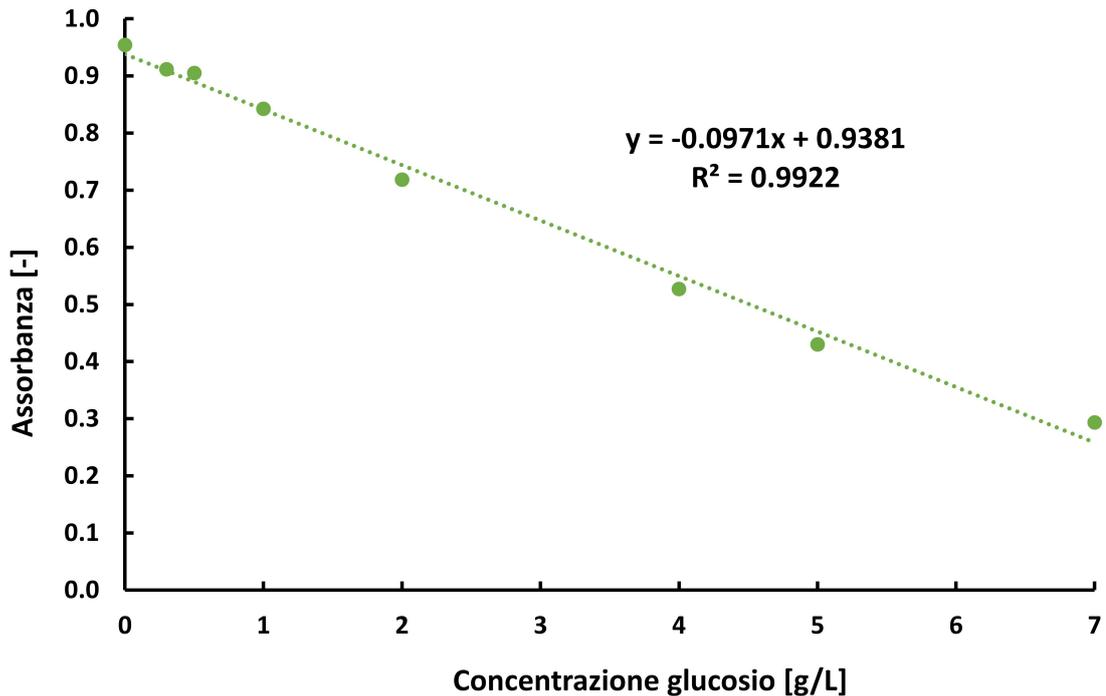


Figura 5.3: Retta di calibrazione del glucosio con diluizione 1:10

Per verificare la qualità del dato analitico ottenuto si calcolano il limite di rilevabilità (LOD), il limite di quantificazione (LOQ), la deviazione standard (DVS), e quella relativa (RSD). La deviazione standard (DVS) è un'indicazione della dispersione dei valori rispetto alla media. Dunque più questo valore sarà vicino a zero più i dati saranno vicini alla media. Mentre la deviazione standard relativa (RSD) dà un'indicazione di quanto sia grande la DVS rispetto alla media [46].

I limiti LOD e LOQ rappresentano il più piccolo valore rilevabile e quantificabile rispettivamente; sotto questo valore la probabilità statistica con cui viene rilevato il campione è troppo bassa. In virtù di ciò sotto questo valore il segnale è equiparato al bianco [47]. Per il calcolo di questi limiti si segue il criterio IUPAC della variabilità dei bianchi o di uno standard prossimo a questo limite [48]:

$$LOD = 3.3 \cdot DVS \quad (5.1)$$

$$LOQ = 10 \cdot DVS \quad (5.2)$$

Ottenendo così un LOD di 0.811 g/L e un LOQ di 2.456 g/L.

Al fine di lavorare su quantitativi ottimali durante le prove di adsorbimento si è

costruita la retta di calibrazione del glucosio a partire da 0.8 g/L, valore del LOD, e considerando una diluizione 1:5 in matracci da 5 mL. È importante sottolineare, che poiché la nuova diluizione è stata effettuata mantenendo costanti le concentrazioni in retta, si è anche operata una diluizione 1:2 del reattivo di Benedict. In figura 5.4 è riportata la retta di calibrazione del glucosio con diluizione 1:5.

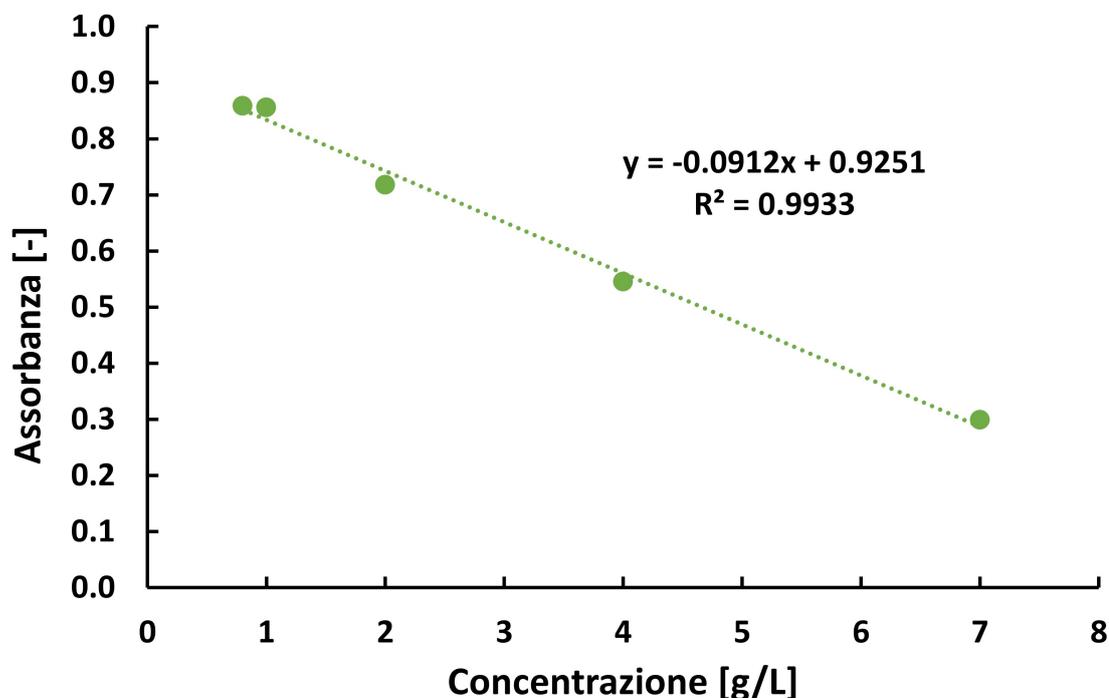


Figura 5.4: Retta di calibrazione del glucosio con diluizione 1:5

In tabella 5.3 sono riportati i valori ottenuti con questa nuova diluizione.

Tabella 5.3: Repliche campionarie per la costruzione della retta di calibrazione del glucosio con diluizione 1:5

Conc. [g/L]	I Replica campionaria		II Replica campionaria	
	Assorbanza [-]	\bar{A} [-]	Assorbanza [-]	\bar{A} [-]
7	0.299	0.299	0.279	0.278
	0.299		0.277	
4	0.545	0.545	0.529	0.530
	0.545		0.530	
2	0.718	0.718	0.720	0.720

Conc. [g/L]	Assorbanza [-]	\bar{A} [-]	Assorbanza [-]	\bar{A} [-]
	0.718		0.720	
1	0.856	0.856	0.792	0.792
	0.856		0.792	
0.8	0.858	0.859	0.856	0.856
	0.859		0.856	

Confrontando i valori ottenuti con le due diverse diluizioni si osserva un andamento equiparabile, per questo si ritiene valida la diluizione 1:5.

In aggiunta è stato valutato l'andamento nel tempo del valore di assorbanza sul campione a concentrazione 2 g/L. Dai dati riportati in tabella 5.4 si osserva che il valore risulta ragionevolmente stabile nel tempo.

Tabella 5.4: Andamento nel tempo dell'assorbanza del campione a concentrazione fissa di 2 g/L.

Tempo [h]	Assorbanza [-]	\bar{A} [-]	Errore [%]
0	0.747	0.749	0
	0.750		
6	0.758	0.738	1.48
	0.754		
	0.719		
	0.719		
24	0.765	0.761	1.68
	0.767		
	0.757		
	0.756		
48	0.752	0.744	0.67
	0.752		
	0.734		
	0.736		
72	0.759	0.826	10.28
	0.761		
	0.891		
	0.891		

Sono state effettuate tre prove su cinque campioni incogniti di glucosio per verificare l'affidabilità della retta di calibrazione. Nelle tabelle 5.5, 5.6 e 5.7 sono riportati i dati ottenuti.

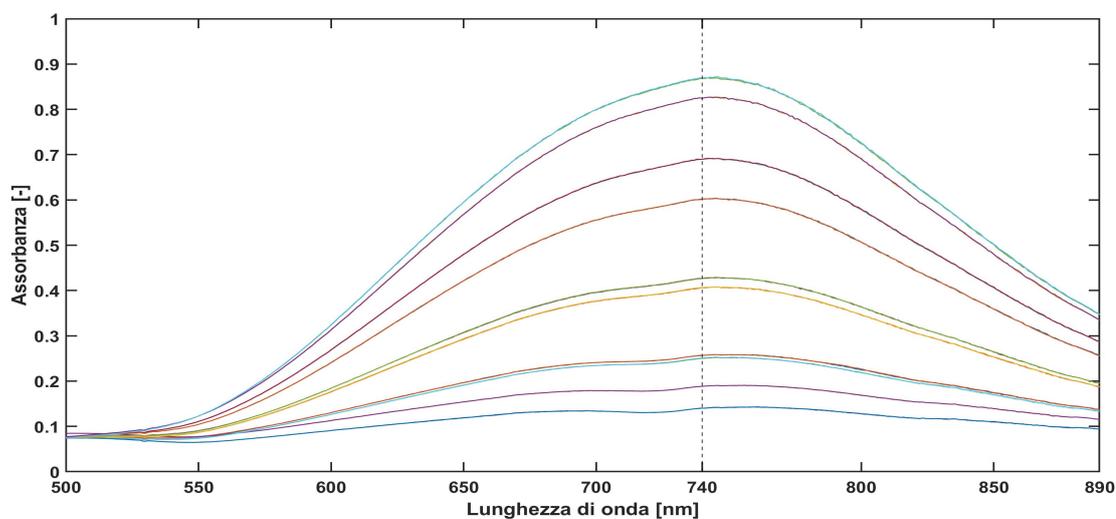


Figura 5.5: Prima prova su soluzioni con concentrazione di glucosio ignota

Tabella 5.5: Dati ottenuti dalla prima prova su soluzioni con concentrazione di glucosio ignota

Assorbanza [-]	\bar{A} [-]	Conc. [g/L]	\bar{C} [g/L]	DVS [-]	RSD [%]
0.257	0.257	7.839			
0.257			8.244	0.573	6.955
0.189	0.188	8.650			
0.188					
0.250	0.250	7.912			
0.251			8.569	0.928	10.833
0.140	0.140	9.225			
0.140					
0.406	0.406	6.059			
0.406			5.937	0.173	2.909
0.427	0.427	5.815			
0.427					
0.690	0.690	2.686			
0.690			3.210	0.741	23.097
0.602	0.602	3.734			
0.602					
0.824	0.824	1.090			
0.824			0.824	0.377	45.753
0.869	0.869	0.557			
0.869					

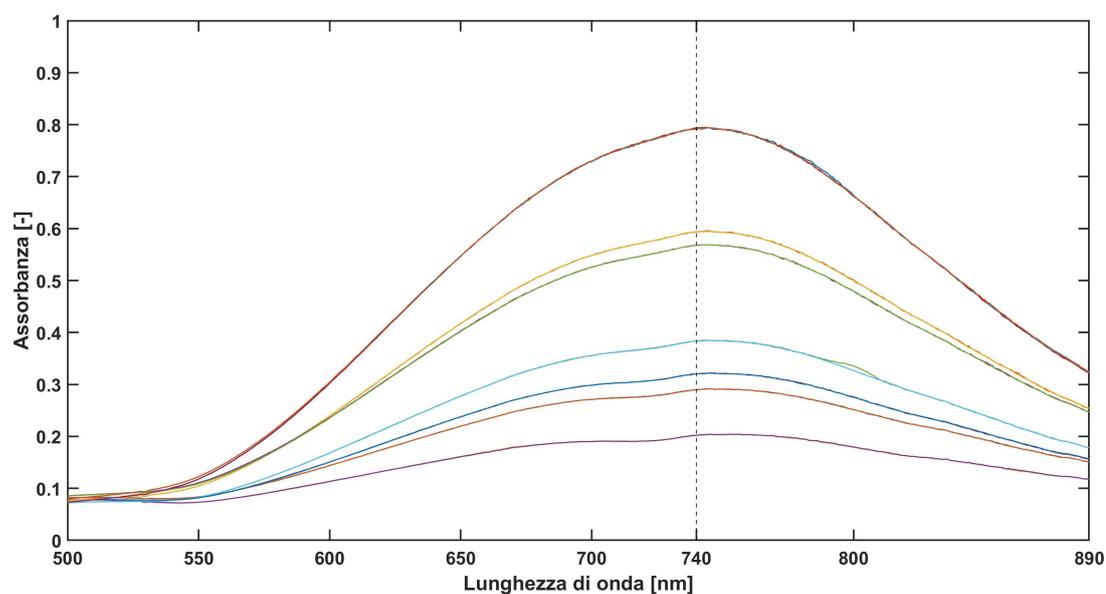


Figura 5.6: Seconda prova su soluzioni con concentrazione di glucosio ignota

Tabella 5.6: Dati ottenuti dalla seconda prova su soluzioni con concentrazione di glucosio ignota

Assorbanza [-]	\bar{A} [-]	Conc. [g/L]	\bar{C} [g/L]	DVS [-]	RSD [%]
0.290	0.290	7.443	7.967	0.741	9.299
0.290					
0.202	0.202	8.490			
0.202					
0.384	0.383	6.332	6.707	0.530	7.908
0.383					
0.320	0.320	7.082			
0.320					
0.593	0.594	3.833	3.986	0.217	5.438
0.594					
0.568	0.568	4.139			
0.568					
0.794	0.794	1.451	1.467	0.021	1.460
0.794					
0.791	0.791	1.482			
0.792					

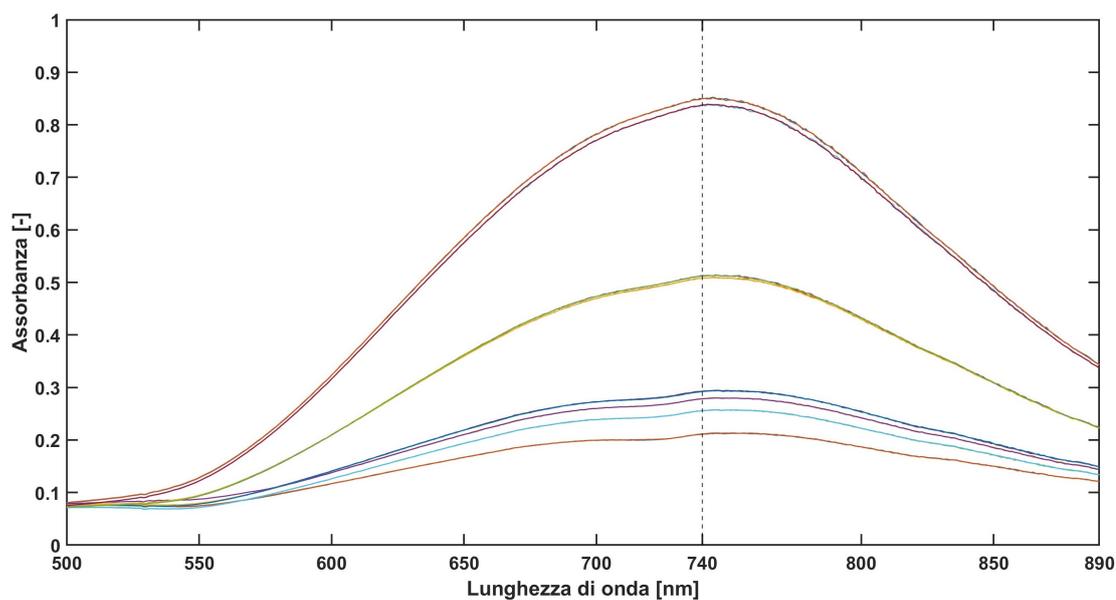


Figura 5.7: Terza prova su soluzioni con concentrazione di glucosio ignota

Tabella 5.7: Dati ottenuti dalla terza prova su soluzioni con concentrazione di glucosio ignota

Assorbanza [-]	\bar{A} [-]	Conc. [g/L]	\bar{C} [g/L]	DVS [-]	RSD [%]
0.211	0.211	8.378			
0.212			7.978	0.307	4.029
0.279	0.279	7.578			
0.278					
0.256	0.256	7.848			
0.256			7.630	0.307	4.029
0.293	0.292	7.413			
0.292					
0.508	0.508	4.848			
0.508			4.823	0.036	0.741
0.513	0.512	4.797			
0.512					
0.838	0.838	0.929			
0.838			0.858	0.101	11.729
0.850	0.850	0.787			
0.850					

Dalle tabelle 5.5, 5.6 e 5.7 si osserva come i valori di deviazione standard siano molto vicini allo zero, dunque si può affermare che la dispersione dei dati ottenuti sia minima. Mentre per quanto riguarda la deviazione standard relativa percentuale si vuole porre l'attenzione sul penultimo e ultimo dato della tabella 5.5, che risultano alti e non in linea con i valori ottenuti dalla seconda e terza prova. Questa differenza si ritiene sia dovuta alla più alta dispersione dei dati in questa prova rispetto alle altre, data, probabilmente, dalla vicinanza ai valori di LOD e LOQ.

La retta di calibrazione del glucosio è stata costruita anche in ambiente acido, pH circa 2.5, per poter valutare in modo ottimale le prove di adsorbimento in ambiente acido. In tabella 5.8 sono riportati i dati ottenuti dalle prove mostrate in figura 5.8.

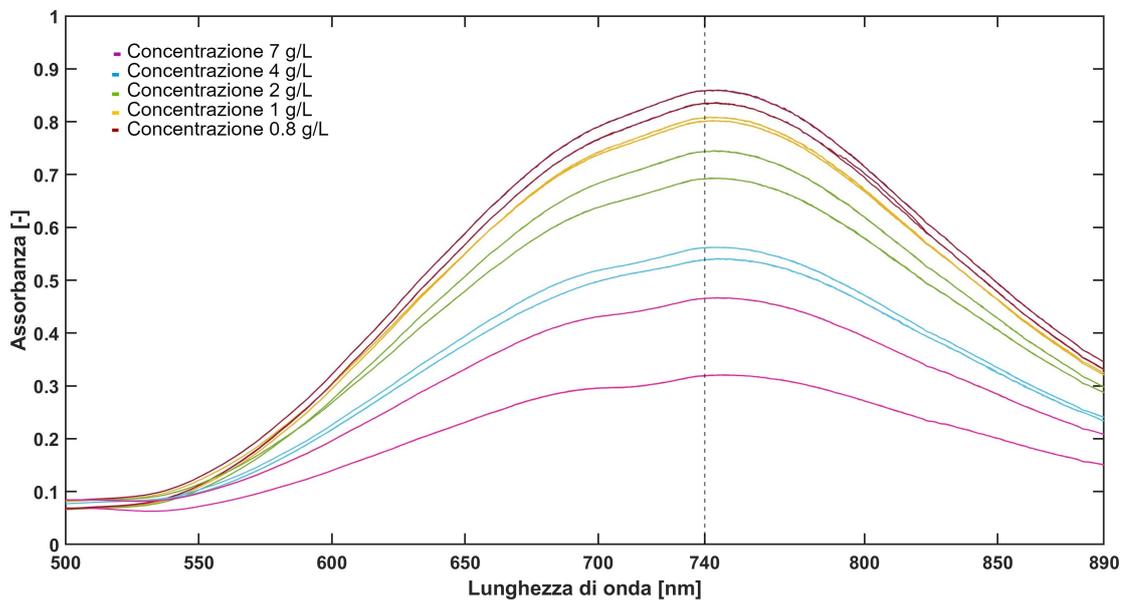


Figura 5.8: Grafico assorbanza vs. lunghezza d'onda del glucosio in ambiente acido

Tabella 5.8: Dati retta di calibrazione del glucosio in ambiente acido

Conc. [g/L]	I Replica campionaria		II Replica campionaria	
	Assorbanza [-]	\bar{A} [-]	Assorbanza [-]	\bar{A} [-]
7	0.319	0.319	0.466	0.466
	0.319		0.466	
4	0.561	0.561	0.572	0.576
	0.561		0.581	

Conc. [g/L]	Assorbanza [-]	\bar{A} [-]	Assorbanza [-]	\bar{A} [-]
2	0.743	0.743	0.707	0.707
	0.743		0.707	
1	0.801	0.800	0.834	0.834
	0.801		0.835	
0.8	0.807	0.807	0.859	0.858
	0.807		0.858	

In figura 5.9 è riportata la retta di calibrazione del glucosio in ambiente acido sulla base dei dati riportati nella tabella sovrastante.

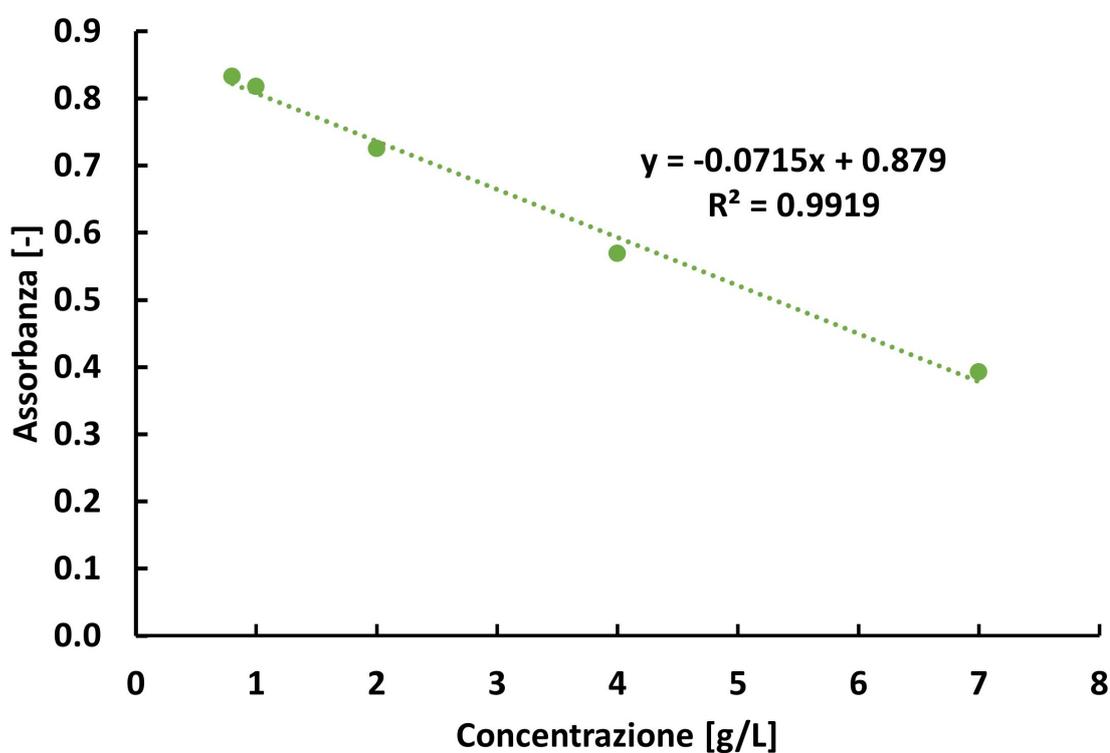


Figura 5.9: Retta di calibrazione del glucosio in ambiente acido

Quello che si osserva è una minore stabilità tra le repliche campionarie rispetto alla retta di calibrazione in ambiente neutro. Inoltre, le due rette mostrano pendenza ed intercetta diverse, con un indice R^2 più vicino ad 1 per la retta in ambiente neutro, dunque essa interpola meglio i dati.

Una volta costruite le rette di calibrazione del metodo si può procedere con il suo utilizzo per la determinazione degli zuccheri in soluzione durante il processo di adsorbimento. Dunque per valutare la percentuale di rimozione del glucosio.

Capitolo 6

Prove di adsorbimento

In questo capitolo vengono illustrati i risultati delle prove di adsorbimento di zuccheri da soluzioni acquose a diverse concentrazioni di glucosio.

Il processo di adsorbimento di un inquinante in soluzione acquosa può dipendere da vari fattori quali l'area superficiale, la natura dell'adsorbato, il pH, la temperatura e la competizione tra diversi adsorbati. Essendo l'adsorbimento un fenomeno che avviene sulla superficie, esso sarà influenzato dall'area superficiale dell'adsorbente. In particolare tanto più poroso sarà l'adsorbente tanto maggiore sarà la capacità di adsorbimento. Anche la natura dell'adsorbato riveste un ruolo chiave nel fenomeno. In particolare, in presenza di sostanze organiche importante è la solubilità del composto e la presenza di serie omologhe. Altre caratteristiche che influenzano il fenomeno sono la dimensione della molecola da adsorbire e la struttura molecolare. Per quanto riguarda il pH esso influenza il fenomeno di adsorbimento soprattutto in presenza di adsorbati organici. Infatti, al diminuire del pH aumenta la capacità di adsorbimento. Questo è dovuto principalmente alla neutralizzazione delle cariche che si osserva anche nel campione in esame dove un'acidificazione del mezzo porta ad avere un gruppo amminico con una carica positiva superficiale, come mostrato in figura 6.1 [49].

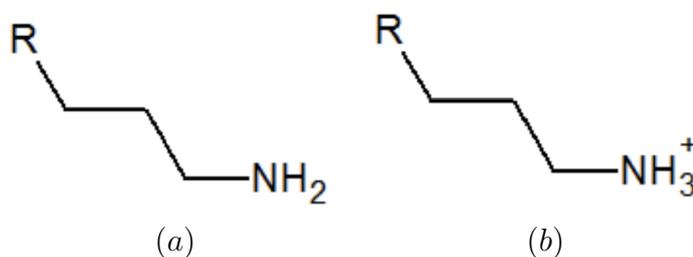


Figura 6.1: (a) APTES a pH neutro; (b) APTES a pH 2.5

L'adsorbimento da soluzione è spesso un processo esotermico, quindi favorito a

basse temperature. Nel caso del trattamento delle acque reflue, esso risulta però poco influenzato dalla temperatura, che diventa quindi un parametro trascurabile. Infine, importante è il fattore di competizione. I reflui sono sistemi composti da una serie di sostanze, tra cui zuccheri e polifenoli, che possono adsorbire sugli stessi siti attivi. Questo fenomeno porta ad una diminuzione dell'adsorbimento della singola sostanza a causa dell'occupazione dei siti attivi da parte delle altre. Resta comunque valido che la natura dell'adsorbato influenzi il fenomeno e dunque nella competizione una specie adsorbirà maggiormente rispetto all'altra [49].

6.1 Prove di Adsorbimento di glucosio su SBA-15 funzionalizzata con APTES

Le prove di adsorbimento degli zuccheri in soluzione si basano in particolare sullo studio dell'efficienza di rimozione del D(+)-glucosio con silice SBA-15 funzionalizzata con APTES.

Sulla base di quanto riportato nel paper di Castiglioni et al. [1], nel quale operavano con una concentrazione di zuccheri in soluzione di 350 g/L e un rapporto solido:liquido di 1:16, si è scelto di lavorare con 0.25 g di silice in ogni batch e con un rapporto solido:liquido (S:L) di 1:80, ossia con volume di 20 mL. Questo sulla base della minore concentrazione di zuccheri in soluzione, che nei reflui oleari in esame può essere al massimo 25 g/L.

In aggiunta, a partire dai dati ottenuti dalla TGA, ossia le mmol di ammine per grammo di silice, è possibile calcolare le mmol di ammina presenti su 0.25 g di silice, ossia la quantità utilizzata nelle prove di adsorbimento, ottenendo $0.3775 \text{ mmol}_{APTES}$ ogni 0.25 g_{SBA-15} . Si calcolano, inoltre le mmol di glucosio presenti in soluzione per le 3 concentrazioni esaminate di glucosio, ottenendo: 2.77 mmol per la soluzione da 25 g/L; 1.66 mmol per quella da 15 g/L; e 0.55 mmol per quella da 5 g/L. Stando ai valori ottenuti e considerando un rapporto 1:1 tra APTES e glucosio si osserva come la percentuale di rimozione teorica (se l'efficienza di rimozione fosse del 100 %) sia rispettivamente 13.63 %, 22.74 % e 68.65 %.

La procedura consiste nella preparazione di 6 batch così organizzati:

- 2 batch con la silice funzionalizzata (definito SF);
- 2 batch con la silice tale e quale (definito STQ);
- 2 batch con solo la soluzione zuccherina (definito bianco).

Una volta pesata la silice e aggiunto il volume scelto di soluzione nei batch si pone il sistema in agitazione, per avere una dispersione omogenea del solido nel liquido. A questo punto per ottenere la cinetica di adsorbimento si eseguono dei prelievi a

tempi fissi nell'arco di 72 ore. Prima di ogni prelievo si esegue uno step di centrifuga, a 10000 rpm per 5.30 minuti, per separare la parte solida, l'adsorbente, dalla parte liquida, la soluzione da analizzare. Le aliquote prelevate vengono analizzate con il metodo di Benedict per la determinazione degli zuccheri. A partire dai valori di assorbanza così ottenuti si calcolano le rispettive concentrazioni sulla base della retta di calibrazione del glucosio riportata nella sezione 4.1 (Metodo di Benedict). In particolare, si preleva un volume di 190 μ L di soluzione per ogni tempo. La quantità scelta è tale da non influenzare significativamente il volume totale del batch, e dunque il rapporto solido:liquido. Infatti, una modifica sostanziale del volume totale tra un prelievo e l'altro porterebbe a dei risultati sulla cinetica non attendibili, poiché si andrebbero a valutare quantità differenti. Inoltre, per ogni prova di adsorbimento è stata ripetuta la costruzione della retta di calibrazione del glucosio, al fine di valutare la variabilità della retta tra le varie prove e avere un campione di rette di calibrazione più ampio da studiare.

Si eseguono, inoltre, delle misure del pH con un pH-metro per valutarne l'andamento. Quello che si osserva è un pH particolarmente stabile intorno a 7-8.5 per tutti i batch, ossia bianco, STQ e SF. In particolare si ha un pH più alto nel batch in cui è presente la silice funzionalizzata rispetto a quello in cui è presente la silice tale e quale e a quello contenente il bianco.

Inoltre sono state svolte anche delle prove in ambiente acido, a pH 2.5, acidificando la soluzione con HCl. Questo sulla base dei risultati esposti nell'articolo di Castiglioni et al. [1], nel quale in ambiente acido aumentava la capacità di adsorbimento del materiale.

In tabella 6.1 sono riportate le percentuali di trattenimento ottenute nelle diverse prove.

Tabella 6.1: Percentuali di trattenimento

pH neutro		
Concentrazione di glucosio [ppm]	Silice tale e quale	Silice funzionalizzata
25000	25.74 %	11.59 %
15000	22.51 %	29.15 %
pH acido		
Concentrazione di glucosio [ppm]	Silice tale e quale	Silice funzionalizzata
25000	14.21 %	14.26 %
5000	21.02 %	72.81 %
	37.29 %	60.03 %
		24.54 %

In figura 6.2 è riportato l'istogramma dei trattenimenti ottenuti dalle prove di adsorbimento sulla soluzione a 25 g/L per la silice tale e quale (a) e per la silice funzionalizzata (b). Quello che si osserva, per quanto riguarda la silice tale e quale, è un'assenza di trattenimento fino a 72 ore, tempo nel quale si osserva una rimozione di glucosio del 26 %, per la prova in ambiente neutro; mentre per la prova in ambiente acido il trattenimento risulta molto basso e oscillante.

Come riportato sopra la massima percentuale di rimozione ottenibile, per la silice funzionalizzata, in queste condizioni è del 13.63 % circa, valore non replicato nella prova in ambiente acido. Questo può essere a causa del metodo di determinazione utilizzato, infatti il metodo di Benedict se utilizzato come esposto nell'articolo di Hernández-López et al. [23] (ossia per valori di pH maggiori o uguali a 4) mostra un grado di accuratezza del 95 %. Nel caso della silice funzionalizzata in ambiente neutro la percentuale di rimozione non è né stabile nel tempo né segue un andamento monotono. Questo può però essere spiegato con una saturazione dei siti di adsorbimento (10.32 %) già nella prima ora. La diminuzione di quantità adsorbita nelle successive ore (la percentuale decresce fino a 39 ore) e il successivo aumento della ritenzione a 48 ore (11.59 %) possono essere dovuti a modifiche dell'adsorbente in soluzione acquosa nel tempo.

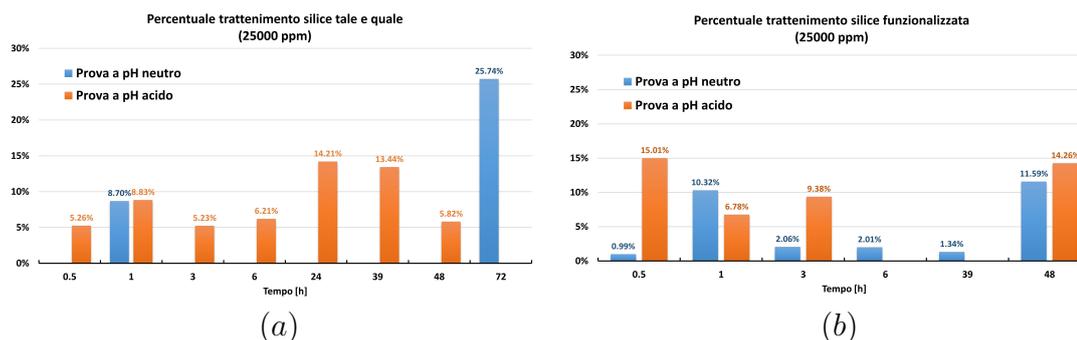


Figura 6.2: (a) Trattenimento della silice tale e quale; (b) Trattenimento della silice funzionalizzata

Sulla base dell'ipotesi della saturazione dei siti attivi si è eseguita un'analisi su una soluzione di glucosio meno concentrata, 15 g/L. In figura 6.3 sono illustrati gli istogrammi relativi a questa prova, eseguita in ambiente acido.

La silice tale e quale mostra un andamento oscillante, anch'esso probabilmente dovuto a una modifica dell'adsorbente nel tempo.

La silice funzionalizzata mostra una buona ritenzione a 24 ore e una minore nelle successive ore.

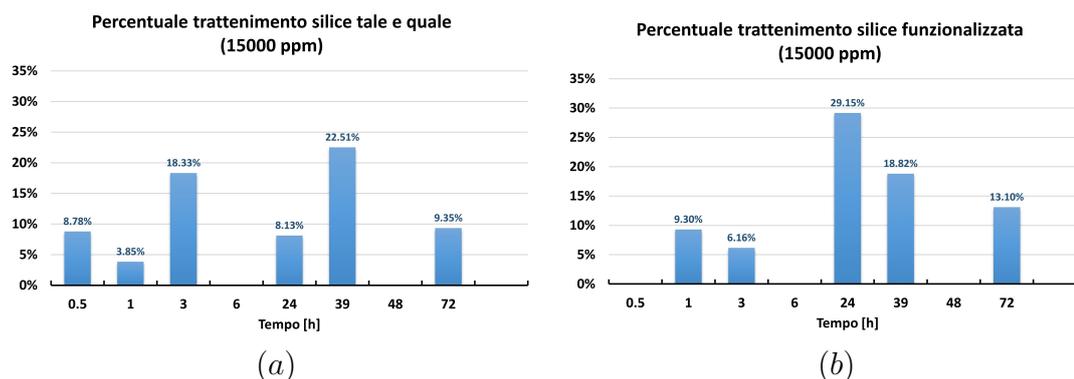


Figura 6.3: (a) Trattenimento della silice tale e quale; (b) Trattenimento della silice funzionalizzata

Infine, si riporta l'andamento nel tempo della percentuale di rimozione della silice tale e quale e della silice funzionalizzata su una soluzione di glucosio a concentrazione 5 g/L, in ambiente acido.

La silice tale e quale, figura 6.5 (a), mostra un picco di rimozione del glucosio ad 1 ora per entrambe le prove effettuate, con un successivo calo della quantità di glucosio rimossa. Questo potrebbe essere indice della rapida cinetica di adsorbimento di questo materiale. Inoltre, si osserva come il comportamento sia simile a quelli osservati in precedenza.

In figura 6.5 (b), sono riportate 3 prove di adsorbimento eseguite con la silice funzionalizzata. Tutte e 3 le prove mostrano un andamento non monotono nel tempo. Si osserva però come mentre la prova 3 mostra un andamento completamente differente e con percentuali di rimozione nettamente più basse rispetto alle altre prove, per quanto riguarda le prove 1 e 2 si nota qualche similitudine, anche con le prove a concentrazioni diverse. Infatti quello che si osserva in queste prime due prove è un picco di adsorbimento nelle prime ore (60.03 % per la prova 1 a 3 ore e 72.81 % per la prova 2 a 6 ore) seguito da una diminuzione e un successivo aumento dell'adsorbimento del glucosio.

Considerando la reazione silanoli-silossano, figura 6.4, si suppone che in ambiente acquoso l'equilibrio sia spostato verso la formazione di silanoli.

Inoltre, noto che i silanoli possono dare legame a idrogeno con il glucosio [50] e che circa 1/7 dei silanoli (0.5 silanoli/nm²) risulta non essere stato impegnato nella reazione di funzionalizzazione, è possibile ipotizzare un adsorbimento del glucosio sulla superficie della silice a seguito della formazione del legame a idrogeno tra i silanoli liberi e il carbonile del glucosio. Dunque, la variazione del contenuto di silanoli superficiali può essere in parte responsabile della variazione nel tempo della capacità adsorbente osservata per questi materiali.

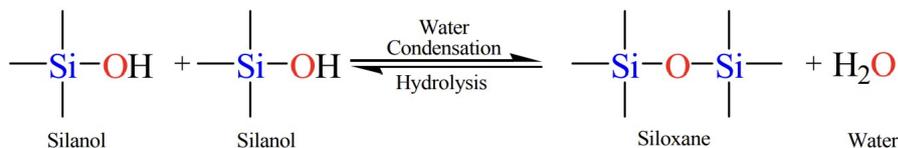


Figura 6.4: Reazione di condensazione-idrolisi (silanolo-silossano)

Questo comportamento risulta importante nell’ottica di recupero e riutilizzo sia delle sostanze adsorbite, sulla base del loro valore aggiunto, sia dell’adsorbente, che potrebbe essere riutilizzato per un nuovo ciclo, andando così a ridurre sia i costi che l’impatto ambientale legato a quest’ultimo.

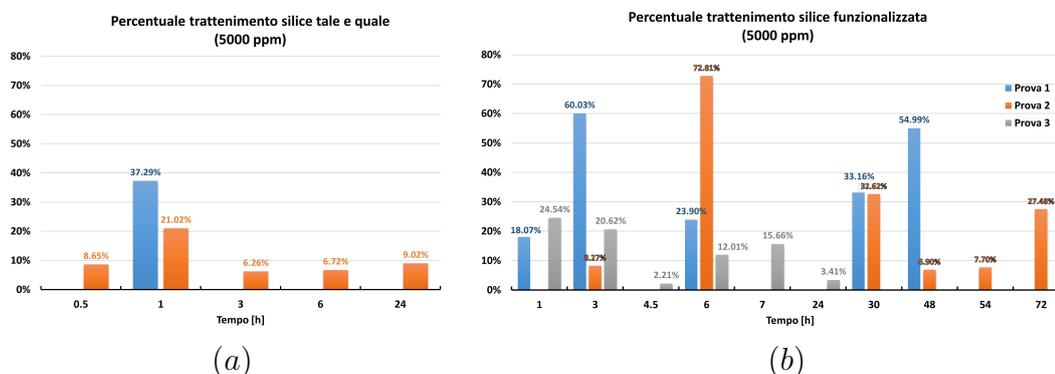


Figura 6.5: (a) Trattamento della silice tale e quale; (b) Trattamento della silice funzionalizzata

6.2 Prove di Adsorbimento di glucosio su carboni attivi

In seguito, si è studiato l’adsorbimento di zuccheri su carboni attivi, adsorbente molto usato in letteratura. Questo al fine di confrontare il comportamento della silice con quello di un adsorbente convenzionale.

I carboni attivi sono materiali con un’elevata microporosità, che gli conferisce una buona capacità di adsorbimento, e un’estesa area superficiale, figura 6.6. Sono prodotti per combustione parziale o totale o per decomposizione termica di sostanze carboniose. Quindi, in funzione del precursore carbonioso dal quale sono ottenuti possono avere delle proprietà differenti [51].

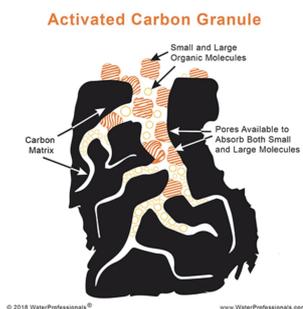


Figura 6.6: Struttura porosa dei carboni attivi [52]

Nel presente lavoro di tesi è stato utilizzato un carbone attivo, caratterizzato da Zambotti et al. [53], con un'area superficiale di $1073 \text{ m}^2/\text{g}$ e con un volume poroso di $0.44 \text{ cm}^3/\text{g}$, fornito dall'impianto comunale di depurazione delle acque della città di Torino.

Le prove di adsorbimento su carboni attivi sono state eseguite con soluzioni di glucosio a 5 g/L e a 15 g/L . Il risultato ottenuto dalla prova su una soluzione a 5 g/L è mostrato in figura 6.7.

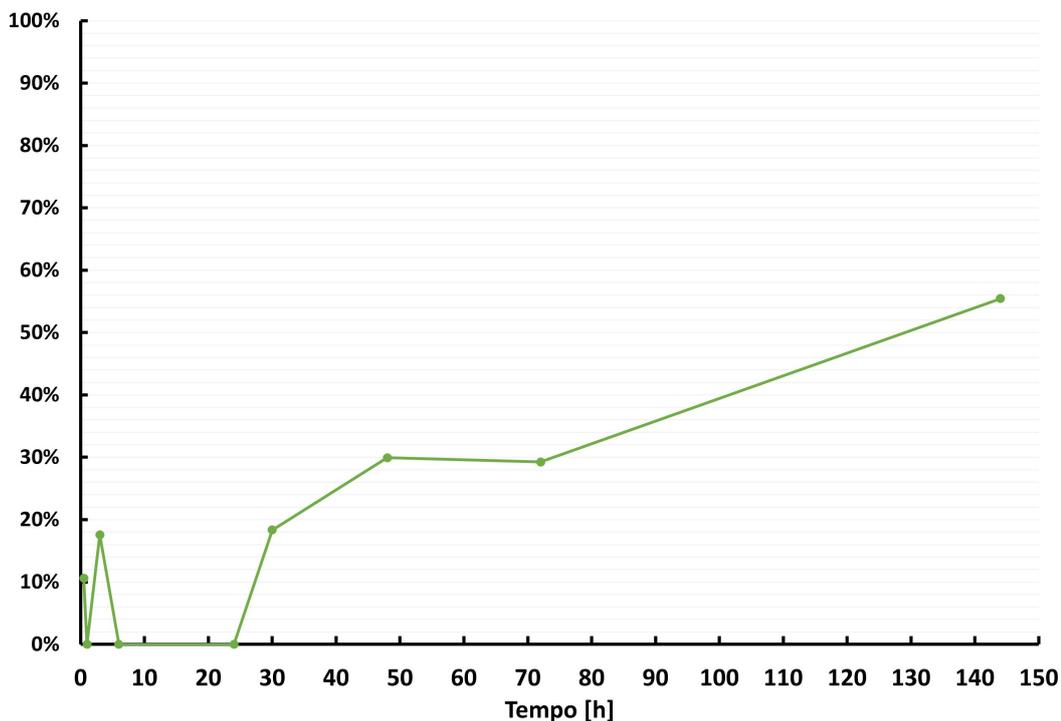


Figura 6.7: Percentuale di rimozione del glucosio su carboni attivi

Quello che si osserva, è una prima oscillazione iniziale, probabilmente dovuta ad un assestamento del sistema, e un andamento crescente a partire da 24 ore. Facendo un focus nell'arco temporale tra 24 e 144 ore si nota come il carbone attivo adsorba sempre più glucosio, si suppone dunque che continuando la prova la percentuale di rimozione sarebbe salita ulteriormente fino al raggiungimento di un plateau per tempi molto lunghi.

Quanto ottenuto dimostra che i carboni attivi adsorbono il glucosio, ma mette in luce anche un aspetto negativo di questo adsorbente, ossia il tempo che esso impiega per raggiungere delle buone percentuali di rimozione.

In figura 6.8 sono mostrate le percentuali di trattenimento a vari tempi della prova 1 (soluzione di glucosio a 5000 ppm) e della prova 2 (soluzione di glucosio a 15000 ppm).

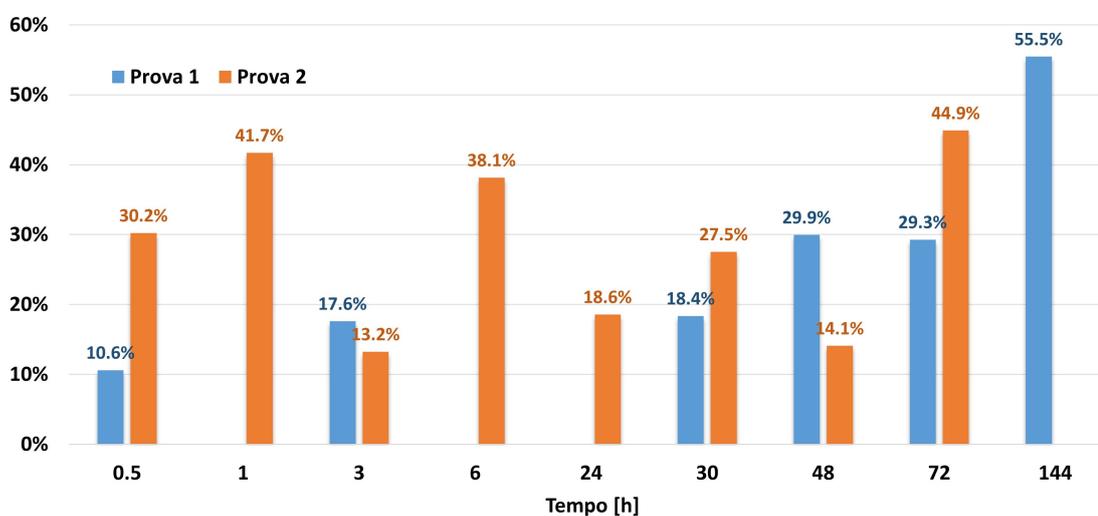


Figura 6.8: Trattenimento del carbone attivo

6.3 Confronto tra i due materiali adsorbenti

In funzione dei dati ottenuti si possono differenziare i due materiali utilizzati, la silice funzionalizzata con APTES e il carbone attivo.

Entrambi mostrano delle capacità di adsorbimento nei confronti del glucosio in soluzione acquosa a diverse concentrazione. La principale differenza risiede nel tempo impiegato per rimuovere il glucosio dalla soluzione. Infatti, mentre i carboni attivi hanno una curva di adsorbimento che cresce nel tempo soprattutto per tempi lunghi, oltre le 144 ore, nel caso della silice la rimozione risulta molto più rapida, con un buon valore già nelle prime 24 ore.

Dunque se dal punto di vista dei tempi di rimozione la silice mostra un comportamento migliore, lo stesso non si può dire riguardo all'andamento della curva. Il carbone ha una cinetica di rimozione monotona crescente. La silice ha invece un andamento oscillante dato dal susseguirsi di fasi di adsorbimento e di rilascio del glucosio. Questo, che ad un primo sguardo può sembrare un aspetto negativo, assume una nuova connotazione se si valuta il processo di rigenerazione dell'adsorbente e di recupero dell'adsorbato. Infatti, a tal fine, la possibilità di rigenerare il materiale in ambiente acquoso risulta vantaggiosa da un punto di vista economico.

A riprova di ciò dovranno essere eseguiti ulteriori test, che sono lasciati ad uno sviluppo futuro del processo.

Capitolo 7

Conclusioni e sviluppi futuri

L'obiettivo del presente lavoro di tesi era lo sviluppo di adsorbenti per la rimozione di zuccheri dai reflui oleari. Questo al fine di ridurre l'impatto ambientale di queste acque di scarico.

In seguito ad uno studio bibliografico sul tema si è scelto di usare la silice SBA-15 con pori da 8nm funzionalizzata con l'ammino-gruppo APTES in diverse quantità. In prima analisi sono state effettuate delle funzionalizzazioni con 1 mL di APTES, del quale è stato effettuato anche uno scale up, raddoppiando le quantità, per ottenere più prodotto finale di interesse, ossia di silice funzionalizzata. Queste prime funzionalizzazioni hanno dato dei risultati coerenti con la letteratura e sono stati, quindi, ritenuti validi. In seguito è stata eseguita la funzionalizzazione anche su un quantitativo di 2 mL di APTES, che non ha, però, dato i risultati sperati. A questo punto la silice tale e quale e la silice funzionalizzata sono state caratterizzate attraverso prove chimico-fisiche, al fine di valutare la struttura della silice e di confermare l'avvenuta funzionalizzazione.

Durante la seconda parte del lavoro di tesi, svolta presso il dipartimento di Chimica dell'Università di Torino, è stato messo a punto il metodo di Benedict da seguire per la determinazione degli zuccheri, in funzione del campione in esame.

Infine, si è proceduto con le prove di adsorbimento degli zuccheri riducenti, glucosio. Le prove sono state eseguite a diverse concentrazioni di glucosio in soluzione e a diversi pH, al fine di valutare al meglio il comportamento del materiale di interesse. Inoltre, sono state effettuate delle prove anche con un adsorbente comunemente usato, il carbone attivo, per confrontare i due materiali.

Quanto osservato nelle prove di adsorbimento è un comportamento della silice composto da fasi di adsorbimento e da fasi di rimozione. Con una percentuale di rimozione che è funzione della quantità di siti attivi presenti.

In virtù dei risultati ottenuti con la silice funzionalizzata nei test di adsorbimento, si ritiene interessante lo studio dell'adsorbimento dei polifenoli dai reflui oleari.

Una loro rimozione dai reflui consente di ridurre l'impatto fitossico di queste acque. Inoltre essendo i polifenoli dei prodotti ad alto valore aggiunto, un loro recupero può essere utile in termini economici. Essi infatti sono molto ricercati nell'industria cosmetica e alimentare.

Elenco delle tabelle

1.1	Range caratteristici dei vari composti presenti nei reflui oleari. . . .	4
1.2	Parametri chimici del refluo in esame	4
4.1	Confronto tra i parametri caratteristici della silice tale e quella della silice funzionalizzata con procedura standard e con scale-up	33
4.2	Perdite in massa percentuali totali. Prova 1: senza effettuare il lavaggio con toluene; Prova 2: viene effettuato il lavaggio con toluene e si aggiunge una fase di centrifuga per la separazione; Prova 3: procedimento descritto nella sezione 2.2	38
5.1	Valori per la costruzione della retta di calibrazione del rame	42
5.2	Repliche campionarie per la costruzione della retta di calibrazione del glucosio con diluizione 1:10	43
5.3	Repliche campionarie per la costruzione della retta di calibrazione del glucosio con diluizione 1:5	45
5.4	Andamento nel tempo dell'assorbanza del campione a concentrazione fissa di 2 g/L.	46
5.5	Dati ottenuti dalla prima prova su soluzioni con concentrazione di glucosio ignota	47
5.6	Dati ottenuti dalla seconda prova su soluzioni con concentrazione di glucosio ignota	48
5.7	Dati ottenuti dalla terza prova su soluzioni con concentrazione di glucosio ignota	49
5.8	Dati retta di calibrazione del glucosio in ambiente acido	50
6.1	Percentuali di trattenimento	55

Elenco delle figure

1	Struttura chimica della molecola di APTES	iii
1.1	Strutture del glucosio: D-glucosio a catena aperta, α -D-glucosio, β -D-glucosio	2
1.2	Schema del glucosio in forma neutra (glucosio^0_{aq}) e in forma deprotonata (glucosio^-_{aq}) [7]	2
1.3	Rimozione delle sostanze indesiderate dai reflui attraverso l'uso del <i>lime treatment</i> in funzione della quantità di calce	5
1.4	Superficie della silice amorfa [19]	7
1.5	(a) pori senza gruppi funzionali; (b) presenza di gruppi funzionali nei pori [21]	8
1.6	Struttura monodentata del legame chimico tra APTES e silice	9
1.7	Struttura bidentata del legame chimico tra APTES e silice	9
1.8	Struttura tridentata del legame chimico tra APTES e silice	9
2.1	Schematizzazione strumento Setaram TGA 92 [24]	12
2.2	Classificazione IUPAC delle isoterme di adsorbimento [21]	14
2.3	La relazione tra la forma dei pori e l'isoterma di adsorbimento-desorbimento [21]	14
2.4	Processo di adsorbimento e desorbimento di gas [26]	15
2.5	Regioni dello spettro IR [27]	16
2.6	Funzionamento di uno spettrofotometro UV-Vis a singolo raggio [28]	17
2.7	Regioni dello spettro UV-Vis [29]	18
2.8	XRD, legge di Bragg [30]	19
2.9	Schema di uno strumento XPS [31]	20
2.10	Schema del metodo di Benedict	21
3.1	(a) Funzionalizzazione attraverso sintesi diretta (co-condensazione); (b) Funzionalizzazione attraverso modifica post-sintesi (innesto) [35]	24
3.2	Reazione di condensazione tra APTES e silice [37]	25
3.3	Procedura di funzionalizzazione della silice SBA-15 con APTES	25
3.4	Reflux	26

3.5	Bozza di uno schema di impianto per la funzionalizzazione industriale di SBA-15 con APTES	27
4.1	TGA - SBA-15 funzionalizzata con 1ml e 1ml _{X2} di APTES	30
4.2	Rottura legame C-Si	31
4.3	Isoterme di adsorbimento - confronto tra riferimento e la silice funzionalizzata con procedura standard e con scale up	32
4.4	Distribuzione dimensionale dei pori - confronto tra riferimento (SBA-15 8nm) e SBA-15 8nm funzionalizzata con APTES(x2)	32
4.5	Spettro FT-IR	34
4.6	Spettro XRD alti angoli	35
4.7	Spettro XRD bassi angoli	35
4.8	Spettro XPS del campione SBA_APTES_SU	36
4.9	Spettro XPS: ingrandimento del picco per C(1s)	37
4.10	Spettro XPS: ingrandimento del picco per N(1s)	37
4.11	(a) TGA su SBA_APTESx2; (b) TGA Paper [1]	38
5.1	Grafico assorbanza vs. lunghezza d'onda del rame	41
5.2	Retta di calibrazione del rame	42
5.3	Retta di calibrazione del glucosio con diluizione 1:10	44
5.4	Retta di calibrazione del glucosio con diluizione 1:5	45
5.5	Prima prova su soluzioni con concentrazione di glucosio ignota	47
5.6	Seconda prova su soluzioni con concentrazione di glucosio ignota	48
5.7	Terza prova su soluzioni con concentrazione di glucosio ignota	49
5.8	Grafico assorbanza vs. lunghezza d'onda del glucosio in ambiente acido	50
5.9	Retta di calibrazione del glucosio in ambiente acido	51
6.1	(a) APTES a pH neutro; (b) APTES a pH 2.5	53
6.2	(a) Trattenimento della silice tale e quale; (b) Trattenimento della silice funzionalizzata	56
6.3	(a) Trattenimento della silice tale e quale; (b) Trattenimento della silice funzionalizzata	57
6.4	Reazione di condensazione-idrolisi (silanolo-silossano)	58
6.5	(a) Trattenimento della silice tale e quale; (b) Trattenimento della silice funzionalizzata	58
6.6	Struttura porosa dei carboni attivi [52]	59
6.7	Percentuale di rimozione del glucosio su carboni attivi	59
6.8	Trattenimento del carbone attivo	60

Bibliografia

- [1] Michele Castiglioni e Luca Rivoira e Marta Gallo e Irene Ingrando e Massimo Del Bubba e Barbara Onida e Maria Concetta Bruzzoniti. «Removal of sugars from food and beverage wastewaters by amino-modified SBA-15». In: *Journal of Cleaner Production* 324 (2021), p. 129236. ISSN: 0959-6526. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.129236>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652621034223> (cit. alle pp. iii, 8, 25–27, 30, 38, 39, 54, 55).
- [2] Tamer Akar, Ilknur Tosun, Zerrin Kaynak, Esra Ozkara, Onur Yeni, Esin N. Sahin e Sibel Tunalı Akar. «An attractive agro-industrial by-product in environmental cleanup: Dye biosorption potential of untreated olive pomace». In: *Journal of Hazardous Materials* 166.2 (2009), pp. 1217–1225. ISSN: 0304-3894. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.12.029>. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389408018633> (cit. a p. 1).
- [3] «Bioremediation of olive mill wastewater». In: *International Biodeterioration Biodegradation* 61.2 (2008), pp. 127–134. ISSN: 0964-8305. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2007.11.003>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0964830507001631> (cit. alle pp. 1, 3).
- [4] «State of knowledge on chemical, biological and nutritional properties of olive mill wastewater». In: *Food Chemistry* 381 (2022), p. 132238. ISSN: 0308-8146. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.132238>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814622001996> (cit. a p. 1).
- [5] J H Cummings e A M Stephen. «Carbohydrate terminology and classification». In: *European Journal of Clinical Nutrition* 61 (2007), pp. 5–18. DOI: 10.1038/sj.ejcn.1602936. URL: <https://doi.org/10.1038/sj.ejcn.1602936> (cit. a p. 1).
- [6] A.L. Galant, R.C. Kaufman e J.D. Wilson. «Glucose: Detection and analysis». In: *Food Chemistry* 188 (2015), pp. 149–160. ISSN: 0308-8146. DOI: 10.1016/j.foodchem.2015.04.071. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814615006172> (cit. alle pp. 1, 21).

- [7] Sebastian Malerz et al. «Following in Emil Fischer’s Footsteps: A Site-Selective Probe of Glucose Acid–Base Chemistry». In: *The Journal of Physical Chemistry A* 125.32 (2021), pp. 6881–6892. DOI: 10.1021/acs.jpca.1c04695. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.1c04695> (cit. alle pp. 1, 2).
- [8] Qiong Yang Zhenyao Liu e Jidong Yang. «Simultaneous Determination of Chemical Oxygen Demand (COD) and Biological Oxygen Demand (BOD5) in Wastewater by Near-Infrared Spectrometry». In: *Journal of Water Resource and Protection* 4 (ott. 2009), pp. 286–289. DOI: 10.4236/jwarp.2009.14035. URL: https://www.researchgate.net/publication/250389460_Simultaneous_Determination_of_Chemical_Oxygen_Demand_COD_and_Biological_Oxygen_Demand_BOD5_in_Wastewater_by_Near-Infrared_Spectrometry (cit. alle pp. 2, 3).
- [9] Salvati S et al., cur. *Conformità degli scarichi alle norme di emissione nei 120 comuni*. Vol. XI Rapporto. ISPRA Stato dell’Ambiente 82/12. 2018, p. 318. URL: www.isprambiente.gov.it/files2018/pubblicazioni/stato-ambiente/ambiente-urbano/4_Acque.pdf (cit. a p. 3).
- [10] Panagiota Paraskeva e Evan Diamadopoulos. «Technologies for Olive Mill Wastewater (OMW) Treatment: A Review». In: *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 81 (set. 2006), pp. 1475–1485. DOI: 10.1002/jctb.1553 (cit. alle pp. 3, 4).
- [11] A. Roig, M.L. Cayuela e M.A. Sánchez-Monedero. «An overview on olive mill wastes and their valorisation methods». In: *Waste Management* 26.9 (2006), pp. 960–969. ISSN: 0956-053X. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2005.07.024>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X05002242> (cit. a p. 3).
- [12] M. Y. Guida e H. Bouaik e A. Tabal e A. Hannioui e A. Solhy e A. Barakat e A. Aboulkas e K. El harfi. «Thermochemical treatment of olive mill solid waste and olive mill wastewater». In: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* (feb. 2016). DOI: 10.1007/s10973-015-5061-7. URL: <https://doi.org/10.1007/s10973-015-5061-7> (cit. a p. 4).
- [13] Esra S Aktas, Sedat Imre e Lale Ersoy. «Characterization and lime treatment of olive mill wastewater». In: *Water Research* 35.9 (2001), pp. 2336–2340. ISSN: 0043-1354. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00490-5](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00490-5). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135400004905> (cit. a p. 5).
- [14] Edoardo Turano, Stefano Curcio, Maria Paola, Vincenza Calabrò e Gabriele Iorio. «An integrated centrifugation–ultrafiltration system in the treatment of olive mill wastewater». In: *Journal of Membrane Science* (nov. 2002), pp. 519–531. DOI: 10.1016/S0376-7388(02)00369-1 (cit. a p. 5).

- [15] Yong Zhou, Lei Zhang e Zhengjun Cheng. «Removal of organic pollutants from aqueous solution using agricultural wastes: A review». In: *Journal of Molecular Liquids* 212 (2015), pp. 739–762. ISSN: 0167-7322. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.10.023>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732215307996> (cit. alle pp. 5, 6).
- [16] M. Davis. «Ordered porous materials for emerging applications». In: *Nature* 417 (giu. 2002), pp. 813–821. DOI: 10.1038/nature00785. URL: <https://doi.org/10.1038/nature00785> (cit. a p. 6).
- [17] Alan D. McNaught e Andrew Wilkinson. *Compendium of Chemical Terminology*. II edition. International Union of Pure e Applied Chemistry. 1997. URL: <https://goldbook.iupac.org/> (cit. a p. 6).
- [18] «Valorization of silica-based residues for the synthesis of ordered mesoporous silicas and their applications». In: *Microporous and Mesoporous Materials* 354 (2023), p. 112520. ISSN: 1387-1811. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2023.112520>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181123000914> (cit. a p. 6).
- [19] L.T. Zhuravlev. «The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model». In: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 173.1 (2000), pp. 1–38. ISSN: 0927-7757. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(00\)00556-2](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(00)00556-2). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775700005562> (cit. alle pp. 6, 7).
- [20] F. das C.M. da Silva e M.J. dos S. Costa e L.K.R. da Silva e A.M. Batista e G.E. da Luz. «Functionalization methods of SBA-15 mesoporous molecular sieve: a brief overview». In: *SN Applied Sciences* (mag. 2019). ISSN: 2523-3971. DOI: 10.1007/s42452-019-0677-z. URL: <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0677-z> (cit. a p. 7).
- [21] Zeid Alothman. «A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials». In: *Materials* 5 (dic. 2012), pp. 2874–2902. DOI: 10.3390/ma5122874 (cit. alle pp. 8, 14).
- [22] Bing Qiao, Ting-Jie Wang, Han Gao e Yong Jin. «High density silanization of nano-silica particles using gamma-aminopropyltriethoxysilane (APTES)». In: *Applied Surface Science* 351 (2015), pp. 646–654. ISSN: 0169-4332. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.05.174>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016943321501315X> (cit. alle pp. 9, 29, 30).

- [23] Alejandro Hernández-López, Daniel A. Sánchez Félix, Zenaida Zuñiga Sierra, Itzel García Bravo, Tzvetanka D. Dinkova e Alma X. Avila-Alejandre. «Quantification of Reducing Sugars Based on the Qualitative Technique of Benedict». In: *ACS Omega* 5.50 (2020), pp. 32403–32410. DOI: 10.1021/acsomega.0c04467. URL: <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c04467> (cit. alle pp. 10, 20, 21, 56).
- [24] Peng Li, Min Guo, Mei Zhang, Lidong Teng e Seshadri Seetharaman. «Oxidation Kinetics of AlN Under CO₂ Atmosphere». In: *Metallurgical and Materials Transactions B* 43 (apr. 2012). DOI: 10.1007/s11663-011-9611-5. URL: https://www.researchgate.net/figure/A-schematic-diagram-of-the-TGA-assembly-SETARAM-TGA-92_fig1_235737787 (cit. a p. 12).
- [25] Martin A. Thomas e Matthias Thommes S. Lowell Joan E. Shields. *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*. A cura di Kluwer Academic Publisher. Netherlands, 2004. ISBN: 1 - 4020 - 2302 - 2 (HB) (cit. a p. 15).
- [26] Stefania Specchia. «Slide corso: Multiphase Equipment Design». Politecnico di Torino. 2021–2022 (cit. a p. 15).
- [27] James Ashenhurst. *Infrared Spectroscopy: A Quick Primer On Interpreting Spectra*. Ott. 2022. URL: https://www.masterorganicchemistry.com/2016/11/23/quick_analysis_of_ir_spectra/ (cit. a p. 16).
- [28] Università degli studi di Ferrara. *DNA, RNA, e proteine da campioni biologici*. 2023. URL: <http://math.unife.it/lm.biomolecolare/insegnamenti/biochimica-applicata/materiale-didattico/2deg-colorazioni-e-spettrofotometria> (cit. a p. 17).
- [29] Elena Simone. «Slide corso: Fondamenti di impianti biochimici». Politecnico di Torino. 2023 (cit. alle pp. 17, 18).
- [30] CNR - ISM. *Diffrazione dei raggi X (XRD)*. 2023. URL: <https://www.ism.cnr.it/it/tempism/analisi/microscopia-diffrazione-e-riflettometria/xrd.html> (cit. a p. 19).
- [31] R. Wolf e Amelia Carolina Sparavigna. «Measuring Surface Features - II electrons for chemical analysis». In: *Converter: flessibili, carta, cartone* 78 (gen. 2009), pp. 100–108 (cit. a p. 20).
- [32] Ettore Vittone. *XPS - general*. Colorado State University. Set. 2001. URL: <http://www.ph.unito.it/dfs/solid/Didattica/laboratori/XPS/XPS-general.pdf> (cit. a p. 19).
- [33] Saulius Kaciulis. «Spettroscopia elettronica delle superfici». In: gen. 2005, pp. 103–129. ISBN: 88-85298-55-9 (cit. a p. 20).

- [34] Piaoping Yang, Shili Gai e Jun Lin. «Functionalized mesoporous silica materials for controlled drug delivery». In: *Chem. Soc. Rev.* 41 (9 2012), pp. 3679–3698. DOI: 10.1039/C2CS15308D. URL: <http://dx.doi.org/10.1039/C2CS15308D> (cit. a p. 23).
- [35] Bindini Elisa. «Understanding in vivo degradation of mesoporous silica therapeutic vectors through in situ ellipsometry». Dottorato di Ricerca. Sorbonne Université, lug. 2018. Cap. I.7 Hybridorganic-inorganicmesoporoussilicaparticles| URL: <https://theses.hal.science/tel-02340971> (cit. a p. 24).
- [36] «Functionalization of SBA-15 by an acid-catalyzed approach: A surface characterization study». In: *Microporous and Mesoporous Materials* 106.1 (2007), pp. 129–139. ISSN: 1387-1811. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.02.043>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138718110700114X> (cit. a p. 24).
- [37] Aimin Yu e Dongyuan Zhao Veronica B. Cashin Daniel S. Eldridge. «Surface functionalization and manipulation of mesoporous silica adsorbents for improved removal of pollutants: a review». In: *Environmental Science Water Research & Technology* 4 (ott. 2017). A cura di The Royal Society of Chemistry 2018. Dipartimento di Chimica, Università Fudan, Shanghai, Cina, pp. 110–128. DOI: 10.1039/C7EW00322F. URL: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2017/ew/c7ew00322f> (cit. a p. 25).
- [38] Maria Concetta Bruzzoniti Marco Coïsson e Barbara Onida Sonia Fiorilli Luca Rivoira Giada Cali Marta Appendini. «Iron oxide inside SBA-15 modified with amino groups as reusable adsorbent for highly efficient removal of glyphosate from water». In: *Applied Surface Science* 411 (2017), pp. 457–465. ISSN: 0169-4332. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.03.206>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433217308991> (cit. alle pp. 25, 35).
- [39] Ilja G. Shenderovich, Daniel Mauder, Dilek Akcakayiran, Gerd Buntkowsky, Hans-Heinrich Limbach e Gerhard H. Findenegg. «NMR Provides Checklist of Generic Properties for Atomic-Scale Models of Periodic Mesoporous Silicas». In: *The Journal of Physical Chemistry B* 111.42 (2007). PMID: 17915913, pp. 12088–12096. DOI: 10.1021/jp073682m. URL: <https://doi.org/10.1021/jp073682m> (cit. a p. 31).
- [40] Sigma Aldrich. *Tabella e carta sinottica degli assorbimenti IR*. Mag. 2023. URL: <https://www.sigmaaldrich.com/IT/it/technical-documents/technical-article/analytical-chemistry/photometry-and-reflectometry/ir-spectrum-table> (cit. a p. 33).

- [41] Daniel Brunel, A.C. Blanc, Edoardo Garrone, Barbara Onida, Massimiliano Rocchia, J. B.Nagy e Duncan Macquarrie. «Spectroscopic studies on aminopropyl-containing Micelle Templated Silicas. Comparison of grafted and co-condensation routes». In: *Studies in Surface Science and Catalysis* 142 (dic. 2002), pp. 1395–1402. DOI: 10.1016/S0167-2991(02)80305-6 (cit. a p. 36).
- [42] Hengmin Miao e Maosheng Li e Fang Wang e Jiao Li e Ying-Wu Lin e Jiakun. «Surface Functionalization of SBA-15 for Immobilization of Myoglobin». In: 10 (mag. 2022). DOI: 10.3389/fbioe.2022.907855. URL: <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fbioe.2022.907855/full> (cit. a p. 39).
- [43] Filiz Sevimli e Aysen Yilmaz. «Surface functionalization of SBA-15 particles for amoxicillin delivery». In: *Microporous and Mesoporous Materials* 158 (2012), pp. 281–291. ISSN: 1387-1811. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.02.037>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181112001035> (cit. a p. 39).
- [44] Jörg P. Thielemann, Frank Girgsdies, Robert Schlögl e Christian Hess. «Pore structure and surface area of silica SBA-15: influence of washing and scale-up». In: *Beilstein Journal of Nanotechnology* 2 (2011), pp. 110–118. DOI: 10.3762/bjnano.2.13. URL: <https://doi.org/10.3762/bjnano.2.13> (cit. a p. 39).
- [45] «Functionalization of silica surfaces with mixtures of 3-aminopropyl and methyl groups». In: *Microporous and Mesoporous Materials* 85.1 (2005), pp. 111–118. ISSN: 1387-1811. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.05.031>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181105002234> (cit. a p. 39).
- [46] National Library of Medicine. *Standard Deviation*. Set. 2023. URL: <https://www.nlm.nih.gov/oet/ed/stats/02-900.html> (cit. a p. 44).
- [47] Inail. *Limiti di rilevabilità e quantificazione*. Giu. 2017. URL: <https://www.inail.it/cs/internet/limiti-di-rilevabilit-e-quantificazione.html> (cit. a p. 44).
- [48] B. Magnusson e U. Örnemark. *Eurachem Guide: The fitness for purpose of analytical methods – A laboratory guide to method validation and related topics*. II. tabella Quick Reference 2 – Limit of detection (LOD) e Quick Reference 3 – Limit of quantification (LOQ). 2014, pp. 24, 25. ISBN: 978-91-87461-59-0. URL: https://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/MV_guide_2nd_ed_EN.pdf (cit. a p. 44).

- [49] Mariangela Grassi. «Rimozione di contaminanti emergenti dalle acque reflue mediante adsorbimento». Dottorato di Ricerca. Università degli Studi di Salerno, ott. 2010. Cap. 3.3, pp. 29–35. URL: https://gitisa.it/wp-content/uploads/tesi/2012/07-Tesi_Mariangela_Grassi.pdf (cit. alle pp. 53, 54).
- [50] Rai Neeraj, Caratzoulas Stavros e Vlachos Dionisios G. «Role of Silanol Group in Sn-Beta Zeolite for Glucose Isomerization and Epimerization Reactions». In: *ACS Catalysis* 3.10 (2013), pp. 2294–2298. DOI: 10.1021/cs400476n. URL: <https://doi.org/10.1021/cs400476n> (cit. a p. 57).
- [51] R. C. Bansal e M. Goyal. «Activated Carbon Adsorption». In: (2005). A cura di Taylor e Francis (cit. a p. 58).
- [52] *Activated Carbon Filters*. 2018. URL: <https://www.waterprofessionals.com/learning-center/activated-carbon-filters/> (cit. a p. 59).
- [53] Andrea Zambotti e Angela Bruni e Mattia Biesuz e Gian Domenico Sorarù e Luca Rivoira e Michele Castiglioni e Barbara Onida e Maria Concetta Bruzzoniti. «Glyphosate adsorption performances of polymer-derived SiC/C aerogels». In: *Journal of Environmental Chemical Engineering* () (cit. a p. 59).

Ringraziamenti

Innanzitutto vorrei ringraziare la mia relatrice, la professoressa Barbara Onida, per la professionalità e la cordialità dimostrata in questi mesi.

Ringrazio la dottoressa Marta Gallo, per la sua disponibilità nel chiarire ogni mio dubbio e per i suoi preziosi consigli.

Siamo arrivati a quella che per me è, forse, la parte più difficile della tesi. Chi mi conosce sa che non estimo facilmente quello che le persone sono per me. Cercherò di scriverlo in poche righe...ma prevedo scarsi risultati.

Ai *miei genitori*, per essere sempre accanto a me anche se lontani. Per credere in me più di me stessa, sempre con me per festeggiare ogni piccolo traguardo e per tirarmi su quando inciampavo. Grazie per tutto l'amore e l'affetto che mi avete donato e per tutti i momenti in famiglia che mi avete fatto vivere.

Alle *mie sorelle e complici, Valentina e Sofia*. Al sostegno che mi date sempre e alla forza che mi trasmettete. Per il nostro legame che muta negli anni ma rimane sempre saldo. Per tutto, siete il mio punto di riferimento.

Ai *miei nonni* che non hanno potuto assistere a questo mio traguardo e alla persona che sono diventata oggi. A loro va una parte del mio cuore e li porterò sempre con me.

A *Roberto*. In questi anni, nonostante i treni e le città che ci separavano, mi hai sempre sostenuto. Mi hai aiutato quando ne avevo bisogno (soprattutto quando i programmi non funzionavano). Grazie amore per credere sempre in me.

A *Greta*, e a quell'ascensore che ci ha fatto incontrare 5 anni fa, sei diventata come una sorella per me. In te ho trovato una confidente e una compagna di avventure come mai prima in vita mia. A *Bianca*, per avermi supportato nei vari scleri e per l'amicizia che si è creata in così poco tempo.

A *Quelli del boh non lo so*, al legame che si è mantenuto nonostante i chilometri che ci separavano e a tutti i momenti passati insieme nella *City*.

A *Gio*, per l'allegria, la dolcezza e per tutto quello abbiamo condiviso. A *Moira, Angela, Martina, Eugenia, Elena, Mario, Giacomo e Mathis* per aver condiviso con me questo capitolo della mia vita. Ai tremila progetti insieme e agli ape di ritrovo.

A *Torino*, città che mi ha accolto per 5 anni e che è stata per me una seconda casa. Spero di rincontrarti presto.

Grazie a tutti coloro, che anche se non citati espressamente, hanno fatto parte del mio percorso.