

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

**Preparazione di strutture metallorganiche
(MOFs) e rivestimento di dispositivi
polimerici stampati in 3D per
l'adsorbimento di inquinanti emergenti
dalle acque**



Relatori

prof.ssa Serena Esposito (DISAT)

prof.ssa Gemma Turnes Palomino (Dip. di Chimica, Università delle Isole Baleari)

Candidato

Silvia Guida

Marzo 2025

Indice

1. Inquinamento delle acque	1
1.1 Contaminanti emergenti	3
1.1.1 Classificazione	4
1.1.2 Antibiotici e antinfiammatori	5
2. Adsorbimento	7
2.1 Meccanismo di adsorbimento	8
2.2 Isotherme di adsorbimento	10
2.3 Modelli matematici di adsorbimento	12
2.3.1 Modello di Langmuir	12
2.3.2 Modello di Freundlich	13
2.3.3 Modello di Temkin	13
2.4 Cinetiche di adsorbimento	14
2.4.1 Modello di Weber e Morris	14
2.4.2 Modello di Elovich	14
2.4.3 Modello di Boyd	15
2.4.4 Modelli cinetici di pseudo-primo e pseudo-secondo ordine	16
2.5 Adsorbenti comuni: pro e contro	16
2.5.1 Carbone attivo	17
2.5.2 Zeoliti	17
2.5.3 Argille	17
3. Metal-Organic Frameworks (MOFs)	19
3.1 Struttura	19
3.2 Proprietà chimico-fisiche	21
3.2.1 Stabilità in acqua	22
3.3 Metodologie di sintesi	22
3.4 MOF-808	25
3.5 Applicazioni	27
3.5.1 MOFs nello stoccaggio dei gas	27
3.5.2 MOFs in campo biomedico	28
3.5.3 MOFs in elettrochimica	28
3.5.4 MOFs in catalisi e sensoristica	28
3.5.5 MOFs nel trattamento delle acque	29
4. Tecniche di caratterizzazione su polveri	30

4.1	Analisi XRD (X-Ray Diffraction)	30
4.1.1	Fondamenti teorici della diffrazione	30
4.1.2	Diffrattometro	32
4.2	Analisi TGA (Thermogravimetric analysis)	33
4.2.1	Teoria della TGA	33
4.2.2	Strumento TGA	34
4.3	Analisi mediante adsorbimento/desorbimento di azoto	35
4.3.1	Isoterme di adsorbimento di azoto	35
4.3.2	Modello BET	38
4.3.3	Misure di adsorbimento	39
4.4	Analisi FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)	39
4.4.1	Fondamenti teorici della spettroscopia IR	39
4.4.2	Spettrometro FTIR	40
4.5	Analisi SEM (Scanning Electron Microscopy)	41
4.5.1	Microscopio elettronico a scansione	42
4.5.2	Spettroscopia EDX (Energy Dispersive X-Ray Analysis)	43
5.	Stampa 3D	44
5.1	Processi di stampa 3D	44
5.1.1	Sistemi di estrusione di materiali (Material Extrusion Systems)	44
5.1.2	Fotopolimerizzazione a vasca (Vat Photopolymerization)	45
5.2	Stereolitografia (SLA)	46
5.2.1	Fondamenti teorici della fotopolimerizzazione	47
5.2.2	Metodo top-down	48
5.2.3	Metodo bottom-up	48
5.3	Materiali di stampa	49
5.4	Applicazioni	50
5.5	Metal-Organic Frameworks nella stampa 3D	52
6.	Procedura sperimentale	55
6.1	Sintesi del MOF-808 (Zr)	55
6.1.1	Sintesi effettuate	58
6.1.2	Analisi XRD	60
6.1.3	Analisi SEM	61
6.1.4	Analisi TGA	62
6.1.5	Analisi FTIR	64
6.1.6	Analisi BET	65

6.1.7 Analisi del potenziale zeta	67
6.2 Realizzazione di supporti 3D	68
6.3 Dispersione di MOF-808 su supporti 3D	71
6.3.1 Metodo ink	71
6.3.2 Metodo stick and cure	72
6.3.3 Pro e contro	73
6.4 Caratterizzazione dei supporti 3D	74
6.4.1 Analisi EDX	74
6.4.2 Analisi SEM	75
7. Prove di adsorbimento	77
7.1 Adsorbimento del cloramfenicolo con MOF-808	77
7.1.1 Adsorbimento cloramfenicolo con supporti metodo stick and cure	79
7.1.2 Cicli di riciclabilità con metodo stick and cure supporto 3	80
7.1.3 Adsorbimento cloramfenicolo con supporti metodo ink	82
7.1.4 Cicli di riciclabilità con metodo ink supporto 2	83
7.1.5 Confronto tra i due metodi	84
7.2 Adsorbimento del diclofenac con MOF-808	85
7.2.1 Capacità di adsorbimento del diclofenac	85
7.2.2 Cinetica di adsorbimento con MOF-808 in polvere	86
7.2.3 Cinetica di adsorbimento con MOF-808 su supporti 3D	88
7.2.4 Prove di adsorbimento su supporti 3D in acque reali	89
8. MOF Ce-UiO-66-NH ₂ per l'ossidazione del p-xilene	90
8.1 Ossidazione del p-xilene tramite fotocatalisi	90
8.2 Sintesi del MOF Ce-UiO-66-NH ₂	91
8.3 Caratterizzazioni	93
8.4 Prove di attività fotocatalitica	95
9. Conclusioni	98
Bibliografia	99

Indice delle figure

Figura 1.1: Situazione delle acque europee nell'anno 2021	2
Figura 1.2: Categorie di contaminanti emergenti e loro diffusione	3
Figura 2.1: Tipologie e geometrie dei pori	7
Figura 2.2: Step del processo di adsorbimento	9
Figura 2.3: Meccanismi di adsorbimento sulla superficie	10
Figura 2.4: Isotherme di adsorbimento all'equilibrio	10
Figura 3.1: Strutture dei MOFs 1D, 2D e 3D	20
Figura 3.2: Esempio di struttura di un MOF con gruppi funzionali superficiali	21
Figura 3.3: Schema del metodo di sintesi solvotermale	23
Figura 3.4: Schema del metodo di sintesi elettrochimico	23
Figura 3.5: Schema del metodo di sintesi assistito da microonde	24
Figura 3.6: Schema del metodo di sintesi mecanochimico	24
Figura 3.7: Schema del metodo di sintesi sonochimico	25
Figura 3.8: Struttura del MOF-808	26
Figura 3.9: Schema delle applicazioni dei MOFs	27
Figura 4.1: Schema dell'interferenza costruttiva e distruttiva	30
Figura 4.2: Schema del diffrattometro a raggi X	32
Figura 4.3: Schema dello strumento TGA con caricamento dal basso	34
Figura 4.4: Schema degli step del processo di fisisorbimento	35
Figura 4.5: Classificazione delle isoterme di adsorbimento	36
Figura 4.6: Classificazione IUPAC dei cicli di isteresi	37
Figura 4.7: Schema dello spettrometro FTIR	41
Figura 4.8: Schema del microscopio elettronico a scansione	42
Figura 5.1: Schema dei componenti di una stampante 3D con sistema FDM	45
Figura 5.2: Schema della fotopolimerizzazione	47
Figura 5.3: Schema della stereolitografia top-down	48
Figura 5.4: Schema della stereolitografia bottom-up	48
Figura 5.5: Dispositivi stampati tramite stereolitografia bottom-up e relativi supporti	49
Figura 5.6: Schema di utilizzo dei MOFs nella stampa 3D	53
Figura 6.1: Sale di zirconio in agitazione con DMF e bomba idrotermale	56
Figura 6.2: Apparecchiatura per la filtrazione del MOF-808	57
Figura 6.3: Polvere di MOF-808 dopo la macinazione	57
Figura 6.4: Confronto tra spettro raggi X di MOF-808 simulato e teorico	60

Figura 6.5: Spettro raggi X del MOF-808 con gli indici di Miller corrispondenti	60
Figura 6.6: Analisi al SEM del MOF-808 e distribuzione delle nano-particelle	61
Figura 6.7: Analisi TGA del MOF-808	62
Figura 6.8: Spettro FTIR di BTC e MOF-808	64
Figura 6.9: Formula di struttura dell'acido trimesico	64
Figura 6.10: Isoterma di adsorbimento-desorbimento di azoto del MOF-808	66
Figura 6.11: Distribuzione dei pori del MOF-808	67
Figura 6.12: Potenziale zeta del MOF-808	67
Figura 6.13: Stampante 3D Formlabs Form 3+	68
Figura 6.14: Disegno del supporto 1	69
Figura 6.15: Disegno del supporto 2	70
Figura 6.16: Disegno del supporto 3	70
Figura 6.17: Disegno del supporto 4	70
Figura 6.18: Formula di struttura del PVDF	71
Figura 6.19: Evaporazione dell'acetone dalla dispersione preparata per metodo ink	72
Figura 6.20: Supporto 3D ricoperto di MOF con metodo ink	72
Figura 6.21: Preparazione di supporto 3D con metodo stick and cure	73
Figura 6.22: Supporti 3D ricoperti di MOF con metodo ink e stick and cure	74
Figura 6.23: Spettri EDX dei supporti 3D	74
Figura 6.24: Mappa elementare dello zirconio sui supporti 3D	75
Figura 6.25: Immagine al SEM di un supporto 3D senza MOF	75
Figura 6.26: Immagine al SEM di un supporto 3D ricoperto di MOF con metodo ink	76
Figura 6.27: Immagine al SEM di un supporto 3D ricoperto di MOF con metodo s&c	76
Figura 7.1: Formula di struttura del cloramfenicolo	77
Figura 7.2: Confronto tra velocità di adsorbimento del cloramfenicolo con MOF-808 su supporti 3D in beuta e becher	78
Figura 7.3: Supporti 3D ricoperti con MOF in ordine di prova	78
Figura 7.4: Cinetica di adsorbimento del CAF con MOF-808 su supporti stick and cure	79
Figura 7.5: Cinetica di adsorbimento del cloramfenicolo con MOF-808 su supporto 3 stick and cure dopo 1, 2, 3 e 4 cicli di adsorbimento-desorbimento	81
Figura 7.6: Efficienza di adsorbimento (%) del cloramfenicolo con MOF-808 su supporto 3 stick and cure dopo 1, 2, 3 e 4 cicli di adsorbimento-desorbimento	81
Figura 7.7: Cinetica di adsorbimento del cloramfenicolo con MOF-808 su supporti ink	82
Figura 7.8: Cinetica di adsorbimento del cloramfenicolo con MOF-808 su supporto 2 ink dopo 1 e 2 cicli di adsorbimento-desorbimento	83

Figura 7.9: Efficienza di adsorbimento (%) del cloramfenicolo con MOF-808 su supporto 2 ink dopo 1 e 2 cicli di adsorbimento-desorbimento	84
Figura 7.10: Confronto tra le cinetiche dei due metodi	84
Figura 7.11: Formula di struttura del diclofenac	85
Figura 7.12: Rappresentazione della retta di calibrazione e fitting tramite il modello di Langmuir	86
Figura 7.13: Fitting dei dati di adsorbimento ottenuti tramite i modelli cinetici di pseudo- primo e pseudo-secondo ordine	87
Figura 7.14: Fitting dei dati di adsorbimento ottenuti tramite il modello cinetico di pseudo-secondo ordine	87
Figura 7.15: Confronto tra le cinetiche di adsorbimento del diclofenac con MOF-808 in polvere e su supporto 3D	88
Figura 8.1: Prodotti di ossidazione del p-xilene	90
Figura 8.2: Schema di sintesi del MOF Ce-UiO-66-NH ₂	91
Figura 8.3: Soluzioni contenenti acido 2-amminotereftalico e sale di cerio in agitazione	92
Figura 8.4: Miscela di reazione del per la sintesi del MOF Ce-UiO-66-NH ₂ prima e dopo 8 ore di miscelazione	92
Figura 8.5: Estrattore Soxhlet per attivazione del MOF Ce-UiO-66-NH ₂	93
Figura 8.6: Spettri XRD del MOF Ce-UiO-66-NH ₂	93
Figura 8.7: Isotherme di adsorbimento-desorbimento di azoto del MOF Ce-UiO-66-NH ₂	94
Figura 8.8: Sistema di reazione fotocatalitico con striscia di LED visibili	95
Figura 8.9: Strumenti di analisi GC e HPLC	96

Indice delle tabelle

Tabella 6.1: Prodotti chimici utilizzati per la sintesi del MOF-808	55
Tabella 6.2: Sintesi di MOF-808 realizzate	58
Tabella 6.3: Analisi dei risultati XRD del MOF-808	60
Tabella 6.4: Quantità dei composti nella struttura del MOF in grammi e in moli	63
Tabella 6.5: Analisi BET del MOF-808	65
Tabella 6.6: Caratteristiche della stampante 3D Formlabs Form 3+	69
Tabella 6.7: Proprietà della resina Clear V4	69
Tabella 6.8: Valori di superficie esterna dei supporti 3D	71
Tabella 7.1: Pesi dei supporti 3D e quantità di MOF dispersa con metodo stick and cure	79
Tabella 7.2: Adsorbimento percentuale del cloramfenicolo dopo 300 min con ciascun supporto stick and cure	80
Tabella 7.3: Pesi dei supporti 3D e quantità di MOF dispersa con metodo ink	82
Tabella 7.4: Adsorbimento percentuale del cloramfenicolo dopo 300 min con ciascun supporto ink	80
Tabella 7.5: Cinetica di adsorbimento del diclofenac (100 ppm) con 50 mg di MOF-808 in polvere	87
Tabella 7.6: Cinetica di adsorbimento del diclofenac (25 ppm) con 150 mg di MOF-808 Su supporto 3	88
Tabella 7.7: Percentuali di adsorbimento del diclofenac in acque reali	89
Tabella 8.1: Prodotti chimici utilizzati per la sintesi del MOF Ce-UiO-66-NH ₂	91
Tabella 8.2: Conversione del p-xilene e selettività ad acido tereftalico e agli intermedi di reazione	97

Abstract

Negli ultimi anni, a causa della crescente produzione di farmaci, prodotti per la cura personale, pesticidi e microplastiche, che portano al rilascio nell'ambiente di scarichi industriali e sostanze chimiche, si sono diffuse nuove tipologie di contaminanti. Sono stati definiti "emergenti" perché di recente rilevati nelle acque in quantità significative e i metodi convenzionali di trattamento idrico non sono in grado di rimuoverli efficacemente. Si tratta di sostanze organiche complesse, dannose per l'ambiente e per la salute umana. Tra queste, desta particolare preoccupazione la presenza di prodotti farmaceutici come antibiotici e antinfiammatori.

Uno tra i metodi più efficienti per la rimozione degli inquinanti dalle acque è l'adsorbimento; tuttavia, gli adsorbenti comuni (carboni attivi, zeoliti) evidenziano alcuni punti deboli quali la bassa selettività e la difficile rigenerazione. Di recente è stata posta l'attenzione su una nuova classe di materiali cristallini altamente porosi, costituiti da ioni metallici o cluster collegati da leganti organici: si tratta dei Metal-Organic Frameworks (MOFs). La struttura dei MOFs può essere finemente regolata scegliendo opportunamente i componenti metallici e organici, permettendo di adattare le loro proprietà per specifiche applicazioni, tra cui la separazione di inquinanti dalle acque. Per facilitare il loro utilizzo, ridurre le perdite e rendere il processo di rimozione più facilmente riproducibile su larga scala, è stata presa in considerazione la possibilità di depositare questi materiali su supporti stampati in 3D in resina fotopolimerica, che si è dimostrata essere un materiale resistente e adatto per ottenere strutture porose e complesse, così da massimizzare l'area di contatto tra la polvere posta sul supporto stesso e l'inquinante da rimuovere.

L'obiettivo di questo lavoro di tesi, svolto in collaborazione con l'Università di Salerno e l'Università delle Isole Baleari, è la sintesi del materiale metallorganico MOF-808, che presenta oxocluster di zirconio (IV) coordinati dal legante acido trimesico. Per studiare le proprietà chimico-fisiche dei materiali sintetizzati, sono state condotte alcune caratterizzazioni, quali l'analisi ai raggi X della polvere e dei suoi supporti, l'adsorbimento di N_2 e la microscopia SEM.

Il materiale è stato poi testato per l'adsorbimento di contaminanti emergenti, in particolare prodotti farmaceutici. Le prove sono state effettuate sia con il materiale in polvere sia immobilizzato su strutture tridimensionali. I risultati di adsorbimento hanno mostrato che l'uso del MOF in polvere ha portato a una rimozione quasi totale degli inquinanti esaminati. Anche quando la polvere è stata applicata su supporti 3D, l'efficienza di rimozione è rimasta elevata, permettendo al contempo la riciclabilità del materiale utilizzato. I MOFs immobilizzati su supporti tridimensionali possono essere, quindi, una piattaforma tecnologica promettente per lo sviluppo di soluzioni industriali innovative e sostenibili per la decontaminazione ambientale.

Infine, nell'ambito dell'esplorazione del potenziale dei MOFs, un ulteriore obiettivo di questa tesi è la sintesi del Metal-Organic Framework Ce-UiO-66-NH₂, che presenta nodi di cerio (IV) coordinati tramite l'acido 2-amminotereftalico. È stato scelto un metodo di sintesi green a temperatura ambiente e il materiale ottenuto risulta essere promettente per ulteriori metodi di rimozione degli inquinanti come la fotocatalisi.

1. Inquinamento delle acque

L'inquinamento delle acque rappresenta una delle più gravi emergenze ambientali del nostro tempo. Si tratta di un problema globale sempre più preoccupante per i suoi effetti sulla salute umana, sulla biodiversità e sugli ecosistemi acquatici. Le cause principali di questa contaminazione sono le attività umane, che rilasciano vari tipi di sostanze nelle risorse idriche compromettendone la sicurezza e la qualità.

Secondo diversi studi, tra cui quelli di Shyma Chandra Yadav e Anil K Dwivedi, le tre principali fonti di contaminazione delle acque sono:

- gli scarichi industriali, responsabili del rilascio nei corsi d'acqua vicini di ingenti quantità di prodotti chimici, metalli pesanti e altre sostanze tossiche;
- i fertilizzanti e i pesticidi, che vengono utilizzati in quantità sempre maggiori per incrementare la resa delle colture. Essi vengono trasportati dalle piogge e dai sistemi di irrigazione e contaminano i corpi idrici;
- gli scarichi urbani, che introducono inquinanti nell'ambiente attraverso il deflusso dell'acqua piovana contenente sostanze nocive.

Oltre alle fonti primarie esposte sopra, altre attività degne di nota che contribuiscono al rilascio di contaminanti nelle acque sono:

- le operazioni minerarie, per il deposito di enormi quantità di reflui contenenti metalli pesanti;
- l'estrazione del petrolio, la cui fuoriuscita durante la fase di estrazione o trasporto può danneggiare gli ecosistemi marini;
- l'accumulo di detriti di plastica nei mari, problema emergente dovuto all'uso sempre più diffuso di questo materiale, che causa la contaminazione delle acque potabili e danni alla fauna marina. [1]

Come riportato da Tripathi et al., tutte le attività sopra citate immettono nelle acque più di 1500 sostanze considerate inquinanti. Esse sono di varia natura: comprendono acidi e basi, anioni (solfuri, solfiti, cianuri), detergenti, acque reflue domestiche e agricole, acque di lavorazione alimentare, gas (cloro, ammoniaca), metalli (cadmio, zinco, piombo), nutrienti (fosfati, nitrati), oli e loro solventi, rifiuti organici tossici (formaldeide, fenoli), patogeni, pesticidi, policlorobifenili e radionuclidi. [2]

Per contrastare l'inquinamento delle acque, è essenziale implementare regolamenti efficaci per controllare il rilascio di contaminanti nelle risorse idriche, stabilendo norme e sanzioni per le industrie e le pratiche agricole più inquinanti, oltre che adottare misure di prevenzione e trattamento efficaci. [1]

Tra le normative europee attualmente vigenti volte a limitare il rilascio di inquinanti nei corpi idrici, è di particolare rilevanza la Direttiva Quadro sulle Acque (2000/60/CE), che stabilisce una regolamentazione comune per la protezione e la gestione sostenibile delle acque in tutti i paesi dell'Unione Europea. Oltre a regolare i piani di gestione dei bacini idrografici, essa introduce limiti per il rilascio di sostanze pericolose e sanzioni per chi li eccede. [3]

Tuttavia, l'efficacia di questi regolamenti è limitata. La direttiva sopra citata ha recentemente dimostrato quanto la situazione attuale delle acque europee sia critica, sottolineando che la

scadenza fissata nel 2015 come anno limite per il raggiungimento di una buona qualità delle acque sia stata rispettata soltanto da una piccola percentuale degli stati coinvolti. Un recente studio ha analizzato la qualità delle acque europee nel 2021, evidenziando dati allarmanti (Fig.1.1).

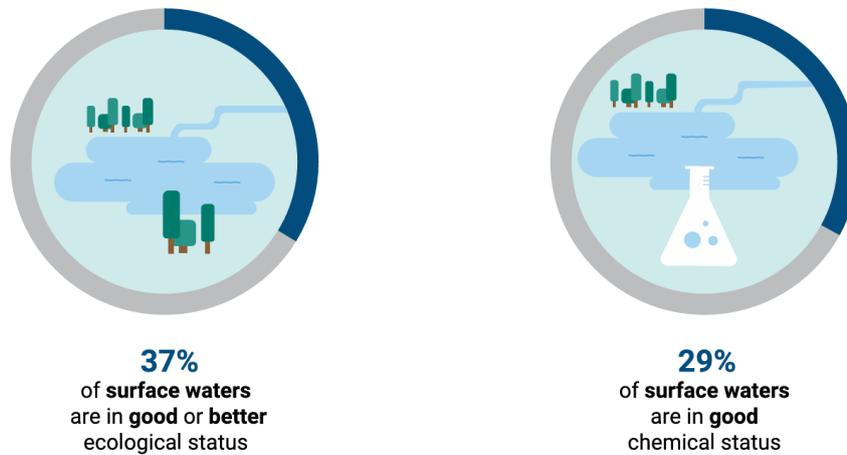


Figura 1.1 - Situazione delle acque europee nell'anno 2021

Questa analisi è stata condotta sulle acque superficiali dei paesi dell'Unione Europea e dai risultati emerge che meno del 40% delle acque esaminate si trova in uno stato ecologico sufficiente. È importante sottolineare che il “good ecological status” è il requisito minimo per la condizione accettabile delle acque del Paese; quindi, il mancato raggiungimento di questo traguardo indica che i corsi d'acqua presentano ecosistemi alterati per effetto dell'inquinamento. Per completezza, l'obiettivo successivo è il “better” o “high ecological status”, il quale fa riferimento ad una condizione ambientale naturale, con scarsità di alterazioni e impatto ambientale. Anche la contaminazione dovuta alla presenza di sostanze chimiche desta preoccupazione: in oltre il 70% delle acque analizzate le concentrazioni di prodotti chimici pericolosi superano gli standard di qualità ambientale. [4]

Questo studio indica che le tecnologie avanzate di trattamento delle acque reflue esistenti sono fondamentali per ridurre l'inquinamento; tuttavia, esse non sono sufficienti e sottolinea l'importanza della continua ricerca e innovazione su questo tema, che può aiutare a sviluppare soluzioni più efficaci per la depurazione e la prevenzione dell'inquinamento futuro. [1]

Un approfondimento della direttiva precedente è la Direttiva sulle Sostanze Prioritarie (2008/105/CE, modificata dalla 2013/39/UE), che identifica nello specifico 33 sostanze considerate pericolose per gli ecosistemi, stabilendo per ognuna limiti stringenti sulla loro concentrazione ammissibile nelle acque e imponendo misure di monitoraggio e trattamento. Recentemente, un'ulteriore revisione di questa normativa ha visto introdotte nella lista 12 nuove sostanze, che sono state rinvenute nelle acque solamente negli ultimi tempi. Si tratta di pesticidi, composti industriali e prodotti farmaceutici. Queste sostanze fanno parte di una nuova categoria di inquinanti, detti “contaminanti emergenti”. [5]

1.1 Contaminanti emergenti

I contaminanti emergenti costituiscono una classe di inquinanti di recente identificazione che destano particolare preoccupazione per il loro impatto sugli ecosistemi e le potenziali conseguenze sulla salute umana. Essi comprendono una serie di sostanze di varia natura, tra cui prodotti farmaceutici, prodotti per la cura personale, sostanze chimiche industriali e nanomateriali (*vide infra*).

Il concetto di contaminanti emergenti è nato ai tempi della Rivoluzione Industriale, periodo in cui lo sviluppo tecnologico ha contribuito al rilascio nell'ambiente di nuovi prodotti chimici; tuttavia, a quel tempo l'attenzione era focalizzata sui contaminanti convenzionali. La rilevazione della presenza di inquinanti emergenti nell'ambiente è avvenuta solo negli ultimi decenni grazie ai progressi nelle tecniche di analisi, che oggi sono capaci di individuare anche concentrazioni molto basse di inquinanti, cosa che in passato non era possibile. La globalizzazione del commercio e l'uso diffuso di sostanze chimiche hanno ancora di più facilitato la diffusione degli inquinanti, che non sono più presenti solamente nei centri industrializzati ma anche nelle aree a minore sviluppo.

Data la loro recente identificazione, al giorno d'oggi il quadro normativo presente sui contaminanti emergenti è ancora limitato dalla mancanza di dati specifici sui loro effetti a lungo termine e sulle loro interazioni. Il loro studio è reso difficoltoso anche dalla complessità delle loro strutture chimiche. Inoltre, le interazioni con altre sostanze possono causare effetti sinergici, rendendo addirittura più complicata l'identificazione dei rischi a loro associati e aumentando il loro potenziale impatto ambientale.

I contaminanti emergenti, così come quelli tradizionali, provengono da diverse fonti, tra cui gli scarichi industriali, domestici e agricoli. Una volta presenti nell'ambiente, contaminano aria, acqua e suolo, luoghi nei quali sono presenti piante, animali e microrganismi. La loro persistenza nell'ambiente porta al loro accumulo e alla loro presenza nelle catene alimentari, rappresentando un rischio anche per la salute umana. Di seguito (*Fig. 1.2*) vengono illustrate le principali categorie di contaminanti emergenti e la loro catena di diffusione.

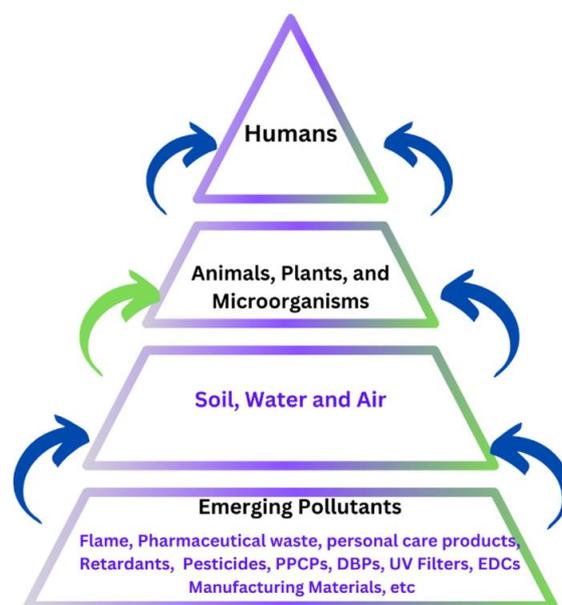


Figura 1.2 - Categorie di contaminanti emergenti e loro diffusione

Poiché gli impianti di purificazione delle acque reflue esistenti non risultano essere abbastanza efficaci per il trattamento di molti dei contaminanti emergenti, è nata la necessità di trovare meccanismi di rimozione alternativi. Alcune tecnologie innovative sono in fase di studio per migliorare l'efficienza della rimozione di questi composti. Tuttavia, ulteriori ricerche sono necessarie per valutare l'impatto di queste soluzioni su larga scala e sviluppare normative più efficaci per la protezione delle risorse idriche. [6]

1.1.1 Classificazione

Con l'espressione "contaminanti emergenti" si identifica una varietà di composti che possono essere classificati in base a origine, uso e caratteristiche chimiche. In questo paragrafo ne vengono descritte le principali categorie.

- Prodotti farmaceutici e per la cura personale (PPCPs).

Fanno parte di questo gruppo farmaci, cosmetici e profumi. Essi entrano nell'ambiente attraverso smaltimento improprio, impianti di trattamento delle acque reflue, scarichi domestici e deflusso agricolo. La loro presenza negli ecosistemi acquatici è preoccupante perché espone gli organismi acquatici e gli esseri umani a bassi livelli di concentrazione cronica.

- Interferenti endocrini (ECDs).

Si tratta, come si evince dal nome, di composti chimici che possono alterare il normale funzionamento del sistema endocrino di esseri viventi. Un esempio di questi è il bisfenolo A, sostanza chimica utilizzata per la produzione di plastiche alimentari. L'esposizione agli ECDs avviene attraverso il cibo, l'acqua, i prodotti di consumo e l'ambiente; anche per questa classe di contaminanti, il loro accumulo negli ecosistemi acquatici è una minaccia per la salute umana e animale.

- Sostanze polifluoroalchiliche (PFAS).

I PFAS sono composti sintetici contenenti legami carbonio-fluoro e vengono impiegati in prodotti industriali e di consumo, ad esempio rivestimenti antiaderenti, tessuti impermeabili e schiume antincendio. La loro elevata stabilità chimica e termica ha favorito la loro diffusione e allo stesso tempo contribuisce alla loro persistenza nell'ambiente e alla loro tendenza al bioaccumulo, destando quindi preoccupazione per i possibili effetti tossici a lungo termine.

- Microplastiche (MPs).

Le microplastiche sono particelle di plastica di dimensioni inferiori ai 5 mm. Esse sono state rilevate in acque dolci, oceani, suoli e persino nell'atmosfera. Possono essere ingerite da organismi acquatici con effetti negativi sulla fauna marina. Inoltre, interagiscono con altri contaminanti presenti nell'ambiente, fungendo da vettori di sostanze tossiche e amplificando il loro impatto sugli ecosistemi.

- Nanomateriali.

Si tratta di materiali con dimensioni comprese tra 1 e 100 nm e presentano proprietà fisico-chimiche peculiari che li rendono applicabili in vari ambiti, tra cui elettronica, energia e biomedicina. Questa categoria comprende materiali a base di carbonio (nanotubi, nanofibre, grafene) oppure di natura inorganica (nanoparticelle di metalli come oro e argento, ossidi quali TiO_2 e ZnO , semiconduttori come silicio e ceramiche), organica (liposomi, micelle, dendrimeri) o composita (nanoparticelle multifase, che derivano da combinazioni delle tipologie precedenti). Gran parte dei nanomateriali di

carbonio presenti nell'ambiente provengono dai prodotti di combustione rilasciati dai motori di veicoli a benzina e soprattutto a diesel e alla demolizione di edifici. Gli ossidi sono utilizzati come fotocatalizzatori, inoltre trovano impiego per migliorare le caratteristiche delle vernici, nelle protezioni solari per proteggere la pelle dai raggi UV e vengono aggiunti ai carburanti per migliorare la combustione e aumentare l'efficienza dei motori. Inoltre, insieme ai dendrimeri, sono utilizzati in ambito medico per il rilascio controllato di farmaci all'interno del corpo. La loro presenza nell'ambiente è legata ai rilasci industriali, agli scarti di produzione e dalla dispersione accidentale. [8] Data la loro piccola dimensione e l'elevata reattività, essi sollevano preoccupazione per la loro potenziale tossicità per gli esseri viventi e l'ambiente; infatti, alcuni studi hanno dimostrato che possono causare alterazioni della fotosintesi e impattare sulla salute del suolo, oltre che sugli ecosistemi acquatici. [7]

- Sostanze chimiche industriali e sottoprodotti (ICBs)

Questa categoria comprende una vasta gamma di composti utilizzati nei processi produttivi, come metalli pesanti, idrocarburi aromatici policiclici e composti organici volatili. Queste sostanze sono rilasciate nell'ambiente attraverso scarichi industriali e smaltimento improprio dei rifiuti e contaminano il suolo e le acque. Inoltre, anch'esse tendono ad accumularsi nell'ambiente e risultano pericolose per la loro tossicità e persistenza causando effetti dannosi per salute umana. [7]

1.1.2 Antibiotici e antinfiammatori

Nella classe di contaminanti emergenti che comprende i farmaci e i prodotti per la cura personale (PPCPs), emergono gli antibiotici e gli antinfiammatori. Essi rappresentano una delle principali fonti di contaminazione delle acque.

Gli antibiotici e gli antinfiammatori sono sostanze fondamentali per la medicina moderna. Gli antibiotici in particolare ricoprono un ruolo essenziale nella riduzione della mortalità per infezioni. Tuttavia, il loro utilizzo non solo per la cura di malattie ma anche in agricoltura, acquacoltura e allevamento ha contribuito all'aumento dei rilasci di tali sostanze nell'ambiente con conseguenza negative. [9]

Gli antibiotici e gli antinfiammatori presentano strutture molecolari complesse e variabili e i loro pesi molecolari sono compresi tra 88,5 e oltre 900,0 g/mol. Sono prevalentemente molecole polari con gruppi ionizzabili, possono essere acide o basiche, parzialmente o completamente solubili in acqua.

Alcuni studi riportano il loro rilevamento nelle acque sotterranee ad una concentrazione fino a 100 mg/L, mentre la loro presenza risulta ancora maggiore nelle acque superficiali, raggiungendo persino i 10 000 mg/L. [10]

Le principali fonti di contaminazione comprendono: i rifiuti ospedalieri e industriali legati allo smaltimento inadeguato di scarti farmaceutici, gli scarichi urbani e domestici, poiché gli attuali impianti di trattamento delle acque reflue non sono in grado di rimuovere abbastanza efficacemente queste sostanze, e l'acquacoltura in cui l'utilizzo intensivo di antibiotici dà un rilevante contributo al loro successivo rilascio. Le conseguenze della contaminazione antibiotica si ripercuotono, quindi, sull'ambiente e sono: lo sviluppo di batteri resistenti agli antibiotici, l'alterazione dei cicli biogeochimici, in cui queste sostanze interferiscono con il metabolismo microbico naturale alterandone alcuni processi naturali e l'accumulo nei tessuti degli organismi acquatici fino ad entrare nella catena alimentare umana. [9]

Sono stati effettuati studi dettagliati sugli effetti di alcuni prodotti farmaceutici: il diclofenac, ad esempio, è un antinfiammatorio che a concentrazioni comprese tra 5 e 50 mg/L dimostra aumentare i livelli di vitellogenina nel plasma dei pesci, oltre ad avere effetti negativi su aquile della steppa e avvoltoi, mentre antibiotici come ciprofloxacina, tetraciclina e ampicillina sono associati ad un aumento della resistenza agli antibiotici di *Escherichia coli*. [10]

Poiché, come esposto in precedenza, gli impianti di trattamento delle acque attualmente in uso non riescono a rimuovere completamente questi composti dalle acque, è necessario introdurre nuove tecniche di depurazione più efficaci. Tra queste, emergono l'ossidazione avanzata, che sfrutta processi come la fotocatalisi per la degradazione degli antibiotici, la filtrazione a membrana, su scala sufficientemente ridotta da poter separare le molecole di contaminante dall'acqua, la biodegradazione microbica e la fitodepurazione, che sfruttano microrganismi e piante per degradare o assorbire i prodotti farmaceutici. Oltre a questi, un metodo che risulta essere efficace per la rimozione di antinfiammatori e antibiotici dalle acque è l'adsorbimento su materiali porosi. [9] Questo metodo è diffuso per la sua sostenibilità e selettività, oltre a garantire un consumo energetico e un costo contenuti. [10]

I fondamenti teorici dell'adsorbimento e le sue applicazioni verranno analizzati in dettaglio nel capitolo 2.

2. Adsorbimento

Data la presenza crescente di antibiotici e antinfiammatori nelle acque e l'inefficacia dei metodi di trattamento tradizionali, una delle possibili strategie per la loro rimozione è l'adsorbimento su materiali porosi. In questo capitolo verrà spiegata questa tecnica analizzandone i principi fisici, i materiali di utilizzo e le sue applicazioni.

La capacità di adsorbimento di un materiale è strettamente connessa alla porosità della sua struttura. Il termine "poro" riferito ad un materiale indica una cavità presente al suo interno. La porosità può essere una caratteristica propria del materiale o può essere legata al modo di aggregazione delle particelle che lo compongono. Essa dipende dalle proprietà delle particelle stesse: densità, dimensione, distribuzione, forma e loro legami. I pori accessibili a molecole e ioni sono quelli comunicanti con la superficie esterna e per questo sono identificati come "aperti" (open porosity, vedi Fig.2.1); al contrario, quelli chiusi (closed pores) si trovano all'interno del materiale e non comunicano con l'esterno, ma, nonostante ciò, contribuiscono nel determinarne le proprietà meccaniche. I pori, inoltre, possono essere ciechi (blind pores), interconnessi o possono attraversare l'intera particella (through pores). [11]

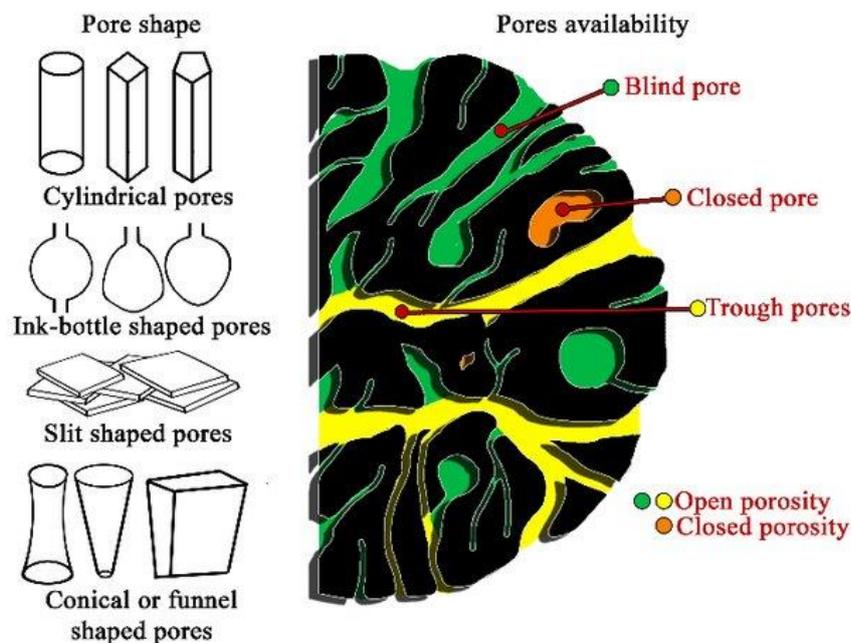


Figura 2.1 - Tipologie e geometrie dei pori [12]

I pori del materiale giocano un ruolo fondamentale nel meccanismo di adsorbimento; infatti, essi determinano la superficie disponibile del materiale e, in base alla loro geometria e configurazione, ne influenzano le interazioni con gas e liquidi.

L'adsorbimento è un fenomeno noto fin dall'antichità. Gli antichi egizi, greci e romani utilizzavano materiali come argilla, sabbia e carbone come adsorbenti, ma la vera ricerca su questo fenomeno ha avuto inizio solo alla fine del XVIII secolo quando, con la crescita dell'industrializzazione, è nata la necessità di caratterizzare le superfici dei materiali porosi.

Il termine “adsorbimento” fu coniato nel 1881 dal fisico tedesco Heinrich Kayser. Esso indica un fenomeno chimico-fisico di superficie in cui “avviene l’arricchimento di una o più specie all’interfase tra due fasi distinte”. Quando si fa riferimento all’adsorbimento di gas, il materiale adsorbito viene chiamato “adsorbato”, mentre la fase che lo trattiene (ovvero il solido poroso) è detta “adsorbente”. Gli adsorbenti presentano una struttura porosa ben sviluppata e i pori possono presentare geometrie differenti (cilindrica, conica, a fenditura, ink bottle, vedi *Fig.2.1*) [12]; le proprietà superficiali e strutturali influenzano le interazioni del materiale con gas, liquidi e altri solidi. L’identificazione dettagliata della struttura porosa del materiale viene effettuata tramite l’adsorbimento di azoto, tecnica che verrà analizzata nel capitolo 4.

Secondo la International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), le porosità si possono distinguere a seconda delle loro dimensioni in:

- micropori (pori con dimensione minore di 2 nm);
- mesopori (tra 2 e 50 nm);
- macropori (maggiori di 50 nm).

La presenza all’interno di un materiale di micro e mesopori, indicati solitamente con il termine generale “nanopori”, è fondamentale per le sue capacità di adsorbimento. [13]

Il materiale adsorbente viene quindi selezionato anche in base al meccanismo di adsorbimento previsto e alla sua affinità con l’adsorbato.

Nel caso di utilizzo dell’adsorbente per la rimozione di inquinanti, l’efficacia dell’adsorbimento dipende da diversi fattori, tra cui:

- tipo e concentrazione del contaminante;
- quantità del materiale adsorbente;
- pH della soluzione;
- tempo di contatto;
- temperatura (generalmente mantenuta tra 20 e 30°C).

L’analisi della variazione di questi parametri permette di ottimizzare il processo di adsorbimento. In letteratura vengono inoltre riportate sperimentazioni di modifiche fisico-chimiche (trattamenti termici o acido-base) per migliorare l’efficienza di rimozione o ridurre il tempo di contatto e la quantità di adsorbente necessario. Tuttavia, l’uso su larga scala di processi termodinamici avanzati per favorire l’adsorbimento è limitato dai costi elevati. [11]

2.1 Meccanismo di adsorbimento

Il fenomeno dell’adsorbimento si può riassumere in tre step principali, preceduti dal trasporto dell’adsorbato dal liquido alla superficie del materiale adsorbente. Essi sono (*Fig.2.2*):

- (1) la diffusione esterna, in cui l’adsorbato diffonde nel film liquido che circonda l’adsorbente fino a raggiungere la sua superficie esterna. Questo movimento è dovuto alla presenza di gradienti di concentrazione e temperatura e la sua velocità è influenzata da diversi fattori, tra cui la dimensione delle molecole che diffondono e la viscosità del fluido;

- (2) la diffusione interna, che consiste nel movimento dell'adsorbato verso i siti attivi e la diffusione nei pori del materiale. Spesso questo è lo stadio limitante dell'intero processo di adsorbimento. Questo spostamento è legato a gradienti di concentrazione e a possibili interazioni tra le molecole del fluido e la superficie delle porosità; infatti, la penetrazione all'interno dei pori può essere rallentata da ostacoli di natura energetica e sterica;
- (3) l'adsorbimento sui siti attivi, che è la fase finale del processo; esso può avvenire tramite chemisorbimento o fisisorbimento. [14]

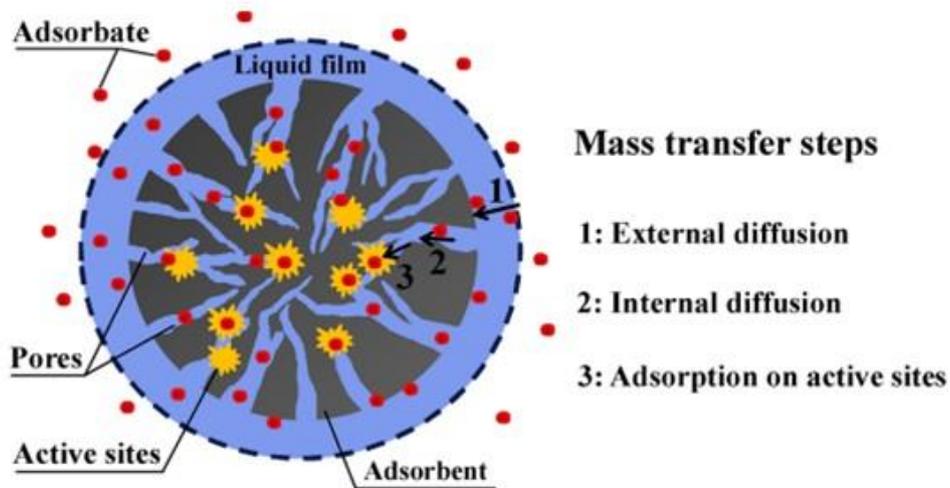


Figura 2.2 - Step del processo di adsorbimento

In base al tipo di interazioni tra l'adsorbente e l'adsorbato è, infatti, possibile distinguere due meccanismi (Fig.2.3):

- fisico (fisisorbimento), che coinvolge forze intermolecolari deboli (forze di van der Waals, forze di dispersione di London, interazioni dipolo-dipolo e dipolo indotto). Esso è un fenomeno reversibile, infatti l'aumento di temperatura o la riduzione di pressione diminuiscono l'efficacia di queste interazioni. Inoltre, esso consente la formazione di più strati di adsorbato sulla superficie;
- chimico (chemisorbimento), in cui le molecole instaurano legami chimici forti con i siti attivi presenti sulla superficie del materiale; quindi, l'energia associata al processo è più elevata. È un processo irreversibile e l'adsorbato forma un unico strato sulla superficie del materiale; ciò è dovuto alla natura specifica dei siti attivi dell'adsorbente e quindi alla saturazione dei legami chimici disponibili. Esso è inoltre favorito dall'aumento di temperatura fino al raggiungimento di un valore limite al quale avviene la decomposizione del materiale e quindi il desorbimento delle molecole stesse. [14,15]

Il fisisorbimento è il meccanismo più comune nei processi legati al trattamento delle acque, favorito dalla sua reversibilità e dalla minore selettività. Il chemisorbimento è invece fondamentale nei processi di catalisi eterogenea e nell'immagazzinamento di energia.

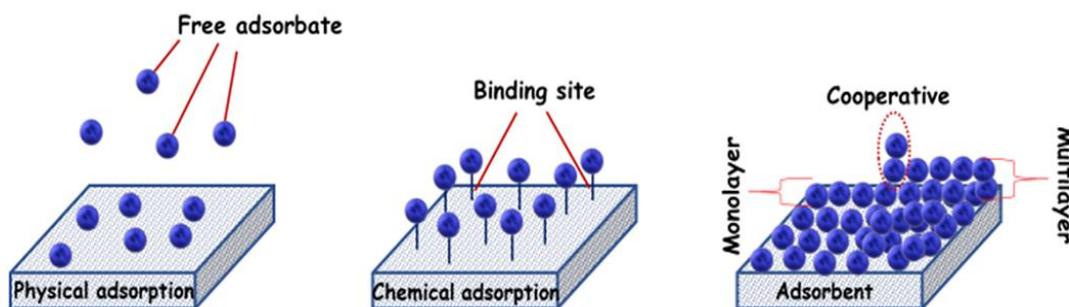


Figura 2.3 - Meccanismi di adsorbimento sulla superficie [11]

2.2 Isoterme di adsorbimento

Per identificare la struttura porosa di un materiale e studiarne le capacità adsorbenti, è utile costruire le cosiddette “isoterme di adsorbimento” (Fig.2.4). Esse indicano la quantità di adsorbato accumulata sulla superficie dell’adsorbente a temperatura costante.

Un parametro fondamentale per la valutazione delle proprietà di un materiale adsorbente è la capacità massima di adsorbimento. Si tratta della quantità di sostanza adsorbita all’equilibrio, ovvero quando il materiale ha raggiunto il limite massimo di adsorbimento. Questo parametro è influenzato da temperatura, pH e concentrazione all’equilibrio. [16]

Giles et al. hanno proposto una classificazione delle isoterme di adsorbimento in un sistema nel quale un soluto viene adsorbito su una superficie solida. Essa è basata sulla forma della curva che descrive la quantità di soluto adsorbito rispetto alla concentrazione di equilibrio.

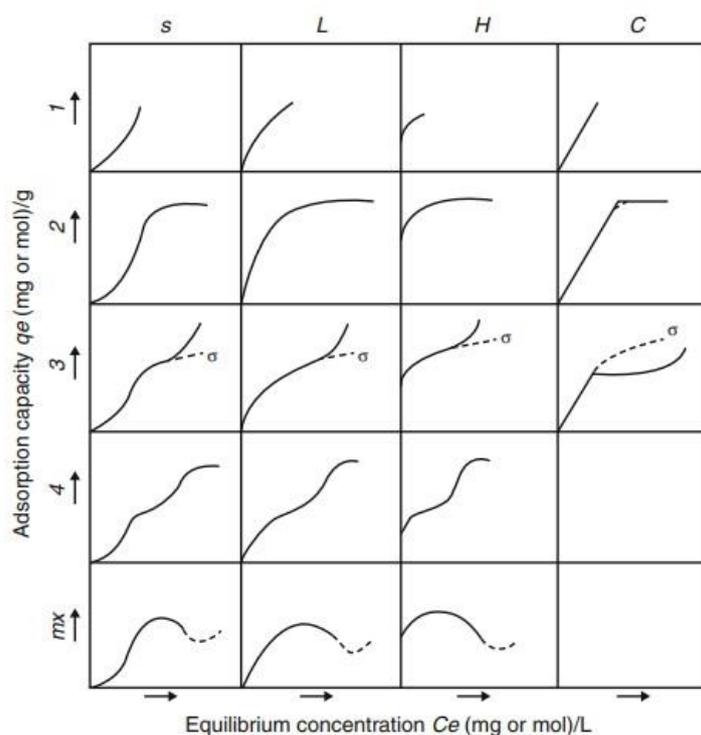


Figura 2.4 - Isoterme di adsorbimento all'equilibrio

In base alla loro pendenza, le curve di adsorbimento vengono classificate in (*colonne Fig.2.4*):

- curve S, caratterizzate da un primo tratto inclinato seguito da un secondo più stabile. Si verifica ciò quando le forze di interazione soluto-soluto e solvente-materiale sono più forti di quelle instaurate tra il soluto e la superficie; quindi, il numero di siti attivi aumenta all'aumentare della quantità di adsorbato e le molecole adsorbite interagiscono tra di loro, facilitando l'adsorbimento successivo. Ciò accade quando il soluto è una molecola monofunzionale e lo strato adsorbito si distribuisce verticalmente grazie alle interazioni intermolecolari. L'adsorbimento è inizialmente lento, poi accelera e infine si stabilizza;
- curve L, sono le più comuni e vengono anche definite "isoterme di Langmuir". La capacità di adsorbimento aumenta all'aumentare della concentrazione di soluto fino a una soglia limite alla quale i siti attivi disponibili non sono più sufficienti per ospitare tutte le molecole di soluto. L'adsorbimento, quindi, aumenta rapidamente all'inizio del processo e poi si stabilizza. Le molecole adsorbite si dispongono formando un singolo strato;
- curve H, che presentano capacità di adsorbimento positiva già nell'istante iniziale. Ciò significa che sono presenti forti interazioni tra il soluto e il materiale, legate a interazioni elettrostatiche o chimiche (chemisorbimento). L'adsorbimento è quindi molto rapido a basse concentrazioni ma la saturazione dell'adsorbente è rapida;
- curve C. In questo caso la capacità di adsorbimento è proporzionale alla concentrazione di soluto fino al raggiungimento della soglia massima, indicata dal cambiamento di pendenza della curva. Il soluto e il materiale non presentano elevata affinità, infatti i siti di adsorbimento non si saturano facilmente.

Esiste inoltre una seconda classificazione basata sulla forma dell'isoterma (*righe Fig.2.4*). Questa fornisce informazioni più dettagliate sul meccanismo di adsorbimento:

- il gruppo 1 mostra una rapida saturazione dovuta alla limitatezza del numero di siti attivi disponibili ed è associato al meccanismo di adsorbimento monostato;
- il gruppo 2 presenta un andamento asintotico che è legato al raggiungimento della saturazione della superficie del solido, inoltre l'affinità soluto-solvente è maggiore di quella tra il solido e le molecole adsorbite;
- il gruppo 3 evidenzia una crescita della curva dopo un punto di flesso e l'affinità tra il soluto e il monostato adsorbito è pari a quella tra il soluto e i siti attivi del materiale adsorbente; le interazioni tra soluto e superficie sono deboli;
- il gruppo 4 presenta nuovamente un tratto asintotico ma questa volta dopo un punto di flesso. Questa condizione, piuttosto rara, è associata alla disposizione multistato dell'adsorbato;
- il gruppo mx comprende curve isoterme con andamento irregolare, segno di complesse interazioni tra soluto e superficie dovute all'eterogeneità della distribuzione dei siti di adsorbimento.

2.3 Modelli matematici di adsorbimento

In relazione alle curve isoterme, sono stati elaborati alcuni modelli matematici utili per descrivere il processo di adsorbimento a livello quantitativo. [17]

Queste curve, infatti, rappresentano la capacità di adsorbimento all'equilibrio e possono essere associate a modelli di natura sperimentale (quelli di Freundlich, Langmuir e Temkin sono i più comuni) e si utilizzano per determinare la massima capacità di adsorbimento di una sostanza insieme al meccanismo che lo regola.

2.3.1 Modello di Langmuir

Il modello di Langmuir (*Eq.2.3*) si utilizza per rappresentare l'adsorbimento monostato che avviene su una superficie omogenea, ovvero solo sulla superficie del solido adsorbente.

Le assunzioni sulle quali si basa questo modello sono:

- (1) ogni sito di adsorbimento ha la stessa energia;
- (2) ogni sito attivo può ospitare solo una molecola di adsorbato;
- (3) si crea un legame forte tra l'adsorbente e le molecole della sostanza adsorbita.

Un parametro fondamentale di questo modello è il grado di ricoprimento (*Eq.2.1*), ovvero il rapporto tra i siti attivi occupati rispetto a quelli totali ed è espresso in termini di capacità di adsorbimento.

$$\theta = \frac{q_e}{q_{\max}} \quad (2.1)$$

dove:

- θ indica il grado di ricoprimento;
- q_e è la capacità di adsorbimento all'equilibrio;
- q_{\max} è la capacità di adsorbimento massima, cioè quella corrispondente al caso in cui tutti i siti siano occupati.

All'equilibrio la velocità di adsorbimento e quella di desorbimento sono uguali (*Eq.2.2*).

$$k_{\text{ads}}C_{\text{ads}}N(1 - \theta) = -k_{\text{des}}N\theta \quad (2.2)$$

dove:

- N è il numero di siti attivi presenti sulla superficie;
- C_{ads} è la concentrazione di soluto nella soluzione;
- k_{ads} e k_{des} sono costanti cinetiche relative ai processi di adsorbimento e desorbimento rispettivamente.

Ricavando da *Eq.2.2* il parametro θ è possibile ottenere l'equazione dell'isoterma di Langmuir (*Eq.2.3*).

$$\theta = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2.3)$$

dove:

- K_L corrisponde al rapporto tra la costante cinetica di adsorbimento e quella di desorbimento, è nota come costante di Langmuir ed è un parametro legato all'energia di adsorbimento;
- C_e indica la concentrazione all'equilibrio.

Sostituendo infine l'espressione di θ (Eq.2.3) trovata, è possibile ottenere l'equazione di Langmuir nella sua forma linearizzata (Eq.2.4).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}K_L} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (2.4)$$

2.3.2 Modello di Freundlich

Il modello di Freundlich (Eq.2.5) si utilizza per lo studio dell'adsorbimento multistrato su superfici non omogenee. La quantità adsorbita aumenta con la crescita della concentrazione dell'adsorbato in soluzione all'equilibrio.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2.5)$$

L'equazione che lo descrive può essere espressa anche in forma linearizzata (Eq.2.6).

$$\ln(q_e) = \frac{1}{n} \ln(C_e) + \ln(K_F) \quad (2.6)$$

dove:

- K_F è la costante di Freundlich, relativa alla capacità di adsorbimento;
- C_e è la concentrazione all'equilibrio;
- $1/n$ è un parametro empirico, dove n indica il grado di deviazione dal fit lineare; quando il suo valore è compreso tra 0 e 1 significa che l'adsorbimento è favorito, 0 irreversibile e maggiore di 1 non favorito.

Il modello di Freundlich è di tipo empirico e si basa sui due seguenti presupposti:

- (1) l'uniformità delle forze che si instaurano tra l'adsorbente e i siti di adsorbimento;
- (2) la diminuzione dei siti attivi al diminuire della capacità di adsorbimento.

2.3.3 Modello di Temkin

Il modello di Temkin (Eq.2.7) è di tipo empirico come quello di Freundlich e analizza l'adsorbimento multistrato in caso di chemisorbimento. È basato sull'assunzione che il calore di adsorbimento sia linearmente correlato con la temperatura e che le energie di legame siano uniformemente distribuite fino a un valore di energia massimo.

È rappresentato dall'equazione (Eq.2.7):

$$q_e = B \ln(A_T) + B \ln(C_e) \quad (2.7)$$

con

$$B = \frac{RT}{b_T} \quad (2.8)$$

dove:

- b_T è la costante di Temkin;
- R è la costante molare del gas;
- T è la temperatura;
- B è la costante del calore di adsorbimento;
- A_T è la costante di equilibrio dell'energia di legame. [16]

2.4 Cinetiche di adsorbimento

Per lo studio della velocità di adsorbimento e dei fattori che la influenzano, si è soliti effettuare uno studio della cinetica di adsorbimento, che è utile per comprendere quale dei tre step che regolano il fenomeno è quello limitante del processo. Si precisa che lo step limitante di un processo chimico è quello più lento e che ne determina la velocità finale. Il modello più comune per analizzare il trasporto dei contaminanti all'interno dei pori del materiale è quello della diffusione intraparticellare. In questo paragrafo verrà spiegato questo metodo insieme ad altri che sono basati su meccanismi differenti.

2.4.1 Modello di Weber e Morris

Il modello di Weber e Morris (*Eq.2.9*) considera la diffusione intraparticellare, ossia dell'adsorbato nei pori dell'adsorbente (step 2 menzionato nel paragrafo 2.1), come stadio limitante dell'intero processo di adsorbimento.

$$q_t = K_{id}t^{1/2} + C \quad (2.9)$$

dove:

- q_t è la capacità di adsorbimento al tempo t , cioè la quantità di adsorbato che viene adsorbita per unità di massa di adsorbente;
- K_{id} è una costante che indica la velocità di diffusione intraparticellare e dipende dal tipo di adsorbente;
- t indica il tempo di adsorbimento;
- C è una costante associata a variabili sperimentali.

Quando il grafico di q_t al variare di $t^{1/2}$ è rappresentato da una retta passante per l'origine, significa che la diffusione intraparticellare è a tutti gli effetti lo step limitante del processo. Se, al contrario, la retta non passa per l'origine, l'adsorbimento è controllato da altri fattori come, ad esempio, la diffusione nel film liquido. [16]

2.4.2 Modello di Elovich

Se la velocità di adsorbimento è controllata da una reazione chimica tra l'adsorbato e l'adsorbente, ovvero ha luogo il fenomeno del chemisorbimento, un modello adeguato a descrivere il processo è quello di Elovich (*Eq.2.10*). Esso assume che la velocità di adsorbimento del soluto diminuisca esponenzialmente all'aumentare della quantità di soluto stesso adsorbita.

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t} \quad (2.10)$$

dove:

- β è la costante di desorbimento;
- α è la velocità di adsorbimento iniziale in mg/(g min);
- q_t è la capacità di adsorbimento al tempo t.

Integrando questa espressione per un tempo compreso tra 0 e t e una concentrazione tra 0 e q_t , è possibile ottenere questa equazione in forma lineare (Eq.2.11).

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln \left(t + \frac{1}{\alpha\beta} \right) - \frac{1}{\beta} \ln (\alpha\beta) \quad (2.11)$$

E poiché $t \gg (\alpha\beta)^{-1}$,

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln (t) \quad (2.12)$$

Anche in questo caso, dal grafico di q_t nel tempo è possibile comprendere la natura dell'adsorbimento sulla superficie dell'adsorbente e in particolare se si tratta di chemisorbimento o fisisorbimento.

2.4.3 Modello di Boyd

Infine, se la diffusione nel film di liquido è il meccanismo controllante il processo, Boyd ha sviluppato un modello a una resistenza (Eq.2.13) che considera questo effetto. Egli ipotizza che la maggiore resistenza alla diffusione del soluto sia dovuto allo strato di liquido intorno al materiale e non al percorso all'interno dell'adsorbente stesso. La presenza del liquido, infatti, ostacola il trasporto del soluto.

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_1^{\infty} \left(\frac{1}{n^2} \right) e^{-n^2 B_t} \quad (2.13)$$

dove:

- F rappresenta la frazione di soluto adsorbito al tempo t rispetto alla quantità adsorbita dopo un tempo infinito (maggiore di 24 ore);
- B_t è una funzione matematica di F (vedi Eq.2.14 e Eq.2.15).

In particolare:

$$0 \leq F \leq 0,85 : B_t = 2\pi - \frac{\pi^2 F}{3} - 2\pi \left(1 - \frac{\pi F}{3} \right)^{1/2} \quad (2.14)$$

$$0,86 \leq F \leq 1 : B_t = -0,4977 - \ln (1 - F) \quad (2.15)$$

Se il grafico di B_t al variare del tempo è una retta passante per l'origine significa che lo step limitante è la diffusione intraparticellare, in caso contrario il processo è controllato dalla diffusione nel film di liquido.

Solitamente nei processi di trattamento delle acque la diffusione intraparticellare è il processo limitante. [18]

2.4.4 Modelli cinetici di pseudo-primo e pseudo-secondo ordine

Per comprendere, invece, il meccanismo globale che regola l'adsorbimento, si utilizzano i modelli cinetici di pseudo-primo ordine e pseudo-secondo ordine (Eq.2.16 e Eq.2.18 rispettivamente).

Per lo pseudo-primo ordine vale la relazione (Eq.2.16):

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (2.16)$$

Che può essere espressa nella sua forma linearizzata (Eq.2.17):

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t \quad (2.17)$$

Questo modello indica che la velocità di reazione è proporzionale ad uno dei reagenti presenti. Da esso si comprende che la velocità di adsorbimento diminuisce nel tempo ed è legata alla diminuzione di disponibilità di soluto che può essere adsorbito. Lo pseudo-primo ordine è utile per rappresentare situazioni nelle quali la concentrazione del soluto è molto maggiore rispetto a quella del solido.

Per lo pseudo-secondo ordine vale invece la relazione (Eq.2.18):

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (2.18)$$

Che può essere espressa nella sua forma linearizzata (Eq.2.19):

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2.19)$$

dove:

- q_e è la capacità di adsorbimento all'equilibrio;
- q_t è la capacità di adsorbimento al tempo t ;
- k_1 è la costante di velocità del modello cinetico di pseudo-primo ordine;
- k_2 è la costante di velocità del modello cinetico di pseudo-secondo ordine;
- t indica il tempo di adsorbimento.

Se i dati di adsorbimento ottenuti si adattano al modello di pseudo-primo ordine, significa che l'adsorbimento avviene prevalentemente per fisisorbimento.

Il secondo modello, al contrario, si basa sull'assunzione che lo stadio limitante della velocità di adsorbimento sia controllato dal chemisorbimento. [16]

2.5 Adsorbenti comuni: pro e contro

Durante gli ultimi 30 anni, i materiali porosi hanno riscosso grande interesse in diverse applicazioni, tra cui l'adsorbimento e la catalisi. Tra gli adsorbenti classici più comuni compaiono il carbone attivo e le zeoliti, apprezzati per la loro elevata stabilità.

L'efficienza degli adsorbenti convenzionali nella rimozione di inquinanti dipende da diverse caratteristiche, tra cui l'ampia superficie specifica (10–2500 m²/g), l'elevata porosità (0,1–16,9 cm³/g) e la presenza di gruppi funzionali (OH, COOH, CO, NH₂, SiO₂), che portano ad un'efficienza di rimozione tra il 20% e il 100% a seconda delle condizioni sperimentali.

Verranno di seguito analizzati i tre tipi di materiali adsorbenti più comuni e le loro caratteristiche.

2.5.1 Carbone attivo

Tra tutti, il carbone attivo è l'adsorbente più utilizzato negli impianti di trattamento delle acque reflue, se ne riporta una produzione globale di 3,31 milioni di tonnellate nel 2021. È considerato il miglior adsorbente per la rimozione dei contaminanti emergenti, grazie alla sua elevata efficienza di rimozione (dal 20% fino al 100%), alla sua ampia area superficiale (300–2500 m²/g) e alle sue interazioni idrofobiche, con capacità di adsorbimento tra 12 e 7800 mg/g. Studi in letteratura ne riportano l'impiego nella rimozione di diversi composti: pesticidi e farmaci (tra i tanti compaiono carbamazepina, diclofenac, ibuprofene), ormoni e steroidi, antibiotici e analgesici come il paracetamolo. Nonostante la sua efficacia, il largo impiego del carbone attivo è limitato dagli elevati costi (da 2.000 fino a 20.000–22.000 USD/tonnellata). Altri svantaggi di questo materiale sono la difficoltà di recupero e la riduzione dell'efficienza fino al 40% dopo la rigenerazione. [10]

2.5.2 Zeoliti

Le zeoliti sono materiali microporosi, tipicamente alluminosilicati di metalli alcalini o alcalino-terrosi. La loro struttura è formata da una rete tridimensionale di tetraedri di silicio e alluminio (SiO₄ e AlO₄) uniti tramite ossigeno. Questi materiali risultano essere adsorbenti naturali a basso costo (30–120 USD/tonnellata) e sono disponibili in tutto il mondo. Essi si trovano in natura, ma possono essere anche sintetizzati in laboratorio per ottimizzarne le proprietà. La loro sintesi tramite metodo idrotermale consente di aumentare il rapporto Si/Al così da migliorare l'efficienza nell'adsorbimento degli inquinanti emergenti; in questo modo viene ridotto il numero di siti attivi carichi negativamente che sono legati all'alluminio e si ottiene una struttura con maggiore spazio disponibile per le molecole da adsorbire. Studi riportano, infatti, che le zeoliti con rapporto Si/Al > 5 dimostrano maggiore efficienza grazie alla loro maggiore idrofobicità, la quale riduce l'assorbimento dell'acqua e lascia più pori disponibili per l'adsorbimento di contaminanti. Sono riportati in letteratura utilizzi delle zeoliti per la rimozione di composti organici e farmaci (fenolo, diclorofenolo, nitrobenzene, nicotina e altri) e hanno mostrato capacità di adsorbimento comprese tra 2,4 e 833 mg/g, con un'efficienza di rimozione dal 45% al 90%. [10,17]

2.5.3 Argille

Le argille sono materiali abbondanti in natura e anch'essi molto economici (40–460 USD/tonnellata), almeno 20 volte più del carbone attivo. Sono state impiegate con buoni risultati nel trattamento delle acque, dimostrando capacità di adsorbimento tra 0,1 e 1900 mg/g. Le argille sono state utilizzate per rimuovere numerosi contaminanti: farmaci e antibiotici (amitriptilina, ciprofloxacina, amoxicillina e altri), antinfiammatori e analgesici (diazepam, carbamazepina, clofibrico, acido salicilico, ibuprofene, diclofenac, fenolo) e pesticidi (metomil). Nonostante un'efficienza di rimozione prossima a quella del carbone attivo (> 98%), le argille richiedono tempi di contatto più lunghi a causa della loro superficie specifica, la quale risulta circa 11 volte inferiore. [10]

Anche se gli adsorbenti convenzionali hanno dimostrato un'efficacia considerevole, essi presentano alcuni svantaggi, come la disuniformità della struttura, l'irregolarità dei pori, il costo elevato, la perdita di efficienza durante la rigenerazione e la difficoltà nel correlare la

loro struttura alle proprietà. Per questo motivo, la ricerca si è spostata verso materiali porosi più performanti, come allumina, materiali compositi, reti metallo-organiche e nanoparticelle.

Tra questi, i Metal-Organic Frameworks hanno attirato un particolare interesse per le loro caratteristiche strutturali uniche e modulabili. Nel capitolo successivo ne verranno analizzate in dettaglio la loro struttura, le proprietà, le metodologie di sintesi e le applicazioni.

3. Metal-Organic Frameworks (MOFs)

I MOFs (Metal-Organic Frameworks), noti anche come polimeri di coordinazione porosi (PCPs), costituiscono una classe innovativa di materiali cristallini caratterizzati da proprietà uniche che li rendono oggetto di grande interesse in campo scientifico.

Il termine “Metal-Organic Frameworks” è stato coniato da Omar M. Yaghi, chimico giordano e professore all’università della California-Berkeley. I suoi primi tentativi di sintesi di materiali metallorganici risalgono all’anno 1995, quando ha dimostrato la possibilità di formare un legame chimico tra ioni metallici e leganti organici, dando origine a strutture robuste. Nel 1999 è stato sintetizzato il MOF-5, ottenuto utilizzando il nitrato di zinco e l’acido tereftalico come precursori, ed è stato reso noto come il primo materiale metallorganico con elevata porosità, pari a 2900 m²/g. Nel 2010 Yaghi ha poi effettuato la sintesi di un nuovo materiale, il MOF-210, ottenendo una superficie specifica elevatissima, oltre i 10 000 m²/g. [19]

La nomenclatura dei MOFs non segue regole specifiche, in quanto vengono indicati tramite sigle che derivano dal loro luogo di scoperta o dal nome dell’università in cui sono stati sintetizzati per la prima volta, ad esempio UiO (Universitet i Oslo), MIL (Material Institute Lavoisier) o HKUST (Hong Kong University of Science and Technology). Oggi sono riportate più di 90 000 strutture di MOFs differenti e questo numero è in continuo aumento date le innumerevoli combinazioni possibili tra i loro reagenti.

Dalla loro scoperta negli anni Novanta, questi materiali sono stati subito oggetto di ricerche per le loro strutture porose uniche, che presentano pori di dimensione modulabile, alta superficie specifica e facile funzionalizzazione. Essi, inoltre, mostrano maggiore versatilità rispetto a materiali porosi classici come le zeoliti, dando la possibilità di modulare la loro struttura in base alle proprietà necessarie scegliendo accuratamente i reagenti. Tuttavia, la stabilità in solventi risulta essere uno dei loro punti deboli ed è tutt’ora oggetto di numerosi studi. Nonostante ciò, gli ambiti di applicazione dei MOFs sono molteplici e comprendono lo stoccaggio, la purificazione dei gas, la catalisi, la sensoristica, il drug delivery e il trattamento delle acque reflue. [20,21]

Questi verranno analizzati più in dettaglio in questo capitolo, insieme alla loro struttura, alle proprietà e ai metodi di sintesi.

3.1 Struttura

I Metal-Organic Frameworks presentano una struttura complessa, costituita da ioni o “cluster” metallici coordinati a leganti organici che possono presentare gruppi funzionali differenti. Questi reagiscono e si combinano dando forma a una struttura mono-, bi- oppure tridimensionale in base al modo in cui i centri metallici e i leganti si dispongono nello spazio (*Fig. 3.1*).

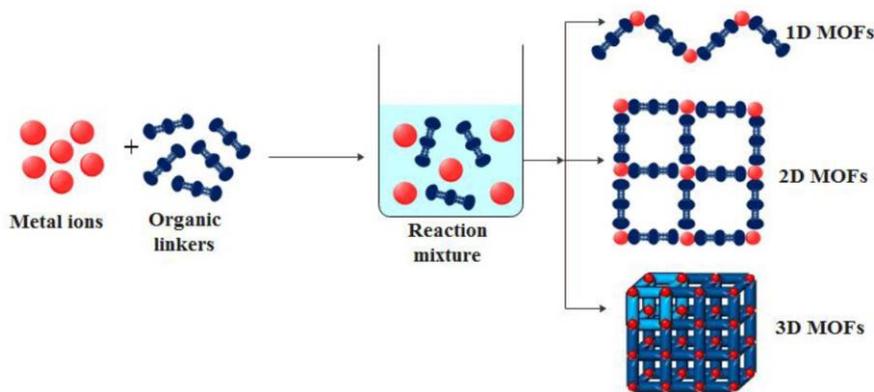


Figura 3.1 - Strutture dei MOFs 1D, 2D e 3D

I leganti organici comunemente utilizzati per la sintesi di questi materiali possono contenere un gruppo funzionale tricarbossilato (ad esempio BDC o BTC), piridinico (bipiridina) o sono composti azolici (imidazolici o triazolici). Gli ioni metallici che compongono i cluster inorganici sono invece Mn^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ag^+ e Ni^{2+} (con minore acidità), Al^{3+} , Fe^{3+} , Zr^{4+} e Cr^{3+} (acidi più forti). [21] La geometria complessiva del MOF può assumere forma cubica, piramidale trigonale, bipiramidale, tetraedrica o ottaedrica a seconda della coordinazione tra i centri metallici e i leganti che compongono il materiale.

Come è già stato introdotto, i MOFs presentano strutture porose peculiari. La porosità ha effetto sulla superficie attiva del materiale; inoltre, la presenza di micropori (che hanno dimensione sotto i 2 nm) è adeguata a ospitare al loro interno molecole piccole; al contrario, i mesopori accelerano la diffusione e il trasporto di massa di molecole di dimensioni maggiori. Per modulare la struttura dei pori, è possibile agire sul legante: alcuni studi riportano che più esso presenta una catena lunga e più l'area superficiale del materiale è elevata. A questo proposito, Yaghi et al. dimostrano che il MOF-74, costituito da ossido di zinco e acido 2,5-diidrossitereftalico, risulta adatto per scopi differenti proprio in base alla lunghezza della catena del legante scelto, che influenza la struttura porosa del MOF: se esso presenta una catena più corta, i mesopori del materiale possono ospitare piccole molecole di azoto e anidride carbonica, mentre allungando la catena possono accogliere al loro interno persino proteine. [22] Anche l'accurata scelta del metallo e del metodo di sintesi possono permettere di modulare la dimensione dei pori e il loro arrangiamento. In più, leganti che contengono gruppi funzionali favoriscono interazioni intermolecolari specifiche e risultano essere particolarmente adeguati a particolari applicazioni, come la rimozione di alcuni inquinanti. [23]

Di seguito (Fig.3.2) è rappresentato un esempio di organizzazione strutturale presente in un MOF, evidenziando i cluster metallici, i leganti organici e gli eventuali gruppi funzionali superficiali.

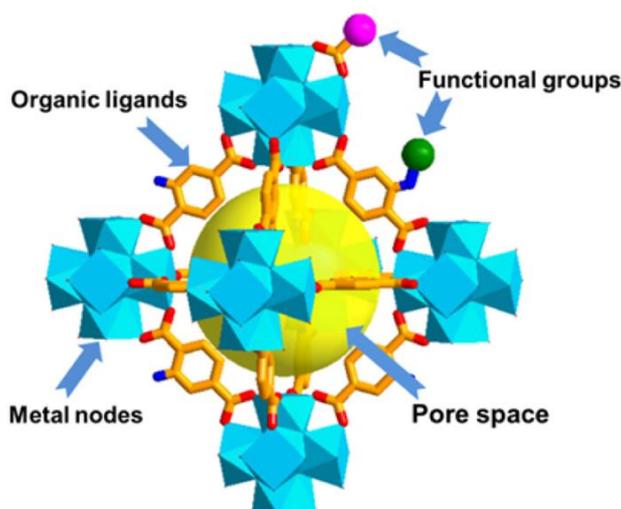


Figura 3.2 - Esempio di struttura di un MOF con evidenza di gruppi funzionali superficiali

I gruppi funzionali, come quelli piridinico e amminico, possono essere integrati direttamente nei leganti, facilitando la loro presenza sulla superficie dei pori. Questi gruppi aggiuntivi, se impossibile durante la sintesi del MOF, possono anche essere introdotti successivamente tramite modifiche post-sintesi e ampliano il campo di applicabilità del materiale. [22]

3.2 Proprietà chimico-fisiche

Le proprietà chimico-fisiche dei MOFs dipendono dalla scelta del legante organico e del metallo e dalla presenza di eventuali gruppi funzionali (CH_3 , OH , NH_2 , COOH), che si riflettono sulla forma e sulla dimensione dei pori. È presente, quindi, uno stretto legame tra la struttura e le proprietà del materiale. [24]

La stabilità meccanica e termica indica l'abilità dei materiali di mantenere la loro struttura integra durante l'esposizione a calore, vuoto e trattamenti di pressione. Questo aspetto non fa parte dei punti di forza dei MOFs, in queste condizioni, infatti, la maggioranza dei Metal-Organic Frameworks dimostra poca resistenza e ciò ne limita fortemente le applicazioni pratiche. Sono in fase di studio possibili miglioramenti di queste proprietà volti ad aumentare le forze dei legami che compongono il materiale, favorendo una struttura più rigida e resistente; altre soluzioni sono ridurre la lunghezza dei leganti che rendono la struttura più flessibile e aggiungere gruppi funzionali. I trattamenti consolidati per migliorare le proprietà dei MOFs sono:

- lo scambio post-sintesi, che consente di modificare le proprietà del materiale a sintesi avvenuta, sostituendo alcuni atomi del reticolo e favorendo la forza dei legami di coordinazione senza alterare la struttura;
- la modifica post-sintesi, aggiungendo gruppi idrofobici in superficie per aumentare la stabilità in ambienti umidi;
- il trattamento idrofobico della superficie, ricoprendola di un materiale idrorepellente ma allo stesso tempo mantenendo la porosità;
- la miscelazione di materiali compositi come nanotubi di carbonio, grafene o polimeri incorporati nella struttura dei MOFs. [22]

Tuttavia, la proprietà dei MOFs che, tra tutte, necessita di maggiore attenzione è la sua stabilità in acqua, che merita di essere analizzata in dettaglio.

3.2.1 Stabilità in acqua

Nonostante il grande numero di configurazioni esistenti, come già anticipato, un punto debole dei MOFs è la loro stabilità precaria (in acqua e in acidi e basi). Uno degli obiettivi della ricerca attuale è infatti proprio il miglioramento della loro stabilità in soventi, in particolare modo in acqua. Qui si può, infatti, osservare come avvengano reazioni di sostituzione: molecole di acqua o idrossidi si sostituiscono al legante nel legame con il metallo, alterando quindi la struttura e le proprietà del materiale. [16]

Nello specifico, la stabilità in acqua indica la capacità del materiale di resistere alla degradazione quando questo si trova in un ambiente acquoso. Essa aumenta all'aumentare della forza del legame tra gli ioni metallici e i leganti.

Per ottenere materiali metallorganici stabili in acqua, è utile l'utilizzo di cationi ad alta densità di carica (o ioni metallici ad alta valenza, come Cr^{3+} , Al^{3+} , Zr^{4+} e Ti^{4+}) e/o leganti che instaurino legami forti con il metallo, come carbossilati, fosfonati o fenolati. Inoltre, l'uso di cationi bivalenti associati a leganti adeguati, come gli azolici, si è dimostrato una strategia efficace per ottenere MOFs stabili anche in ambienti basici. Tra i MOFs che mostrano maggiore stabilità si trovano quelli a base di zirconio e il MIL-101 contenente il cromo. [15] A prova di ciò, Cavka et al. hanno sintetizzato il MOF UiO-66(Zr), che ha dimostrato essere stabile in ambiente acquoso e ad alta temperatura; questo accade perché gli elementi del gruppo IV, come lo zirconio, formano legami forti con i leganti e creano una struttura cubica con 12 legami di coordinazione. [22]

Un altro modo per migliorare la stabilità in acqua del materiale consiste nel creare una protezione chimica che impedisca alle molecole d'acqua di accedere ai legami di coordinazione. Questo può essere messo in atto tramite effetti sterici oppure creando un ambiente idrofobico, sia all'interno delle cavità dei MOFs sia all'esterno, ricoprendo oppure incorporando le particelle di materiale con un polimero idrofobico. [16] In letteratura sono riportate alcune soluzioni innovative messe in atto per migliorare la stabilità dei MOFs in acqua. Tra queste, Yang et al. hanno sintetizzato materiali metallorganici fluorurati con una superficie super-idrofobica, migliorando la loro stabilità in ambiente acquoso. Yang e Park hanno sperimentato l'aumento di stabilità dei MOFs creando uno strato di carbonio amorfo sulla superficie, ottenuto tramite un trattamento termico in azoto, mantenendo intatta la struttura del materiale e la sua distribuzione dei pori. [15]

Anche la metodologia di sintesi ha effetto sulla struttura del materiale e sulle sue proprietà. Nel prossimo paragrafo verranno espone le metodologie di sintesi dei MOFs più comuni.

3.3 Metodologie di sintesi

La formazione della struttura porosa dei MOFs avviene tramite la miscelazione dei sali contenenti gli ioni metallici e i leganti organici. Questo può essere condotto attraverso metodi differenti:

- solvotermale, molto diffuso per la semplicità del “set up” sperimentale e la elevata cristallinità del prodotto ottenuto. Il sale del metallo selezionato e il legante organico vengono disciolti in opportuni solventi organici, frequentemente N,N-

dimetilformammide (DMF). Nelle sintesi “green”, la produzione del MOF si riesce a condurre in acqua; si parla, in questo caso, di metodo idrotermale. I due reagenti, insieme al solvente, vengono mescolati tra loro e poi trasferiti in un reattore chiuso in cui si genera una pressione autogena perchè il sistema viene portato ad una temperatura superiore a quella del punto di ebollizione del solvente stesso. La sintesi di materiali attraverso metodi idrotermali/solvotermali è un processo di cristallizzazione direttamente da soluzioni che di solito prevede due fasi: la nucleazione dei cristalli e la successiva crescita. Controllando le variabili di processo, come la temperatura, il pH, le concentrazioni dei reagenti e gli additivi, i prodotti finali possono essere fabbricati con le dimensioni e le morfologie desiderate (Fig.3.3).

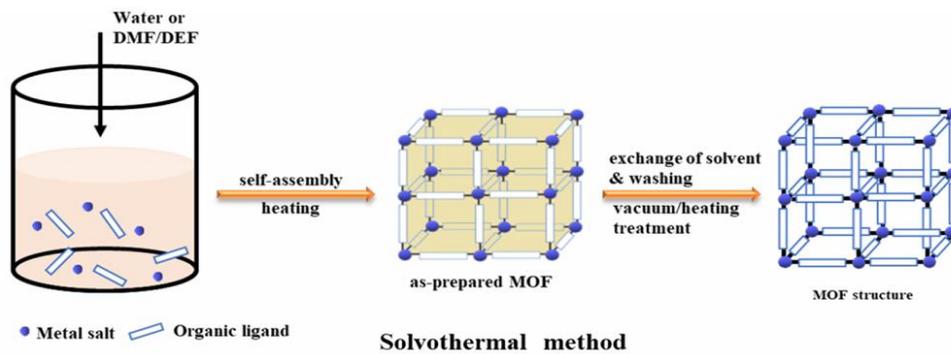


Figura 3.3 - Schema del metodo di sintesi solvotermale

- L'impiego di questo metodo è limitato dal tempo elevato di reazione e dalla necessità di utilizzare solventi con il conseguente bisogno di smaltire i sottoprodotti, spesso tossici;
- elettrochimico, in cui gli ioni metallici necessari alla formazione del MOF vengono generati direttamente attraverso l'ossidazione anodica di un elettrodo metallico immerso in una soluzione che contiene il legante organico (Fig.3.4).

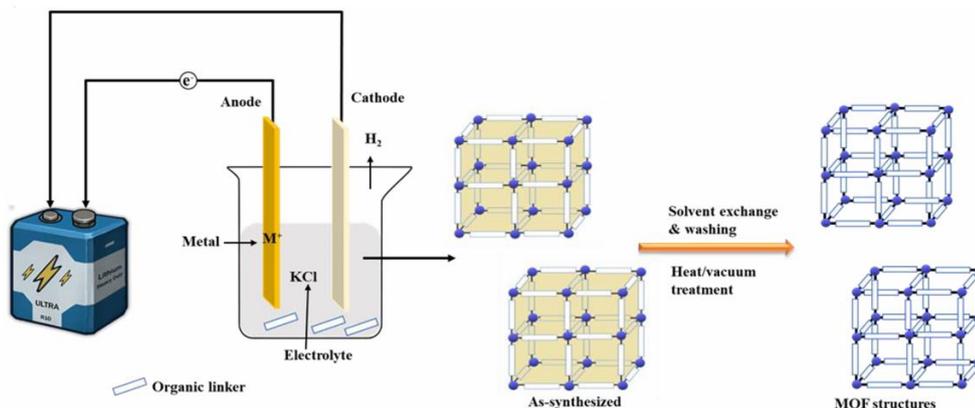


Figura 3.4 - Schema del metodo di sintesi elettrochimico

Si tratta di una sintesi più veloce rispetto al metodo solvotermale e maggiormente sostenibile grazie al minore utilizzo di reagenti e solventi. Risulta essere molto utile nel campo della sensoristica vista la possibilità di crescita diretta su elettrodi, ma lo svantaggio principale è la bassa resa del prodotto finale;

- assistito da microonde, che funziona attraverso le interazioni tra le onde elettromagnetiche e le cariche mobili (ioni) del solvente. I reagenti, sciolti in un solvente opportuno, vengono trasferiti in un reattore in teflon e sottoposti a microonde per un tempo e una temperatura adeguati. Nell'apparecchiatura l'energia elettromagnetica viene convertita in energia termica. Nello specifico, le molecole polari contenute nel solvente presentano un dipolo permanente, mentre il campo elettrico alternato delle microonde oscilla rapidamente. Le molecole polari cercano quindi di riallinearsi continuamente con il campo oscillante, generando calore.

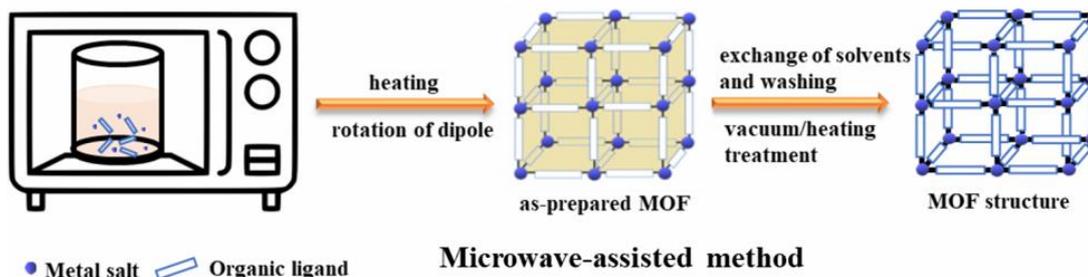


Figura 3.5 - Schema del metodo di sintesi assistito da microonde

Questa metodologia (vedi Fig.3.5) è utile per la rapida cristallizzazione del materiale e la formazione di nano-prodotti puri, ma non è semplice il suo utilizzo su scala industriale;

- mecanochimico, che, al posto di utilizzare un solvente, sfrutta l'energia meccanica per attivare le reazioni tra il precursore metallico e il legante organico. Per la rottura meccanica dei legami intramolecolari vengono utilizzati un mulino a sfere o un mortaio, poi la miscela macinata viene riscaldata per eliminare componenti volatili e acqua, sottoprodotti della reazione (Fig.3.6).

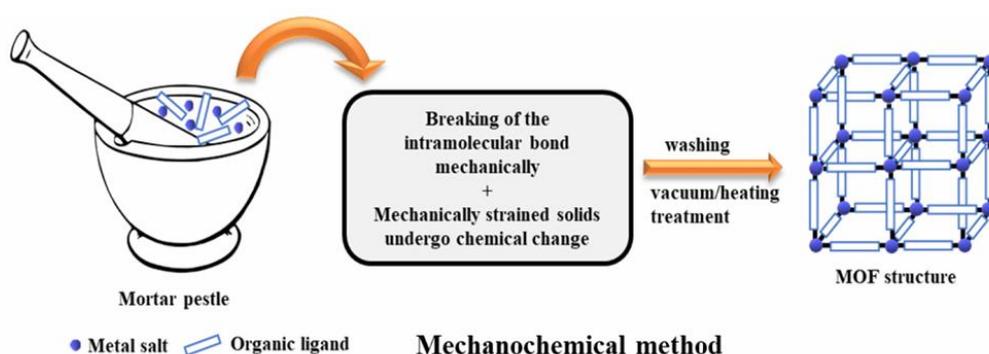


Figura 3.6 - Schema del metodo di sintesi mecanochimico

Si tratta di una sintesi a temperatura ambiente a basso impatto ambientale che si è dimostrata molto utile per la preparazione di MOFs su larga scala. I suoi punti critici sono il volume dei pori inferiore rispetto a quello ottenuto con altri metodi e la minore cristallinità;

- sonochimico, metodo che sfrutta ultrasuoni ad alta frequenza (da 20kHz a 10 MHz) per rendere più rapida la reazione tra il precursore metallico e il legante organico. Le onde ultrasoniche creano cicli alternati di compressione, cioè alta pressione, e rarefazione, in cui la pressione nel liquido diminuisce. Se la pressione scende sotto la tensione di

vapore del solvente, si ha il fenomeno della cavitazione, che consiste nello sviluppo e successivo collasso di bolle. Questo avviene rilasciando energia ad alta pressione e temperatura favorendo e accelerando la formazione dei MOFs (Fig. 3.7).

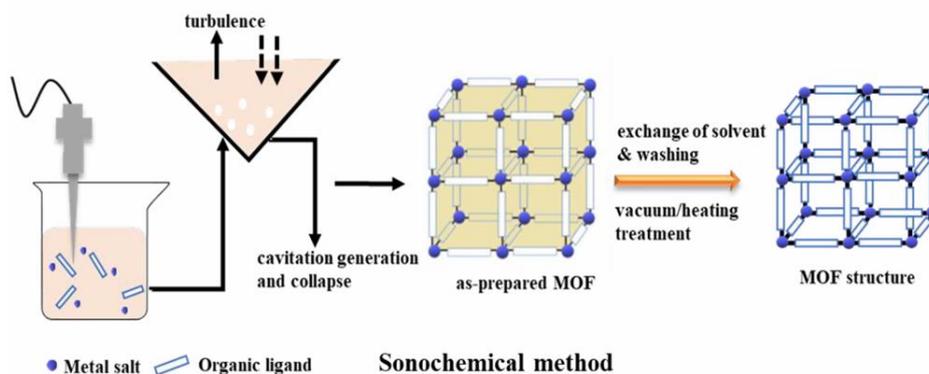


Figura 3.7 - Schema del metodo di sintesi sonochimico

Si tratta di un metodo di sintesi rapido ed ecosostenibile; è possibile modulare il tempo di cristallizzazione ma è complicato ottenere un cristallo finale singolo. [23]

In conclusione, per effettuare una scelta del metodo di sintesi dei MOFs, bisogna accettare un compromesso tra le proprietà desiderate, il tempo e i costi di sintesi. La tecnica più utilizzata in laboratorio rimane quella solvotermale perché il materiale finale risulta cristallino e con elevata porosità, aspetto non possibile, ad esempio, con la sintesi mecanochimica.

La struttura del materiale ottenuto ne influenza significativamente le applicazioni.

3.4 MOF-808

I MOFs a base di zirconio sono noti per le loro eccezionali caratteristiche, tra cui un'elevata area superficiale, buona stabilità e la possibilità di effettuare eventuali modifiche strutturali post sintesi. La loro ampia applicabilità è dovuta anche all'abbondante presenza di zirconio in natura e alla sua bassa tossicità. I primi MOFs a base di zirconio, appartenenti alla serie UiO, sono stati sintetizzati nel 2008. [25]

Tra tutti i MOFs a base di zirconio, il MOF-808 si distingue per la sua elevata attività catalitica legata a una connettività della sua rete inferiore rispetto ad altri materiali metallorganici, lasciando un maggior numero di siti di coordinazione liberi nella struttura. Inoltre, questo MOF presenta stabilità termica, considerevole attività nell'ambito della purificazione ed elevata riciclabilità. Tuttavia, il suo lato negativo principale è legato alla suscettibilità all'idrolisi, legata alla mancanza di stabilità in acqua, aspetto che è tutt'ora oggetto di studio. [26]

Il MOF-808 è stato sintetizzato per la prima volta da Furuwaka et al. per studiarne le proprietà di adsorbimento in acqua. La sua struttura è costituita da nodi metallici di zirconio legati da acido 1,3,5-benzentricarbossilico (BTC), anche conosciuto come acido trimesico. [25] Dal punto di vista strutturale, il MOF-808 è composto da cristalli ottaedrici in cui ogni unità strutturale inorganica (SBU) costituita dal sale di zirconio è connessa a sei gruppi carbossilici, provenienti da due molecole di BTC. Ogni molecola di acido trimesico è quindi condivisa tra

tre SBU. La coordinazione è completata dalla presenza di sei leganti formiato che si legano agli atomi di zirconio bilanciando le cariche. Questa disposizione dà quindi origine a gabbie tetraedriche dal diametro interno di 4,8 Å, in cui le SBU si trovano ai vertici e i gruppi funzionali del BTC sulle facce dei tetraedri. I tetraedri, condividendo i loro vertici, formano una gabbia più grande che è di forma adamantana e possiede un diametro interno di 18,4 Å. [27,28]

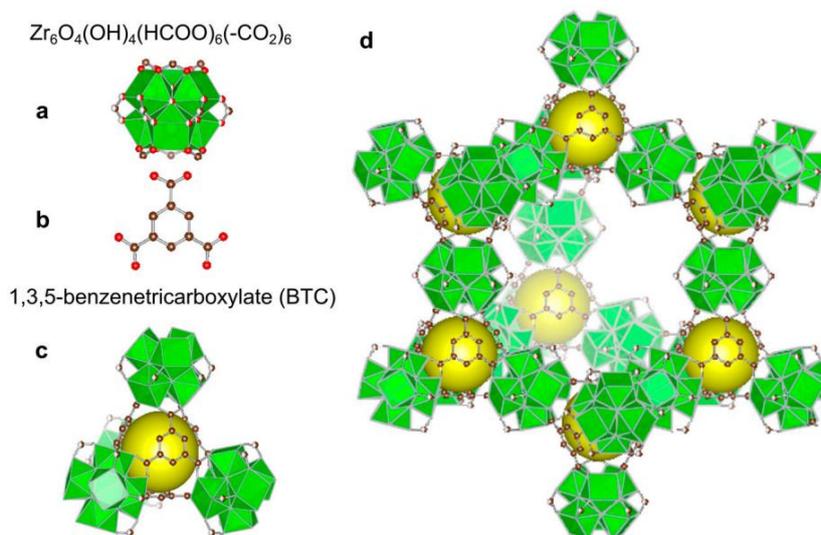


Figura 3.8 - Struttura del MOF-808

Nell'immagine (Fig.3.8):

- (a) rappresenta un'unità secondaria (SBU) inorganica;
- (b) è il legante acido trimesico;
- (c) rappresenta la struttura di una gabbia tetraedrica. La parte gialla all'interno indica lo spazio libero all'interno del poro. Si può notare visivamente come ogni unità metallica (verde) sia legata a sei gruppi carbossilici appartenenti a due molecole di BTC;
- (d) rappresenta l'organizzazione strutturale di una gabbia adamantana. [27]

Oltre alla stabilità in acqua del MOF-808, anche la sua formula chimica è ancora oggetto di studio, Yaghi et al. infatti, menzionano una possibile sostituzione di un gruppo formiato da parte di un gruppo proveniente dal solvente utilizzato durante la sintesi. Essi, infatti, riportano due formule differenti in base alla metodologia di sintesi utilizzata, rispettivamente $Zr_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4(BTC)_2(HCOO)_6$ e $Zr_6(\mu_3-O)_5(\mu_3-OH)_3(BTC)_2(HCOO)_5(H_2O)_2$; Farha et al. e Chen et al. concordano entrambi sulla formula $Zr_6O_4(OH)_4(BTC)_2(OH)_6(H_2O)_6$. Questi studi indicano quindi che la configurazione dei leganti coordinati ai nodi di zirconio non è ancora del tutto chiara.

Questo materiale, grazie all'elevata porosità e alla stabilità, trova impiego in svariate applicazioni: la cattura della CO_2 , lo stoccaggio di idrogeno, la separazione di gas, la catalisi, la sensoristica, la progettazione di membrane per la filtrazione e il trattamento delle acque. [28]

3.5 Applicazioni

I MOFs presentano allo stesso tempo natura cristallina, porosità e forti interazioni tra metallo e legante. Queste caratteristiche, insieme alla loro grande varietà, li rendono una classe di materiali eccezionale e utilizzabile in diversi campi. Le loro applicazioni, riassunte in Fig.3.9, verranno ora analizzate in dettaglio.

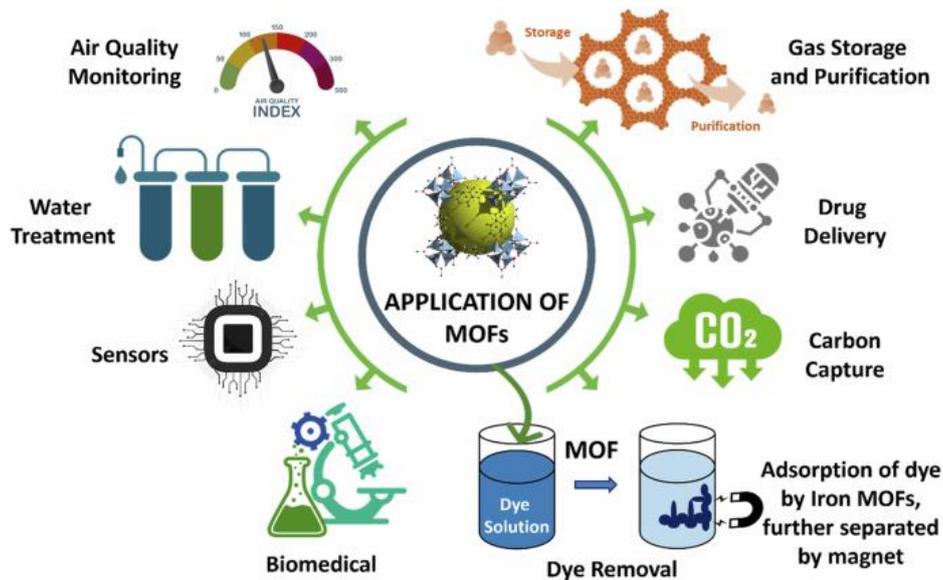


Figura 3.9 - Schema delle applicazioni dei MOFs [29]

3.5.1 MOFs nello stoccaggio dei gas

I Metal-Organic Frameworks rappresentano una soluzione promettente per lo stoccaggio e la distribuzione dei gas, applicazioni permesse dalla loro struttura peculiare e dall'ampia superficie specifica. Queste caratteristiche permettono ai MOFs di immagazzinare gas come idrogeno, metano, anidride carbonica e azoto, rendendoli materiali adeguati ad applicazioni energetiche e ambientali. In particolare, lo stoccaggio dell'idrogeno è una delle sfide più importanti di questi ultimi anni perché questo gas possiede un'elevata densità energetica, ma la sua compressione e liquefazione ai fini dello stoccaggio richiedono un notevole dispendio di energia, dato dalla sua bassa densità volumetrica. I MOFs hanno dimostrato la capacità di adsorbire l'idrogeno allo stato gassoso. La loro efficienza di adsorbimento dipende da vari fattori, tra cui la pressione e la temperatura del gas; infatti, aumentando la pressione (fino a una soglia di 20-30 bar) e riducendo la temperatura si ottiene una maggiore capacità di immagazzinamento. Tra i materiali studiati, il MOF-177 ha dimostrato di possedere una capacità di stoccaggio tra le più elevate, arrivando fino al 7,5% in peso di idrogeno alle condizioni ottimali di 77 K e 40 bar. Questo risultato lo rende più efficiente rispetto ai materiali convenzionali, come le zeoliti, che presentano invece limiti nella loro capacità di adsorbimento. Tuttavia, la ricerca è ancora in corso per determinare quali tipologie di MOFs siano le più adatte per l'immagazzinamento dei gas. Due strategie principali vengono attualmente seguite per migliorare le prestazioni di questi materiali: da un lato si cerca di aumentare la capacità di stoccaggio, mentre dall'altro si lavora per avvicinare le condizioni operative alle temperature e pressioni ambientali, in modo da favorire un utilizzo più pratico.

3.5.2 MOFs in campo biomedico

Un'altra applicazione significativa dei MOFs è in campo biomedico e riguarda il trasporto e il rilascio controllato di farmaci. Uno dei principali ostacoli nell'uso terapeutico dei principi attivi farmaceutici è rappresentato dalla loro scarsa solubilità e stabilità, dalla limitata biodisponibilità e dalla difficoltà nel superare le barriere biologiche. Per superare questi problemi, al giorno d'oggi vengono impiegati materiali di trasporto come l'idrogel. Tuttavia, molti di questi presentano limiti dati da bassa capacità di carico del farmaco, tossicità elevata, rilascio incontrollato e morfologia instabile.

I MOFs emergono come un'alternativa interessante in quanto permettono di trasportare e rilasciare farmaci grazie alla loro struttura porosa, alla composizione modulabile e alla superficie funzionalizzabile. Tra i materiali più studiati in questo ambito, la classe MIL si distingue per la sua porosità elevata (la loro dimensione dei pori è di circa 25 Å) e l'area superficiale fino a 5900 m²/g. Il MIL-53 è stato testato per il caricamento di ibuprofene fino al 17,4%, con un rilascio prolungato fino a 21 giorni in fluidi corporei. Inoltre, questo materiale può contenere fino al 30% in peso di caffeina e il 14% di busulfano, mentre il MIL-100(Fe) è in grado di trasportare farmaci come azidotimidina trifosfato e ibuprofene con capacità di caricamento variabili tra il 9,1% e il 33% in peso.

3.5.3 MOFs in elettrochimica

I Metal-Organic Frameworks trovano numerose applicazioni anche nel campo dell'elettrochimica, grazie alla loro struttura altamente porosa e alla possibilità di essere combinati con altri materiali per migliorare le loro proprietà. Materiali compositi a base di MOFs vengono utilizzati in diversi settori, tra cui batterie, supercondensatori e sensori, offrendo vantaggi che questi materiali puri non sarebbero in grado di garantire autonomamente. La diversità strutturale di questi materiali favorisce lo sviluppo di nuove tecnologie per l'immagazzinamento e la conversione dell'energia, aspetti fondamentali per la transizione verso fonti energetiche sostenibili e per la generazione di dispositivi di accumulo energetico. In letteratura è riportato l'utilizzo di particelle di ossido di stagno, materiale con buona conducibilità, incapsulate nella struttura porosa del MIL-101(Cr); il composto ottenuto ha dimostrato essere utilizzabile come anodo nelle batterie al litio, mostrando stabilità durante più cicli di carica e scarica ed elevata efficienza.

3.5.4 MOFs in catalisi e sensoristica

I MOFs svolgono un ruolo chiave anche nel settore della catalisi, trovando impiego in numerose reazioni chimiche, tra le ossidazioni e la fissazione della CO₂. Il loro utilizzo è particolarmente promettente nell'ambito della catalisi sostenibile, permettendo di sviluppare processi più efficienti e rispettosi dell'ambiente. In particolare, sono in fase di studio applicazioni per la catalisi senza solventi, l'uso di solventi ecocompatibili e il miglioramento della riciclabilità dei catalizzatori.

Un altro campo in espansione è quello della sensoristica, dove i MOFs vengono utilizzati per la rilevazione di diverse sostanze, grazie alla loro elevata selettività e sensibilità. Alcuni di questi sono luminescenti e trovano applicazione nei sensori ottici. In questo ambito, i compositi a base di nanoparticelle di carbonio e ossidi metallici stanno attirando particolare interesse per la loro capacità di migliorare le prestazioni dei dispositivi di rilevamento. Ling et al. riportano l'utilizzo del MOF PCN-222 all'interno di un nuovo sensore elettrochimico in grado di rilevare il DNA. [23]

3.5.5 MOFs nel trattamento delle acque

Nell'ambito del trattamento delle acque, i Metal-Organic Frameworks vengono utilizzati per l'adsorbimento di inquinanti, scopo reso possibile grazie alla loro area superficiale elevata, l'elevato volume dei pori e la funzionalizzabilità. I MOFs dimostrano elevata selettività per i contaminanti organici. Karelid et al. hanno studiato la capacità di adsorbimento del MOF MIL-101(Cr) per la rimozione del metilarancio dalle acque ottenendo un valore di 114 mg/g, che è più di 10 volte superiore rispetto a quello dello stesso contaminante utilizzando il tradizionale carbone attivo. Questo è dovuto alla differenza significativa di area superficiale dei due materiali (3873 m²/g del MIL-101 contro i soli 1068 m²/g del carbone attivo). I MOFs mostrano elevata capacità di adsorbimento anche nei confronti di contaminanti emergenti come gli antibiotici: Chen et al. riportano l'utilizzo efficace del MOF UiO-66 per la rimozione della tetraciclina e di altre sostanze tossiche dall'acqua. [18]

Una seconda applicazione nell'ambito del trattamento acque è la degradazione fotocatalitica, che consiste nella rottura delle molecole di contaminanti organici dando origine, tramite un processo di ossidazione, ad acqua, CO₂ e altre sostanze non tossiche. I materiali metallorganici ricoprono il ruolo di fotocatalizzatori: essi assorbono l'energia solare e la utilizzano per la loro attivazione. In particolare, l'energia assorbita dalla luce è pari alla quantità di energia necessaria per eccitare gli elettroni del materiale dalla banda di valenza alla banda di conduzione; questo genera elettroni liberi e lascia delle lacune nella banda di valenza. Gli elettroni liberi reagiscono con l'ossigeno generando radicali superossido ($\bullet O_2^-$), mentre le lacune ossidano l'acqua formando radicali ossidrilici ($\bullet OH$) molto reattivi. Questi radicali sono in grado di degradare le sostanze organiche trasformandole in sostanze innocue. Le proprietà di assorbimento della luce da parte del MOF possono essere modulate tramite la scelta del legante organico o eventuali modifiche post-sintesi. Inoltre, questi materiali possono essere rigenerati selezionando la sostanza chimica rigenerante adeguata, che varia in base al tipo di MOF. He et al. riportano l'utilizzo del MOF MIL-101(Fe) insieme all'ossido di titanio per la fotodegradazione della tetraciclina, che è un antibiotico molto comune e presente in grandi quantità nelle acque di superficie, raggiungendo efficienze di degradazione dal 71 al 99% in base alle condizioni ambientali. I MOF del gruppo MIL, con nodi di ferro o titanio, vengono anche riportati in vari studi per la degradazione fotocatalitica di contaminanti agricoli.

Una ulteriore applicazione dei MOFs in questo ambito è il loro inserimento all'interno di membrane, favorito dalla loro compatibilità con alcuni composti polimerici, le elevate porosità e area superficiale. Essi sono utili per migliorare la separazione degli inquinanti, che vengono bloccati per la loro dimensione elevata, per repulsione elettrostatica o altre proprietà chimico-fisiche. Il MOF più utilizzato per le membrane è lo ZIF-8 incorporato in una struttura di poliammide che, come riportato da Zhu et al., ha l'effetto di aumentare l'idrofilicità superficiale e la carica negativa del materiale, dimostrandosi particolarmente efficiente nella rimozione di coloranti fino a una percentuale di rimozione del 99%. [30]

Chiaramente, per utilizzare in modo efficace questi materiali, è necessaria una fase preliminare di identificazione e studio delle proprietà. I metodi più comuni verranno analizzati in dettaglio nel capitolo 4.

4. Tecniche di caratterizzazione su polveri

La caratterizzazione di un materiale è importante per determinarne la composizione, la morfologia e le proprietà, aspetti che influenzano le prestazioni e le possibili applicazioni. In questo capitolo verranno analizzate in dettaglio alcune delle tecniche di caratterizzazione più diffuse: la diffrazione dei raggi X (XRD), l'analisi termogravimetrica (TGA), l'analisi mediante adsorbimento/desorbimento di azoto (BET), la spettroscopia ad infrarossi (FTIR) e la microscopia elettronica a scansione (SEM).

4.1 Analisi XRD (X-Ray Diffraction)

La diffrazione dei raggi X è una delle tecniche non distruttive più comuni per la caratterizzazione dei materiali cristallini. I raggi X sono radiazioni elettromagnetiche ad alta energia (tra 200 eV e 1 MeV) e lunghezza d'onda compresa tra 10 nm e 1 pm. Nello spettro elettromagnetico si posizionano tra i raggi ultravioletti e i raggi gamma. Essi sono anche definiti “radiazioni ionizzanti” perché in grado di strappare elettroni dagli atomi neutri, che diventano così ioni.

L'analisi ai raggi X fornisce diversi parametri strutturali del materiale: fasi presenti, dimensione media dei grani, cristallinità, orientazione dei cristalli e loro difetti.

4.1.1 Fondamenti teorici della diffrazione

La diffrazione è una caratteristica generale delle onde e consiste nella modifica del loro comportamento quando interagiscono con un oggetto. In particolare, la diffrazione dei raggi X è basata sull'interferenza di un raggio X monocromatico e un materiale cristallino. Questo avviene perché le distanze tra i piani atomici del cristallo sono comparabili alle lunghezze d'onda dei raggi X. Quindi, quando i raggi X colpiscono un cristallo, vengono diffratti dal cristallo stesso e, in base alla loro interferenza costruttiva o distruttiva (vedi Fig.4.1), si possono ottenere informazioni sulla struttura del materiale analizzato. [31,32]

L'interferenza costruttiva si verifica quando le onde diffratte dai piani del cristallo si sovrappongono in fase, ovvero la loro differenza di fase è multiplo di 2π , mentre è distruttiva quando non si verifica questa condizione.

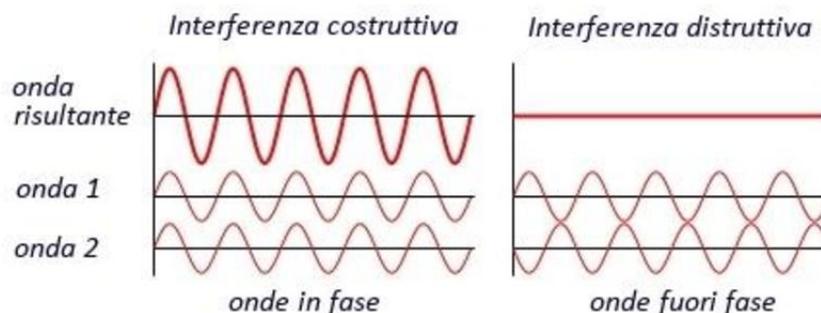


Figura 4.1 – Schema dell'interferenza costruttiva e distruttiva [33]

Il fenomeno dell'interferenza è descritto dalla legge di Bragg (Eq.4.1)

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (4.1)$$

dove:

- n è un numero intero positivo;
- λ è la lunghezza d'onda della radiazione;
- d è la distanza interplanare che genera la diffrazione;
- θ è l'angolo di diffrazione (tra il raggio e il piano cristallino).

In altre parole, dalla legge di Bragg si evince che si ha interferenza costruttiva quando la differenza di cammino tra i raggi diffratti da piani cristallini adiacenti è multiplo intero della lunghezza d'onda. Questa condizione porta alla somma delle ampiezze dei due raggi e quindi a un picco nello spettro dei raggi X risultante. [33]

I piani cristallini di un materiale sono quindi i responsabili della diffrazione secondo la legge di Bragg. Essi sono piani che contengono tre nodi qualsiasi di un reticolo cristallino e vengono espressi tramite gli indici di Miller. Ogni picco dello spettro di raggi X è associato a un piano cristallino specifico, descritto da un set specifico di questi indici (h, k, l).

Ad esempio, in un cristallo cubico semplice la distanza tra le celle del reticolo cristallino è costante e definita dal parametro di cella a . La distanza tra piani reticolari adiacenti (che corrisponde al parametro d dell'equazione di Bragg) è quindi (Eq.4.2):

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad (4.2)$$

Da cui è possibile ricavare l'espressione della legge di Bragg per i cristalli con un reticolo cubico (Eq.4.3):

$$n\lambda = \frac{2 a \sin\theta}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad (4.3)$$

In base al tipo di reticolo cristallino, quindi, varia l'espressione della distanza tra i piani reticolari ma in tutti i casi il parametro d corrisponde a un picco nel diffrattogramma e a un preciso set di indici. [34]

Un'altra caratteristica del materiale analizzato che si può ricavare dallo spettro dei raggi X è la dimensione media dei cristalliti che formano il reticolo. Per calcolare questo parametro, si utilizza l'equazione di Scherrer (Eq.4.4):

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4.4)$$

dove:

- L è la dimensione del cristallite incognita, in nanometri.
- λ è la lunghezza d'onda del raggio X in nanometri;
- β è la larghezza del picco di diffrazione a metà della sua altezza, in radianti;
- K rappresenta una costante relativa alla forma del cristallite, normalmente 0,9;
- θ è l'angolo di diffrazione. [35]

Questo parametro è utile per ottimizzare le proprietà di un materiale e valutare le sue applicazioni, effettuare valutazioni sulla sua granulometria e monitorare come essa varia a seguito di eventuali trattamenti.

4.1.2 Diffrattometro

Durante la scansione di un materiale ai raggi X, vengono esaminate tutte le possibili direzioni di diffrazione del suo reticolo in un intervallo di angoli pari a 2θ . I picchi di diffrazione risultanti, come già anticipato, vengono poi convertiti in distanze reticolari che permettono di identificare il composto analizzato. Lo strumento utilizzato per questa analisi è il diffrattometro a raggi X (Fig.4.2).

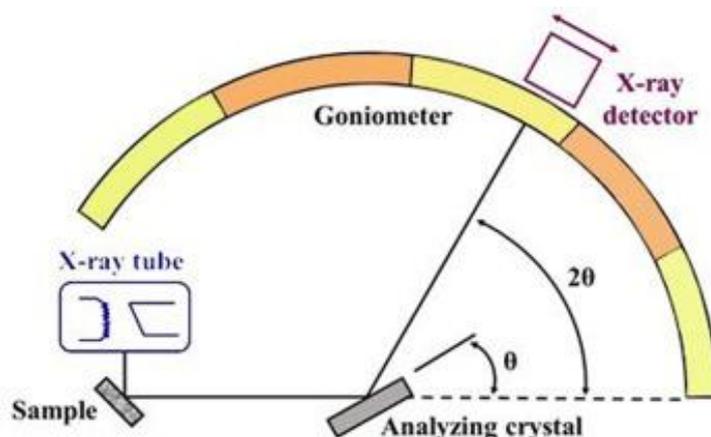


Figura 4.2 - Schema del diffrattometro a raggi X

Esso è composto da tre elementi principali:

- un tubo a raggi catodici;
- un portacampione nel quale viene posizionato il materiale da caratterizzare;
- un rivelatore di raggi X.

Nel tubo a raggi catodici viene riscaldato un filamento (solitamente di tungsteno) producendo elettroni, che a loro volta vengono accelerati da una differenza di potenziale e inviati verso un bersaglio metallico. Quando questi elettroni possiedono energia sufficiente per rimuovere gli elettroni degli strati interni degli atomi del bersaglio, un elettrone scende dallo strato superiore a uno inferiore per riempire il vuoto. Questo passaggio permette l'emissione di raggi X, i quali possiedono una lunghezza d'onda caratteristica del materiale del bersaglio, di solito il rame il cui valore è $\text{CuK}_\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$. I raggi X così generati vengono diretti sul campione da analizzare. Se il campione è cristallino, gli atomi del suo reticolo deviano i raggi X in base alla legge di Bragg, si crea tra loro interferenza costruttiva e viene creato un pattern di diffrazione unico per quel materiale. L'intensità dei raggi X diffratti viene memorizzata da un rivelatore che converte il segnale ricevuto ed elabora i dati. Durante la scansione ai raggi X il campione ruota di un angolo θ per variare l'angolo di incidenza dei raggi, mentre il rivelatore si muove di 2θ per registrare il segnale diffratto corrispondente. Questo permette di esaminare tutte le possibili direzioni di diffrazione del reticolo. I picchi di diffrazione risultanti vengono poi convertiti in distanze reticolari, che permettono di identificare il composto analizzato.

La diffrazione dei raggi X è solitamente il primo metodo per identificare il materiale. I suoi punti di forza sono: la velocità della analisi, la necessità solamente di una piccola quantità di materiale per effettuare la misura, la precisione dei risultati e la loro facilità di interpretazione. Alcune limitazioni sono invece legate alla necessità di possedere un materiale omogeneo e monofase, la necessità di un accesso a un file di riferimento con gli spettri dei materiali inorganici per effettuare il confronto tra il materiale ottenuto e il suo spettro teorico, la

necessità di ridurre il materiale a una polvere per effettuare il test e la difficoltà di identificazione delle unità di cella nei sistemi con cristalli non isometrici. [32]

Le analisi sono effettuate mediante l'uso del diffrattometro X'Pert Philips PW3040, impostando una radiazione Cu K α (con lunghezza d'onda pari a 1,541874 Å e differenza di potenziale applicata pari a 40 kV), facendo variare l'angolo 2 θ tra 5° e 90°, con uno step di 0,02° della durata di 1 secondo ciascuno. Nell'equazione di Scherrer è stato utilizzato K pari a 0,9 per il calcolo della dimensione dei cristalliti.

4.2 Analisi TGA (Thermogravimetric analysis)

Secondo la Confederazione Internazionale per Analisi Termiche e Calorimetria (ICTAC), le analisi termiche comprendono diverse tecniche per monitorare la variazione nel tempo delle proprietà chimico-fisiche di un materiale quando sottoposto a specifiche condizioni di temperatura.

Una di queste è l'analisi termogravimetrica (TGA), tecnica analitica quantitativa che monitora la massa di un campione di materiale nel tempo quando sottoposto a una variazione di temperatura. I risultati ottenuti vengono analizzati per studiare le conversioni, le cinetiche e i meccanismi che regolano i processi caratterizzati da una variazione di peso.

4.2.1 Teoria della TGA

Il risultato dell'analisi termogravimetrica è una curva termica (o termogramma), ovvero un grafico che mostra la variazione di massa del campione al variare del tempo o della temperatura. Ogni composto possiede il proprio termogramma, dal quale si possono ricavare le sue proprietà: stabilità termica e ossidativa, composizione multicomponente, durata del prodotto, cinetica di decomposizione, contenuto di umidità e di composti volatili.

Osservando un generico termogramma, solitamente si possono distinguere diverse sezioni in base alla temperatura (costante, rampa crescente o, meno comune, rampa decrescente) a cui viene sottoposto il campione:

- sotto i 150°C avviene perdita di massa del campione dovuta al rilascio delle sostanze debolmente legate alla struttura del materiale (l'acqua fisisorbita, i composti volatili a basso peso molecolare, i solventi residui e i gas intrappolati nella struttura del materiale);
- tra i 150 e i 250°C ha luogo l'allontanamento dell'acqua chemisorbita e di altri composti a basso peso molecolare, come additivi e prodotti volatili di decomposizione;
- al di sopra dei 250°C si ha la decomposizione del materiale stesso.

Il materiale rimasto alla fine della decomposizione è costituito da ceneri inorganiche non volatili e metalli. Se l'analisi TGA viene condotta in ambiente ossidativo, i componenti metallici aumentano il loro stato di ossidazione e, di conseguenza, il loro peso aumenta.

La variazione di peso (Eq. 4.5) è strettamente legata al grado di conversione (α) del materiale:

$$\alpha = \frac{W_0 - W(t)}{W_0 - W_\infty} \quad (4.5)$$

dove:

- $W(t)$ rappresenta la massa del campione al tempo t ;
- W_0 è la massa iniziale del campione;
- W_∞ è la massa finale;
- α indica la conversione e assume valori compresi tra 0 e 1.

In questo modo è possibile calcolare la quantità di materiale perso in ogni step di riscaldamento e risalire alla formula chimica esatta del composto analizzato.

4.2.2 Strumento TGA

L'apparecchiatura nella quale si effettua l'analisi TGA è composta da una bilancia di precisione collegata a un piccolo contenitore per il campione. Questi si trovano all'interno di un forno che possiede un sistema di programmazione e controllo della temperatura tramite una termocoppia. Il materiale viene posto manualmente (dall'alto, dal basso come in *Fig.4.3* o di lato in base al tipo di apparecchiatura) nel contenitore, che si trova separato dagli elementi per il riscaldamento e dalle serpentine di raffreddamento tramite un tubo protettivo.

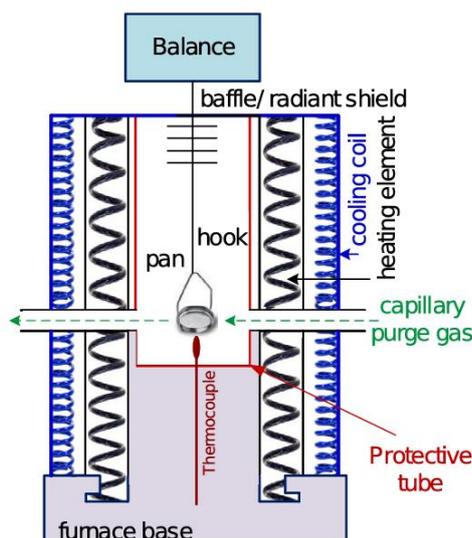


Figura 4.3 – Schema dello strumento TGA con caricamento dal basso

Posizionata una piccola quantità di campione (50-500 μL), viene inviato un getto di gas tra i 20 e i 200 mL/min, cercando di minimizzare la turbolenza che potrebbe influenzare la misura del peso. I gas utilizzati possono essere inerti, ossidanti o riducenti. L'atmosfera ossidante (aria o ossigeno) brucia i materiali organici e ossida i metalli. Inoltre, il cambio dello stato di ossidazione del materiale complica l'analisi dei risultati perché provoca aumento di massa del campione. I gas inerti (azoto, argon, elio), al contrario, non reagiscono con il campione; per questo motivo, sono più adatti per lo studio della stabilità termica del materiale. Tuttavia, alla fine della misura rimangono residui di carbonio che, a lungo termine, possono contaminare lo strumento e intaccare le linee di scarico dei gas. La pressione di analisi è solitamente quella atmosferica.

L'incertezza dei risultati è dovuta alla sensibilità della bilancia e dalla eterogeneità del campione, che è legata alla selezione di una piccola quantità di materiale da un campione che è molto più grande. Un metodo comune è infatti quello di prelevare la quantità di campione quando esso si trova in movimento e raccogliendolo in punti diversi del flusso, così da

garantire che esso sia il più possibile rappresentativo della totalità del materiale. Un'altra limitazione è data dal possibile riscaldamento disuniforme del campione quando la quantità di materiale è più elevata, causando differenze di temperatura tra interno ed esterno che vanno ad alterare i risultati e rendono il trasferimento di massa inefficiente perché la diffusione dei prodotti non è uniforme.

La stabilità termica e la decomposizione del materiale metallorganico esaminato sono state valutate tramite un'analisi termogravimetrica in aria alla velocità di 10°C/min fino a una temperatura di 800°C. Lo strumento utilizzato è HDSC Type S Measuring system, modello STA PT 1600.

Nonostante le limitazioni, risulta essere comunque una tecnica utile per la determinazione della composizione del materiale e per lo studio della stabilità termica, con l'ottica di valutare le sue possibili applicazioni. [36]

4.3 Analisi mediante adsorbimento/desorbimento di azoto

Come anticipato nel capitolo 2, l'analisi della struttura porosa di un materiale viene effettuata tramite l'adsorbimento e il desorbimento di un gas, solitamente l'azoto, sull'adsorbente di interesse a temperatura costante. Per descrivere il fenomeno dell'adsorbimento sono stati sviluppati diversi modelli teorici. Uno dei primi e più semplici è il modello di Langmuir che, come già spiegato in precedenza, assume che l'adsorbimento su un materiale adsorbente avvenga su una superficie uniforme e su un unico strato. Circa vent'anni dopo, il modello BET ha esteso quello di Langmuir includendo la formazione di strati multipli di adsorbato. In questo capitolo verrà spiegato questo modello e le sue assunzioni. [37]

4.3.1 Isotherme di adsorbimento di azoto

A livello molecolare, il meccanismo di adsorbimento fisico può essere riassunto in quattro stadi (Fig. 4.4).

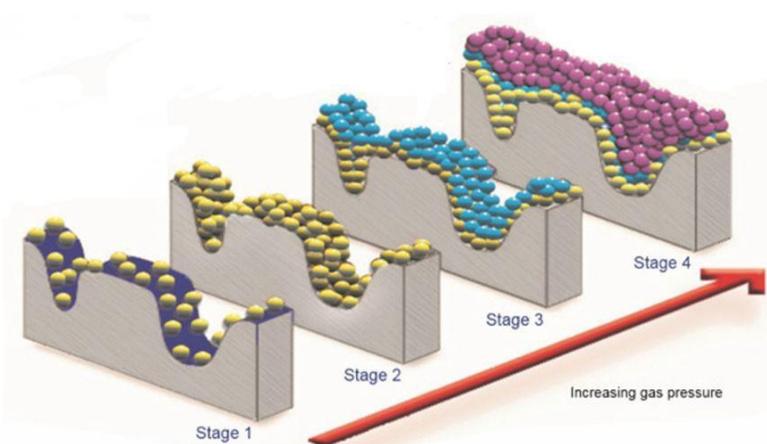


Figura 4.4 - Schema degli step del processo di fisisorbimento

- Stage 1: a bassa pressione, siti isolati sparsi sulla superficie del materiale adsorbono molecole di gas;

- stage 2: aumentando la pressione, le molecole adsorbite aumentano fino a formare un singolo strato.

Questi primi due passaggi danno informazioni sull'area superficiale, mentre per ottenere dati sulla porosità bisogna proseguire fino a pressioni prossime alla saturazione.

- Stage 3: procedendo con l'aumentare della pressione, le molecole adsorbite si dispongono su più strati a partire dai pori più piccoli fino a quelli di dimensioni maggiori;
- stage 4: un aumento ulteriore della pressione del gas fa in modo che il materiale sia completamente coperto dal gas e che tutti i pori siano riempiti. [38]

In particolare, dai dati di adsorbimento ottenuti a pressioni basse con il riempimento dei micropori è possibile ricavare i dati relativi al volume dei micropori; dallo stage 2 con la formazione del monostrato di adsorbato è possibile ricavare l'area superficiale, mentre la presenza di isteresi è utile per la caratterizzazione dei mesopori. [11]

Le isoterme, come già anticipato, sono curve che indicano la quantità di adsorbente adsorbita dal materiale al variare della pressione a temperatura costante. Qui verranno spiegate in dettaglio le isoterme relative a sistemi solido-gas. La quantità di gas adsorbito da una massa nota di materiale adsorbente è legata alla pressione di equilibrio, alla temperatura e alla natura del sistema solido-gas. La forma di questa curva dipende dalle interazioni tra l'adsorbente e l'adsorbato, che a loro volta sono legate alla superficie e alla dimensione dei pori del materiale adsorbente. Le informazioni che si possono ricavare da questa curva sono quindi la porosità dell'adsorbente e la forza delle sue interazioni con l'adsorbato. Questa tecnica è molto utilizzata nella caratterizzazione di materiali nanoporosi. I gas comunemente utilizzati per questa analisi sono l'argon e soprattutto l'azoto. Durante la misura i pori si riempiono di gas: avviene prima il riempimento dei pori più piccoli a pressione relativa inferiore, seguito dai pori più grandi a pressione superiore.

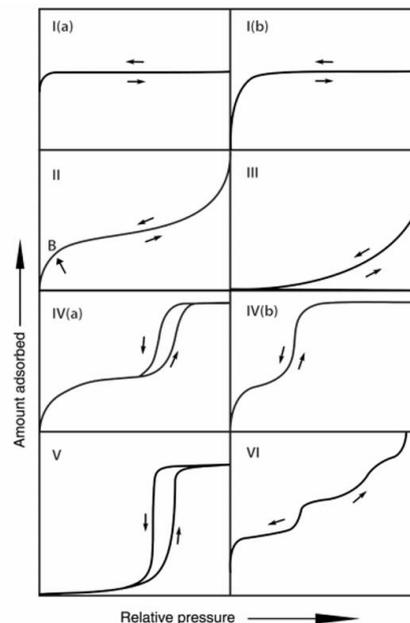


Figura 4.5 - Classificazione delle isoterme di adsorbimento

È possibile distinguere diversi tipi di isoterme di adsorbimento (Fig.4.5). Esse presentano in ascissa la pressione relativa (p/p^0), dove p^0 indica la pressione di saturazione dell'adsorbente, e in ordinata la quantità di gas adsorbita.

Le isoterme di tipo I sono legate all'adsorbimento in micropori; infatti, la quantità adsorbita aumenta a basse pressioni e poi si mantiene costante, mentre nelle curve di tipo IV sono associate alla presenza di mesopori, di dimensione tra i 2 e i 50 nm in cui si può notare che l'adsorbimento avviene in maniera più graduale. In particolare, le isoterme di tipo I(a) sono associate a materiali microporosi con dimensione dei pori sotto gli 0,7 nm; quelle di tipo I(b) sono di materiali con pori più ampi (0,7-2 nm). Nel caso di materiali mesoporosi, l'adsorbimento inizialmente avviene in più strati sulla superficie interna dei pori del materiale, in seguito si ha il fenomeno della condensazione capillare in cui, all'aumentare della pressione parziale del gas, il gas condensa all'interno dei pori stessi. A causa delle interazioni sia del materiale adsorbente con l'azoto sia delle molecole di azoto condensate tra di loro, si ha uno spostamento delle condizioni in cui avviene la condensazione. Mentre la curva IV(b) rappresenta un processo reversibile, quando la grandezza dei pori eccede un valore critico la condensazione è accompagnata dall'isteresi, come nel caso IV(a), che indica che il processo di adsorbimento non è più reversibile. L'isteresi può assumere diverse forme in base al ritardo della condensazione (dovuto alla riduzione della tensione di vapore nei pori nei pori, secondo la legge di Kelvin) e alla geometria dei pori. Le isoterme di tipo V rappresentano casi di adsorbimento in micro e/o mesopori in cui sono presenti solo deboli interazioni tra adsorbente e adsorbato. Le isoterme di tipo II, III e VI rappresentano, invece, materiali non porosi o macroporosi.

Per una analisi completa del fisisorbimento è necessario anche monitorare come avviene il processo di desorbimento, cioè il rilascio del gas adsorbito dovuto a una nuova diminuzione della pressione. L'isteresi si ha quando le curve di adsorbimento e desorbimento non coincidono.

La IUPAC (international Union of Pure Applied Chemistry) ha classificato sei tipi differenti di isteresi (Fig. 4.6).

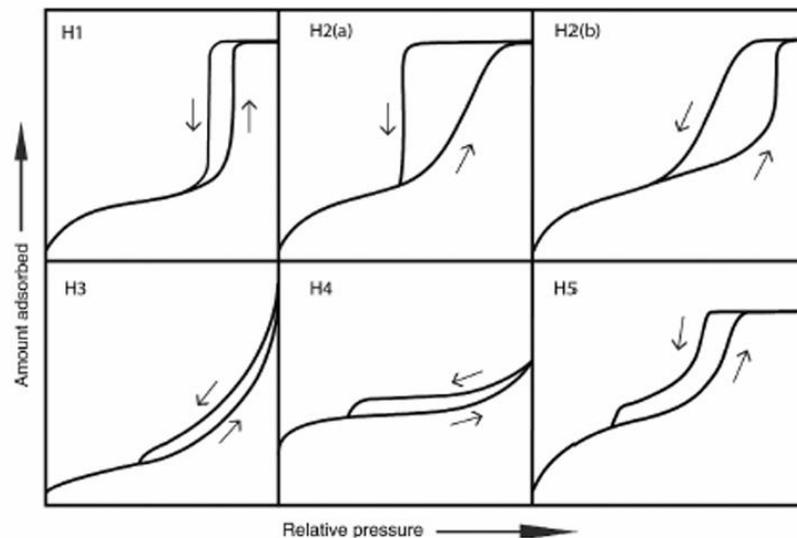


Figura 4.6 - Classificazione IUPAC dei cicli di isteresi

Le diverse curve di isteresi sono legate alla struttura porosa del materiale e contribuiscono alla comprensione delle caratteristiche del materiale esaminato. La curva di tipo H1 indica che il materiale presenta mesopori uniformi di dimensione simile; quindi, che l'adsorbimento non è

influenzato dalla rete di pori. Gli altri tipi di isteresi (da H2 a H5) indicano strutture porose complesse in cui la rete di pori ha una importanza rilevante. In questi casi il desorbimento avviene più lentamente per la presenza di pori irregolari e interconnessi in cui il liquido può rimanere intrappolato, oppure può avvenire il fenomeno della cavitazione, cioè l'evaporazione improvvisa del liquido. Questi fenomeni hanno quindi effetto sulla forma dell'isteresi e ritardano l'adsorbimento. [39,40]

Da queste analisi è quindi possibile ricavare informazioni sulla struttura porosa del materiale, effettuando un confronto tra le curve di adsorbimento classificate dalla IUPAC e quelle ottenute dalle proprie analisi. [11]

4.3.2 Modello BET

Il modello di Brunauer, Emmett e Teller (BET) descrive l'adsorbimento fisico delle molecole di gas sulle superfici solide ed è attualmente il metodo più utilizzato per il calcolo della superficie specifica di solidi porosi e polveri. Questa teoria giustifica l'adsorbimento multistrato delle molecole basandosi sulle seguenti assunzioni:

- le molecole di gas si adsorbono fisicamente su un solido formando infiniti strati;
- gli strati adsorbiti non interagiscono tra di loro;
- la teoria monostrato di Langmuir può essere applicata a ciascuno strato. [37]

L'equazione BET nella sua forma lineare (Eq.4.6) è:

$$\frac{p/p^0}{n(1-p/p^0)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} \left(p/p^0 \right) \quad (4.6)$$

dove:

- n è la quantità specifica adsorbita alla pressione relativa p/p^0 ;
- n_m è la capacità specifica del monostrato, ovvero la quantità di gas necessaria per coprire un monostrato sulla superficie dell'adsorbente;
- C è un parametro legato all'energia di adsorbimento del monostrato. [38]

Per determinare il valore di n_m si utilizza l'equazione sopra indicata in un range di pressione relativa (p/p^0) compreso tra 0,05 e 0,3. Questo parametro è utile per trovare il valore dell'area superficiale del materiale.

Per il calcolo dell'area BET (Eq.4.7) a partire dalla capacità monostrato è necessario conoscere l'area media occupata dalle molecole di adsorbato nel monostrato.

$$a_s \text{ (BET)} = \frac{n_m L \sigma_m}{m} \quad (4.7)$$

dove:

- a_s è la superficie specifica calcolata secondo il modello BET;
- m è la massa di adsorbente;
- σ_m è la sezione trasversale media di una molecola adsorbita (quella dell'azoto è 0,162 nm²);
- L indica il numero di Avogadro.

L'area superficiale BET è un parametro essenziale per la valutazione delle caratteristiche di materiali porosi e le loro applicazioni. [39]

4.3.3 Misure di adsorbimento

Prima di effettuare le misure di fisisorbimento, è necessario rimuovere le eventuali sostanze adsorbite fisicamente sulla superficie del materiale adsorbente. Questo trattamento avviene a vuoto o tramite una pompa oppure per mezzo di un trattamento con gas inerte ad elevate temperature, fino ad una pressione inferiore a 1 Pa. L'argon alla temperatura di condensazione (87 K) è uno dei gas comunemente utilizzati per le misurazioni della dimensione dei pori e dell'area superficiale perché non interagisce con i gruppi funzionali superficiali degli adsorbenti; quindi, risulta essere adatto per i materiali sia microporosi sia mesoporosi. Un altro metodo diffuso è l'adsorbimento di azoto a 77 K che risulta adatto per l'analisi dei materiali mesoporosi nonostante le sue possibili interazioni specifiche con la superficie dell'adsorbente, come ossidi superficiali o gruppi polari. Le interazioni tra l'azoto e la superficie del materiale adsorbente modificano l'orientazione delle molecole lì adsorbite, oltre ad abbassare la pressione a cui avviene il riempimento dei micropori. [40]

4.4 Analisi FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)

La spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier è un metodo di analisi rapido e non distruttivo che fornisce informazioni dettagliate sulla composizione chimica di un materiale, identificando i gruppi funzionali presenti e le tipologie di legami chimici. Essa si basa sull'interazione di raggi infrarossi con il campione e viene utilizzata per la caratterizzazione di gas, liquidi o solidi, organici o inorganici. [41,42]

4.4.1 Fondamenti teorici della spettroscopia IR

Si chiama spettroscopia l'interazione tra una radiazione elettromagnetica e un campione. La spettroscopia infrarossa (IR), in particolare, è una tecnica di spettroscopia vibrazionale che si basa sull'interazione tra una radiazione infrarossa e un materiale. Gli infrarossi sono raggi elettromagnetici con lunghezze d'onda comprese tra 780 nm e 1 mm e nello spettro elettromagnetico si trovano tra la luce visibile e le onde radio. [41]

I legami chimici presenti in un materiale, in condizioni di dipolo, presentano vibrazioni a frequenze caratteristiche. Quando la frequenza di una radiazione incidente il materiale è pari alla frequenza di vibrazione degli atomi che formano un legame chimico, questa energia viene assorbita dal composto ed eleva le molecole in uno stato vibrazionale più alto. Durante l'oscillazione, il momento di dipolo è variabile. [42]

Questa analisi di spettroscopia viene effettuata mandando radiazioni IR su un campione e determinando qual è la frazione di radiazione incidente che viene assorbita dal campione ad una particolare energia. Ad ogni picco dello spettro IR risultante corrisponde una quantità di energia pari alla frequenza di vibrazione di uno specifico gruppo funzionale presente nella struttura del campione analizzato. [41]

L'analisi FTIR è utile per determinare le concentrazioni di specie chimiche: è possibile correlare l'intensità di un picco spettrale alla concentrazione di una delle specie chimiche presenti nel campione tramite la legge di Lambert-Beer (*Eq. 4.8*).

$$A = E_m C l \quad (4.8)$$

dove:

- A è l'assorbanza
- E_m è il coefficiente di assorbimento molare, che dipende dal tipo di sostanza;
- C è la concentrazione della specie chimica;
- l è il cammino ottico, ovvero la lunghezza del percorso che compie il raggio all'interno del campione.

Nello spettro dell'assorbanza, il picco è proporzionale alla concentrazione del composto corrispondente.

L'assorbanza (Eq. 4.9) è pari alla differenza tra i logaritmi delle intensità della luce incidente al campione e l'intensità della luce trasmessa.

$$A = \log(I_0) - \log(I_t) = \log\left(\frac{I_0}{I_t}\right) = -\log(T) \quad (4.9)$$

L'assorbanza si può esprimere in funzione della trasmittanza (T), che è pari a $\frac{I_0}{I_t}$ e indica la frazione di luce che passa attraverso il campione rispetto alla luce incidente. [43]

La spettroscopia FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) varia il metodo di acquisizione dei dati rispetto alla spettroscopia IR tradizionale cosiddetta "dispersiva", aumentando la velocità di acquisizione dei dati e applicando la trasformata di Fourier all'interferogramma. Quest'ultimo passaggio permette di ottenere uno spettro che rappresenta l'assorbimento in funzione della frequenza o della lunghezza d'onda. [41]

4.4.2 Spettrometro FTIR

Lo spettrometro FTIR (vedi Fig. 4.7) prevede che i raggi IR vengano inviati su un separatore di fascio (di solito di realizzato in KBr) che li divide in due parti: una parte viene inviata verso uno specchio fisso e l'altra verso uno specchio mobile.

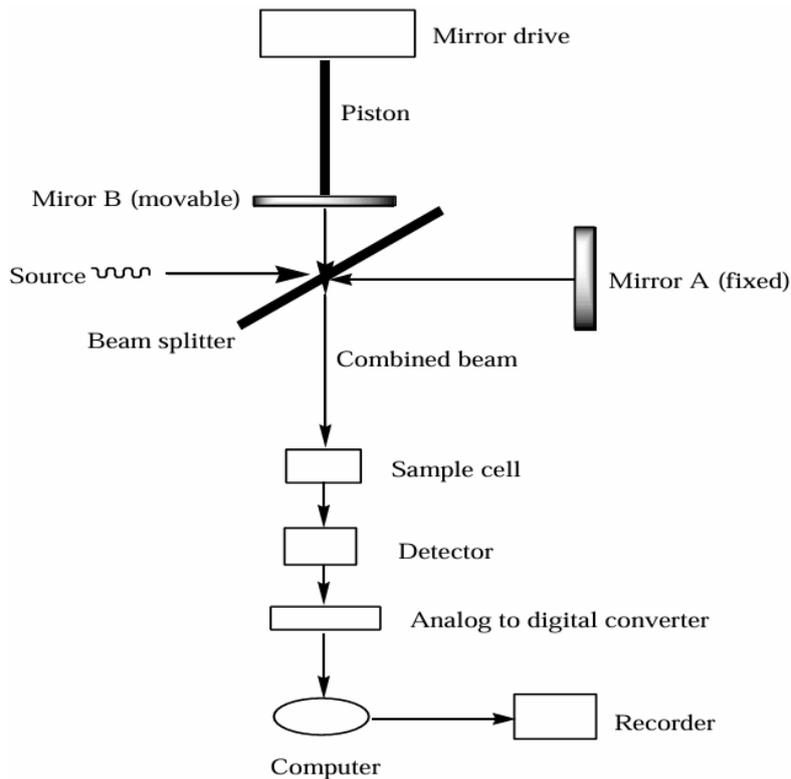


Figura 4.7 - Schema dello spettrometro FTIR

I fasci vengono riflessi dai due specchi e poi ricombinati dal separatore. La distanza dello specchio mobile dal separatore cambia durante la misura e questo genera una differenza di cammino ottico dell'onda del relativo raggio IR. I due raggi riflessi si combinano nuovamente nel separatore creando interferenza costruttiva o distruttiva in base alla loro differenza di fase, che è legata alla distanza percorsa. Il raggio IR finale viene prima assorbito dal campione di materiale che si sta analizzando, poi raggiunge un rilevatore. Il campione viene quindi colpito da raggi di intensità ogni volta differente. Il risultato di questa interazione viene salvato in tempo reale e viene così costruito un interferogramma con tutte le informazioni per costruire lo spettro IR, che tramite il modello matematico della trasformata di Fourier, viene convertito in frequenza. Lo spettro finale mostra l'assorbanza in ordinata e la frequenza (o il numero d'onda, in cm^{-1}) in ascissa.

Le misurazioni sono state effettuate tramite lo spettrometro Nicolet iS50 FTIR (Thermo Fisher Scientific, USA).

I lati positivi di questa tecnica sono l'elevata precisione e la grande quantità di informazioni strutturali che ricavano. D'altra parte, è difficile l'analisi di miscele complesse e la grande banda di assorbimento dell'acqua. Per queste risulta migliore l'analisi con spettroscopia Raman. [42]

4.5 Analisi SEM (Scanning Electron Microscopy)

La microscopia elettronica a scansione è un'analisi utile per comprendere la morfologia dei materiali solidi a elevato ingrandimento (da 1000 a 500 000 volte) e con definizione fino a 1

nm. Essa, solitamente effettuata insieme ai raggi X, è utile per comprendere l'omogeneità di un materiale, la forma e le dimensioni. Data la elevata risoluzione, trova ampio utilizzo per lo studio dei nanomateriali.

4.5.1 Microscopio elettronico a scansione

Il microscopio elettronico a scansione è un'apparecchiatura complessa (Fig.4.8). Esso nella parte alta presenta una fonte di elettroni (electron gun) la quale genera degli elettroni che vengono accelerati da un potenziale compreso tra 0,1 e 30 kV.

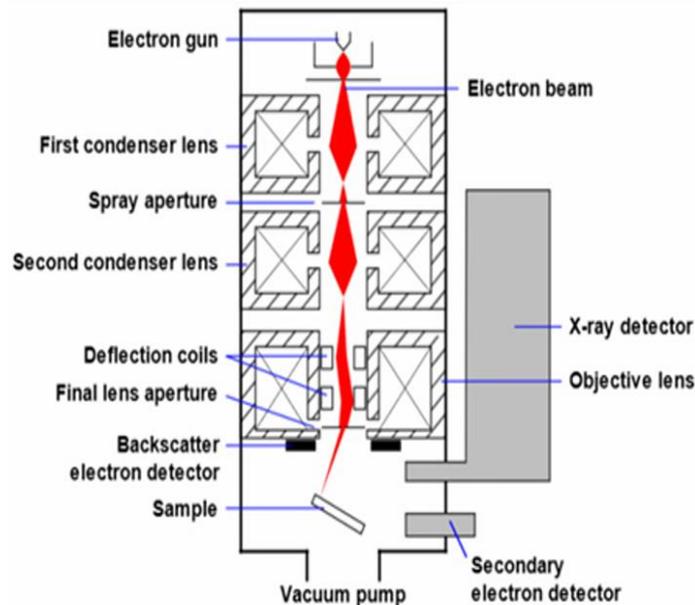


Figura 4.8 - Schema del microscopio elettronico a scansione

Il fascio di elettroni formato deve essere ridotto e focalizzato in un unico punto, detto “punto di scansione”, che presenta diametro minore di 10 nm per assicurare la nitidezza dell'immagine. Questo avviene grazie a lenti elettromagnetiche (condenser lens e objective lenses), che permettono di controllare il fascio e indirizzarlo esattamente sul campione. Gli elettroni vengono quindi mandati sul campione e penetrano al suo interno fino a un micrometro di profondità, generando segnali che servono a produrre l'immagine finale. Le bobine di scansione spostano il fascio di elettroni punto per punto facendolo muovere secondo linee rette fino a coprire un'area rettangolare. In questo modo viene creata l'immagine ingrandita. L'interazione degli elettroni con la superficie del campione genera segnali utili per l'immagine: gli elettroni emessi dal campione dopo la scansione vengono individuati da rilevatori. Nel microscopio sono presenti un rivelatore di elettroni secondari (secondary electron detector), uno di elettroni retrodiffusi (backscatter electron detector) e uno di raggi X (X-ray detector), le cui informazioni captate permettono di conoscere la superficie del campione e la sua composizione. Questi segnali raccolti vengono infine visualizzati su uno schermo. Lì è possibile regolare la luminosità e il contrasto per ottenere un'immagine nitida e aumentare l'ingrandimento. La capacità del SEM dipende dalla tensione di accelerazione degli elettroni (se troppo bassa l'immagine non è abbastanza dettagliata), dalla corrente e dal diametro della sonda (la corrente elevata migliora la qualità dell'immagine, mentre il diametro elevato limita la risoluzione), dalla misura dell'obiettivo e dalla distanza di lavoro.

Le limitazioni di questa tecnica sono dovute all'esperienza dell'operatore, al costo sia dell'apparecchiatura sia per la manutenzione e il funzionamento e ai possibili danni causati dal fascio di elettroni ad alta energia. In più i campioni che non conducono elettricità non sono sensibili al fascio di elettroni; quindi, necessitano dell'aggiunta in superficie di uno strato conduttivo di oro o carbonio. Un campione non conduttivo può inoltre accumulare cariche elettriche durante l'esposizione agli elettroni portando a distorsioni delle immagini.

Si tratta quindi di una tecnica molto potente ma l'esperienza dell'operatore gioca un ruolo fondamentale per l'ottenimento di immagini di qualità. [44,45]

La morfologia e la distribuzione elementare dei materiali preparati sono state studiate utilizzando il microscopio elettronico a scansione Hitachi S-3400N, dotato di un sistema di spettroscopia a raggi X a dispersione di energia Bruker AXS Xflash 4010. Si è lavorato a un potenziale di 15 kV e, per migliorare la qualità delle immagini ed evitare l'accumulo di carica, i campioni sono stati preventivamente ricoperti con un sottile strato d'oro.

4.5.2 Spettroscopia EDX (Energy Dispersive X-ray Analysis)

La spettroscopia a dispersione di energia dei raggi X (EDX) è una tecnica di analisi non distruttiva che viene spesso utilizzata in combinazione con il SEM per ottenere informazioni sulla composizione chimica del campione analizzato. Il sistema EDX viene integrato nel microscopio SEM. Esso presenta un rivelatore di raggi X che raccoglie le radiazioni che vengono emesse dal campione quando viene colpito da un fascio di elettroni. Quando il campione viene colpito da elettroni ad alta energia, infatti, gli elettroni interni del campione vengono eccitati ed emettono raggi X caratteristici degli elementi chimici che compongono il campione. Ciò permette di identificare gli elementi chimici presenti nel campione e di creare mappe di distribuzione elementare, che mostrano la distribuzione degli elementi chimici sulla superficie del campione. [46]

5. Stampa 3D

La stampa 3D, anche detta additive manufacturing (AM), è una tecnologia di stampa innovativa che permette la costruzione di oggetti tridimensionali aggiungendo il materiale uno strato per volta replicando un modello digitale. Si tratta di un metodo a elevata precisione capace di creare strutture complesse.

5.1 Processi di stampa 3D

Secondo gli standard internazionali ISO e ASTM, nella tecnologia di stampa 3D si possono distinguere sette tipologie di processi:

- estrusione del materiale;
- fotopolimerizzazione in vasca;
- fusione a letto di polvere;
- getto di materiale;
- getto di legante;
- deposizione di energia indiretta;
- laminazione di fogli.

Tra questi, i due metodi più comuni fanno parte della stampa a estrusione di materiale (FDM) e la fotopolimerizzazione in vasca (SLA), che verranno descritti più in dettaglio nei paragrafi successivi.

5.1.1 Sistemi di estrusione di materiali (Material Extrusion Systems)

I sistemi di estrusione di materiali permettono la costruzione di oggetti 3D convogliando il materiale di stampa, che in questo caso non è un inchiostro bensì un polimero fuso, attraverso un ugello o un orifizio. Questi sistemi utilizzano metodi computerizzati per controllare la deposizione dell'inchiostro strato dopo strato, formando la struttura 3D desiderata.

Esistono due tipologie principali di sistemi di estrusione:

- 1) le micro-siringhe a pressione assistita (PAMS - Pressure-Assisted Micro-Syringe) utilizzano un materiale di stampa viscoso e semiliquido che viene estruso tramite una siringa per generare la struttura tridimensionale desiderata. Per spingere il materiale attraverso la siringa stessa si utilizza aria compressa. La riproducibilità del processo dipende dalle proprietà dell'inchiostro selezionato. Un limite di questa tecnologia è la necessità di utilizzo di solventi, che facilitano il trasporto del materiale;
- 2) la modellazione a deposizione fusa (FDM - Fused Deposition Modeling, *Fig.5.1*), dove un filamento polimerico termoplastico viene fuso attraverso un ugello di stampa e depositato uno strato per volta fino ad ottenere la struttura desiderata. È importante che la viscosità del polimero fuso sia tale da consentire un'adeguata estrusione e la formazione della struttura 3D. Alcuni parametri fondamentali da monitorare nel processo FDM sono: la temperatura della testina di stampa, la densità di riempimento, la velocità di estrusione e lo spessore dello strato di materiale. [47]

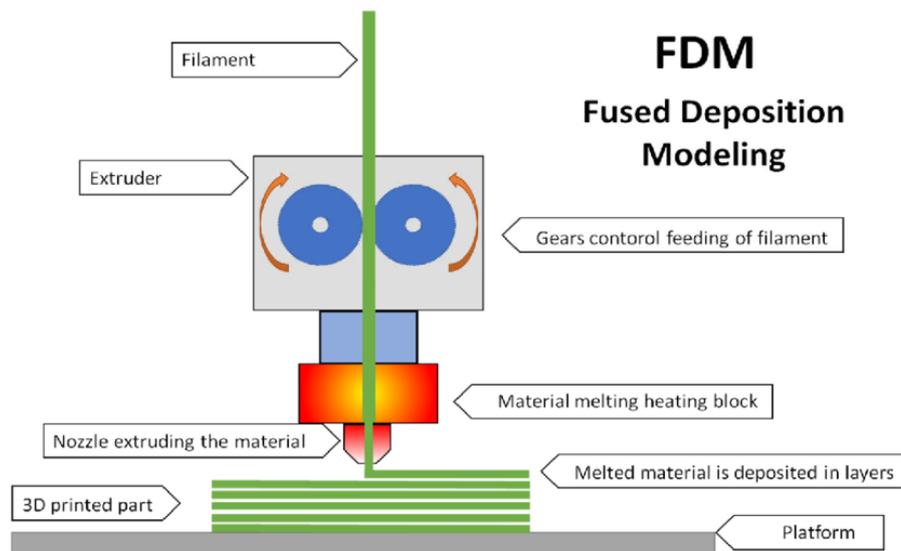


Figura 5.1 – Schema dei componenti di una stampante 3D con sistema FDM [48]

Questa tecnologia è economicamente vantaggiosa e facilmente riproducibile. Tuttavia, la modellazione a deposizione fusa presenta alcune limitazioni: la scarsa disponibilità di polimeri termoplastici biodegradabili e la risoluzione di stampa relativamente bassa.

5.1.2 Fotopolimerizzazione in vasca (Vat Photopolymerization - VP)

La fotopolimerizzazione in vasca è una tecnologia di stampa 3D che permette la realizzazione di oggetti tridimensionali grazie all'esposizione alla luce di un materiale liquido fotopolimerizzabile, permettendo così la sua solidificazione.

Ne esistono quattro principali tipologie, che vengono classificate in base alla loro sorgente luminosa e al metodo di esposizione.

- 1) La stereolitografia (SLA - Stereolithography) utilizza per la fotopolimerizzazione un raggio laser UV controllato tramite computer. Il laser viene direzionato su una vasca di resina liquida e solidifica il materiale strato dopo strato, creando un oggetto 3D con elevata precisione e dotato di superficie esterna liscia.
- 2) L'elaborazione digitale della luce (DLP - Digital Light Processing) necessita dell'uso di un proiettore digitale che emette luce sotto forma di piccoli pixel, solidificando in un solo passaggio l'intera sezione trasversale dell'oggetto. Poiché ogni strato viene polimerizzato contemporaneamente, l'oggetto finale risulta formato da tanti singoli cubi. Questa tecnologia è più veloce rispetto alla SLA; tuttavia, la solidificazione simultanea può generare una superficie più ruvida. Entrambe le tecnologie SLA e DLP presentano un tempo di produzione aumentato dal distacco dello strato solidificato dalla base della vasca.
- 3) La produzione a interfaccia di luce continua (CLIP - Continuous Light Interface Production) è molto simile alla DLP ma in questo caso vengono utilizzati proiettori più avanzati, il cui funzionamento è basato su LED o laser. In più, la stampa è un processo continuo grazie alla presenza di uno strato permeabile all'ossigeno sulla base della vasca, che crea una zona in cui la resina non si solidifica. L'ossigeno reagisce coi monomeri che compongono il materiale di stampa, permettendo la formazione di radicali perossido che presentano maggiore stabilità e quindi inibendo la

fotopolimerizzazione. La resina, quindi, continua a fluire tra il materiale già solido e la base della vasca pronto per permettere un nuovo inizio della reazione. La velocità di stampa è tra le 25 e le 100 volte più rapida rispetto ai due metodi precedenti. Alcune limitazioni sono dovute all'elevato costo dello strato permeabile all'ossigeno e alla necessità di utilizzo di resine a bassa viscosità.

- 4) La fotopolimerizzazione a due fotoni (TPP - Two-Photon Polymerization) prevede la solidificazione del materiale grazie all'impiego di due raggi laser a infrarossi proiettati simultaneamente sulla resina. Questo metodo permette risoluzione molto elevata, fino a 100 nm.

La prima tra queste è la tecnica più diffusa, in quanto offre un migliore bilancio tra i tempi di stampa, il costo dell'apparecchiatura e la precisione del pezzo stampato. La stereolitografia verrà in seguito analizzata più in dettaglio.

5.2 Stereolitografia (SLA)

La tecnica di stampa detta "stereolitografia" fa parte delle tecniche di fotopolimerizzazione in vasca. Questa è la tecnologia più antica, infatti la prima stampa 3D è stata effettuata da Charles Hull nel 1984 proprio con questo metodo. È molto diffusa perché dà la possibilità di realizzare oggetti di forme geometriche complesse e con superficie liscia grazie alla risoluzione di stampa elevata. Il termine stereolitografia è l'unione di due parole: stereosolido e fotolitografia.

Sono resine liquide, composte da una miscela di monomeri, oligomeri e un fotoiniziatore che, attraverso l'azione della luce ultravioletta generata da un laser, polimerizzano per creare uno strato solido.

I materiali utilizzati per questa tipologia di stampa hanno la particolarità che si solidificano quando esposti alla luce UV e per questo si dicono fotopolimerizzabili. Le radiazioni UV sono generate da uno specifico laser che proietta i suoi raggi sul materiale, che è una resina liquida, in punti specifici in modo da far avvenire la polimerizzazione e dare all'oggetto la forma e la dimensione desiderata. La costruzione dell'oggetto avviene strato per strato.

La stampante che lavora con questo tipo di tecnica è formata da cinque elementi principali:

- la vasca contenente la resina liquida e un sistema di riempimento;
 - un miscelatore per rimescolare la resina e distribuirla per ottenere una superficie liscia;
 - la piattaforma sulla quale viene costruito l'oggetto tridimensionale, insieme a un elevatore per permetterle il movimento verticale durante la stampa;
 - un sistema ottico formato da una sorgente luminosa per la polimerizzazione della resina, un modulatore acustico-ottico per regolare la sorgente luminosa, una lente di messa a fuoco e due galvanometri inerziali per indirizzare il raggio sulla superficie della resina;
 - un sistema di controllo che permette il funzionamento corretto dell'apparecchiatura.
- [47]

È importante specificare che al termine della stampa, le parti stampate si trovano in uno stato primario non completamente solido che richiede una post-elaborazione per raggiungere lo stato finale e ottenere le proprietà fisiche e chimiche previste. In primo luogo, le parti devono essere lavate con un alcol (solitamente il propanolo) per rimuovere la resina liquida in eccesso

che potrebbe rimanere sui dispositivi stampati. Una volta eliminata, il dispositivo viene lasciato asciugare a temperatura ambiente, seguito da un processo di post-curing, che varia a seconda del tipo di materiale. Questa fase di “curing” prevede l’inserimento del pezzo 3D in un forno a raggi ultravioletti per completare la fotopolimerizzazione dei monomeri e degli oligomeri che compongono la resina.

In base al posizionamento della sorgente luminosa e alla direzione di stampa è possibile distinguere due tipi di stampanti che operano mediante stereolitografia: “Top-Down” (Fig.5.3) e “Bottom-Up” (Fig.5.4), di cui verranno analizzate le differenze.

5.2.1 Fondamenti teorici della fotopolimerizzazione

Prima di entrare nel dettaglio dei metodi di stampa delle due tipologie di stampanti che operano tramite stereolitografia, è necessario comprendere il principio chimico che è alla base del loro funzionamento. Questo meccanismo si chiama fotopolimerizzazione.

La polimerizzazione è un processo chimico in cui molecole di piccole dimensioni, dette monomeri, reagiscono e si uniscono per dare origine a una catena lunga: il polimero. Nella fotopolimerizzazione, l’allungamento delle catene è reso possibile grazie a un raggio luminoso (vedi Fig.5.2).

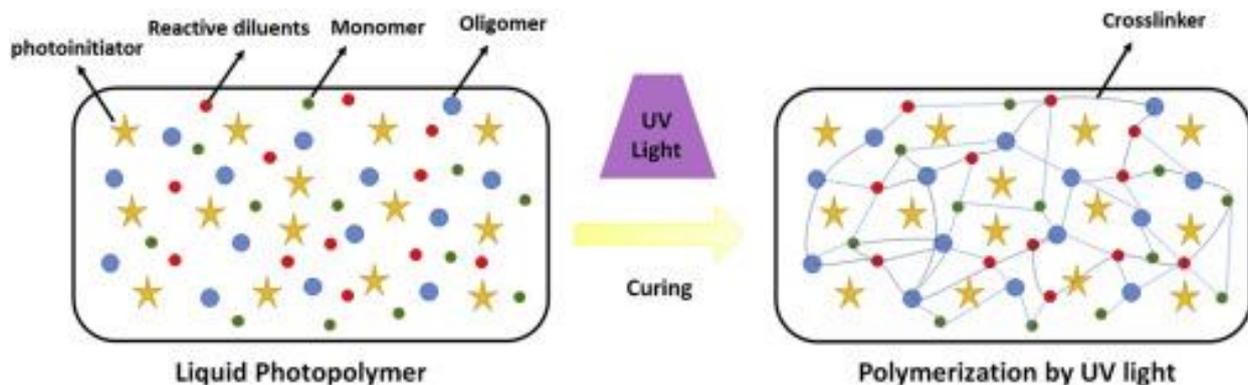


Figura 5.2 - Schema della fotopolimerizzazione [49]

In base al tipo di monomeri, è necessario scegliere esattamente il tempo di esposizione e la lunghezza d’onda corretta per compiere la reazione, di solito tra gli UV e la luce visibile (200-700 nm).

Nell’ambito della stampa 3D, il processo di fotopolimerizzazione permette di trasformare una resina polimerica liquida in un oggetto solido grazie a una sorgente luminosa. Questa luce attiva i fotoiniziatori, molecole fondamentali che interagiscono con i monomeri fotosensibili presenti nella resina. Gli iniziatori innescano la reazione chimica attaccando i gruppi funzionali dei monomeri e modificandoli in modo da renderli specie reattive e permettendo la costruzione del polimero e quindi del pezzo tridimensionale strato dopo strato.

5.2.2 Metodo top-down

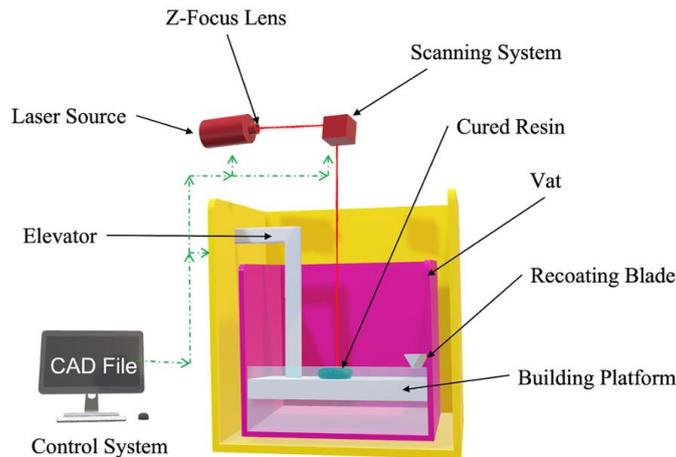


Figura 5.3 - Schema della stereolitografia top-down

La stampante 3D che lavora con tecnica di stampa top-down (Fig.5.3) è formata da una piattaforma (building platform) immersa in una vasca (vat) contenente una resina liquida. La piattaforma raggiunge una profondità che corrisponde a uno strato dell'oggetto che si intende stampare. Lì una radiazione UV, proveniente da una sorgente (laser source) sopra la vasca, promuove la solidificazione di quella porzione di resina. Solidificato il primo strato, la piattaforma si muove verso il basso di un ulteriore strato e procede in questo modo; ciò avviene grazie all'elevatore (elevator), che permette alla resina sovrastante di spargersi e solidificarsi formando lo strato successivo. Il processo continua fino al completamento dell'oggetto tridimensionale, però presenta alcune limitazioni. L'immersione della piattaforma e il suo movimento nella resina possono disturbare la superficie della resina stessa, che necessita di tempo per stabilizzarsi. Anche il mescolamento della resina per ottenere una superficie liscia e uniforme è un processo lento e riduce l'efficienza complessiva dell'apparecchiatura. Le resine a bassa viscosità, infatti, sono preferibili in quanto accelerano questi tempi. Un'ulteriore criticità è data dall'ultimo strato di materiale che, rimanendo in continuo contatto con l'ossigeno, ne impedisce la fotopolimerizzazione. Infine, la quantità di resina necessaria per la stampa è considerevole.

5.2.3 Metodo bottom-up

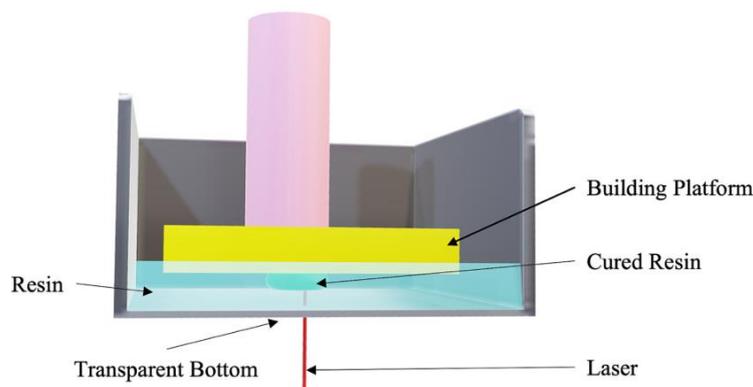


Figura 5.4 - Schema della stereolitografia bottom-up

Nella configurazione bottom-up (*Fig.5.4*), la sorgente di luce è invece posizionata al di sotto del contenitore della resina, in modo da essere proiettata dal basso verso l'alto. Sul fondo della vasca è presente uno strato trasparente che facilita il distacco dello strato appena completato per procedere al successivo. La piattaforma viene immersa nella resina mantenendo al di sopra del film trasparente una distanza pari a uno strato di materiale e una volta che lo strato appena stampato si è solidificato, la piattaforma si sposta verticalmente verso l'alto lasciando nuovamente lo spazio necessario per la formazione dello strato successivo. Potrebbe accadere che lo strato solidificato non si stacchi perfettamente dal fondo della vasca; ciò causa nel pezzo stampato una finitura superficiale imprecisa. Una soluzione a questo problema è coprire il fondo della vasca con uno strato di teflon, così che la resina si distacchi più agevolmente.

A differenza del metodo precedente, il consumo di resina è nettamente inferiore e la vasca necessaria è meno profonda. Inoltre, lo strato di materiale appena formato non è mai in contatto con l'ossigeno, così che la fotopolimerizzazione è sempre favorita. Un altro lato positivo è lo spessore costante di ogni strato di materiale, in quanto dipende solo dal movimento verticale della piattaforma. Data la capacità ridotta della vasca, è possibile stampare soltanto strutture di dimensioni limitate. Poiché la stampa delle strutture avviene al contrario, cioè dall'alto verso il basso, partendo dalla base della piattaforma, per assicurare l'integrità del pezzo e assicurare che non si stacchi dalla base di stampa, esso viene stampato con dei cosiddetti "supporti" (*Fig.5.5*) che devono essere rimossi a stampa completata. Questa rimozione può risultare difficoltosa e danneggiare la superficie dell'oggetto. [47]

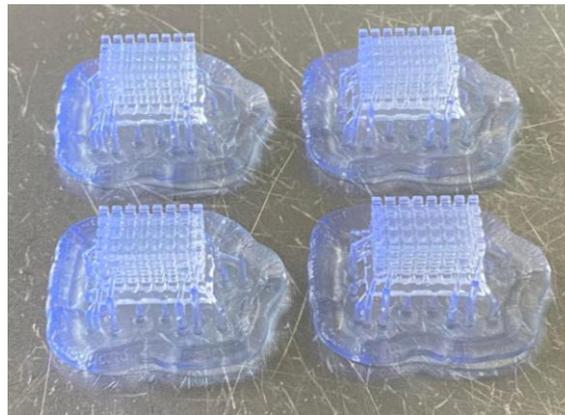


Figura 5.5 - Dispositivi stampati tramite stereolitografia bottom-up e relativi supporti

5.3 Materiali di stampa

In base alle caratteristiche dei pezzi stampati, alle loro proprietà e alla metodologia di stampa che si ha a disposizione, le strutture tridimensionali possono essere stampate con materiali differenti.

- I metalli sono materiali molto comuni nella stampa 3D nell'ambito aerospaziale, automobilistico, medico e industriale. Questi vari utilizzi sono possibili grazie alle loro eccellenti proprietà fisiche. Si riporta per la stampa l'utilizzo di leghe di alluminio o titanio, leghe a base di cobalto o nichel e acciai inossidabili. Le leghe di cobalto sono caratterizzate da elevata rigidità, resistenza e allungamento e sono resistenti a

temperature elevate; quelle a base di nichel sono resistenti ad ambienti pericolosi grazie alla resistenza alla corrosione e a temperature fino a 1200°C. Le leghe di titanio sono duttili, resistenti alla corrosione e alla ossidazione e hanno bassa densità. Queste caratteristiche permettono la realizzazione di pezzi personalizzati e che possiedono allo stesso tempo buone proprietà meccaniche.

- I polimeri sono particolarmente diffusi per la stampa di strutture con geometrie complesse. Con il metodo FDM, la stampa avviene depositando strati di filamenti polimerici termoplastici estrusi. I polimeri più utilizzati si trovano allo stato liquido o presentano un punto di fusione basso per facilitare l'estrusione e ridurre il rischio di degradazione termica. Essi sono: l'acido polilattico (PLA), l'acrilonitrile-butadiene-stirene (ABS), il polipropilene (PP) e il polietilene (PE). Gli aspetti positivi di questi materiali sono il costo contenuto, il basso peso e la flessibilità operativa. Una tecnologia innovativa ancora in fase di sviluppo prevede l'incorporamento di materiali metallorganici alle resine polimeriche e alla loro stampa.
- I materiali ceramici sono resistenti e molto duttili; danno la possibilità di creare strutture di varie geometrie quando si trovano allo stato fluido. I più comuni sono l'allumina, i vetri bioattivi e la zirconia. L'allumina è un ossido ceramico che acquista elevata densità dopo il trattamento. Anche la vetroceramica e i vetri bioattivi sono utilizzati per le densità elevate, la microstruttura omogenea e la elevata resistenza a compressione e flessione. La zirconia è adatta ad applicazioni nel settore dell'energia nucleare per la sua bassa suscettibilità alle radiazioni. La stampa 3D di questi materiali è una tecnica perfetta per ottenere strutture con geometrie complesse, che i metodi tradizionali non permettono.
- Anche i materiali compositi come le fibre di carbonio e le fibre di vetro, entrambi rinforzati con polimeri, sono diffusi per la versatilità, il basso peso e le loro proprietà adattabili. Le fibre di carbonio sono diffuse per la loro resistenza a fatica e alla corrosione; le fibre di vetro hanno un buon rapporto costo-efficienza e buone prestazioni. Inoltre, entrambe presentano elevata conducibilità termica e basso coefficiente di espansione termica, non possono bruciare e non subiscono modifiche ad alte temperature; perciò, risultano particolarmente adatte per la stampa 3D.
- Gli "smart materials" sono materiali in grado di modificare la loro geometria e la loro forma in base a stimoli esterni, come il calore o l'umidità. Questa classe comprende le leghe e i polimeri a memoria di forma; tra queste, le leghe nichel-titanio, ad esempio, possono essere utilizzate per la stampa monitorandone la temperatura e la densità. La realizzazione dei polimeri a memoria di forma tramite la stampa 3D è molto più facile rispetto ai metodi tradizionali. La qualità viene controllata in base alla precisione dimensionale, alla rugosità superficiale e alla densità del pezzo.

5.4 Applicazioni

Data la enorme varietà di forme che si possono realizzare tramite la stampa 3D, i campi di applicazione di questa tecnica sono di vario genere.

Nel settore aerospaziale, la stampa 3D viene utilizzata per realizzare pezzi leggeri e con geometrie complesse, tra cui alcune parti di aerei, contribuendo alla riduzione del consumo di carburante e al risparmio nelle quantità di materiale utilizzate. Inoltre, questa tecnologia permette la realizzazione di pezzi di ricambio di alcuni componenti facilmente soggetti a

usura, come pezzi dei motori. Le leghe a base di nichel sono tra i materiali più impiegati e apprezzati per la loro resistenza alla trazione e alla corrosione.

Anche nel campo automobilistico, è utile per la realizzazione di strutture più leggere e complesse in tempi rapidi. Nel 2014 è stato stampato il primo prototipo di un'auto elettrica e, in seguito, quello di un bus. Le case automobilistiche utilizzano abitualmente la stampa 3D per realizzare parti di motori e pezzi di ricambio. I suoi lati positivi in questo ambito sono: la possibile sperimentazione di alternative di design, la riduzione dello spreco dei materiali e la riduzione di tempi e costi di produzione.

Nell'ambito dell'industria alimentare, è in continua crescita la domanda di alimenti necessari per diete specifiche, ovvero contenenti precise quantità di nutrienti. Tramite questa tecnologia di stampa è possibile mescolare i diversi ingredienti nelle quantità desiderate, conferendogli la forma scelta. È una tecnica ecosostenibile che garantisce buona qualità dei prodotti e costi contenuti, permettendo di regolare la produzione e gli ingredienti in base alle esigenze e alle preferenze dei consumatori.

Uno degli ambiti di maggiore utilizzo della stampa 3D è quello biomedico e farmaceutico. Questa tecnica viene sfruttata non solo per la produzione di farmaci, ma anche di ossa e protesi. Tramite questa stampa è possibile replicare la pelle umana a basso costo, evitando l'utilizzo di cavie per testare prodotti farmaceutici, cosmetici e prodotti chimici. Si possono realizzare ossa e cartilagini per sostituire parti danneggiate e anche tessuti sostitutivi, progettati in grado di interagire direttamente con il corpo umano. Inoltre, si può utilizzare la stampa 3D anche per la sostituzione di organi danneggiati, creare modelli utili per la ricerca sul cancro e modelli per l'addestramento di neurochirurghi. Risulta, infine, essere un metodo utile per controllare in modo più accurato le dosi dei farmaci all'interno di pastiglie.

Anche nell'ambito della costruzione, la stampa 3D permette di realizzare geometrie complesse, fino ad arrivare alla costruzione di interi edifici. È un metodo con impatto ambientale inferiore rispetto ai metodi tradizionali perché riduce gli sprechi e permette la realizzazione di strutture complesse. È utile anche per la creazione di modelli visivi di edifici in tempi rapidi e a basso costo, evidenziando eventuali problemi di stabilità in tempi inferiori.

Nel campo della moda la stampa 3D si sta diffondendo per la realizzazione di scarpe, gioielli e abbigliamento. È utile per la realizzazione di prodotti unici e personalizzati in base allo stile e alle esigenze del cliente. È un modo per ridurre i costi legati a distribuzione e produzione e la creazione è rapida

Un ulteriore campo di applicazione della stampa 3D è la realizzazione di dispositivi elettronici. Viene utilizzata, ad esempio, nella produzione di materiali elettronici attivi, elettrodi e dispositivi personalizzati. La tecnologia FDM, in particolare, viene utilizzata per produrre elettrodi a basso costo e in modo rapido, che possono essere facilmente personalizzati per adattarsi ad applicazioni specifiche, con alta precisione. È degna di nota anche la stampa di LED, batterie e altri dispositivi complessi che normalmente richiedono processi di fabbricazione avanzati. La stampa 3D, quindi, offre vantaggi significativi nella realizzazione di questi dispositivi, consentendo la produzione di elettronica più complessa e innovativa. [50]

Le applicazioni scientifiche della stampa 3D sono aumentate esponenzialmente negli ultimi anni. Anche l'applicazione di dispositivi stampati in 3D per il trattamento e/o la purificazione dell'acqua è cresciuta in modo significativo. In questo campo, la stampa 3D è stata utilizzata per la fabbricazione di dispositivi che consentono sia la pre-concentrazione di diversi analiti prima della loro rilevazione e analisi, sia l'estrazione/rimozione di diversi inquinanti ambientali. La stampa 3D è stata utilizzata per la prima volta in questo contesto nel 2016 per

la realizzazione di dispositivi per il trattamento delle acque: alcuni ricercatori dell'università di Bath hanno realizzato membrane tridimensionali per l'ultrafiltrazione. Da allora si è diffusa la stampa di membrane realizzate in materiale polimerico e ceramico. Nel 2017, infatti, Lv et al. riportano la creazione di membrane porose superidrofobiche stampate con inchiostro a base di polidimetilsilossano (polimero della classe dei siliconi) funzionalizzato con nanosilice. Anche in ambito catalisi la stampa 3D è utilizzata per produrre fotocatalizzatori con elevata porosità e rapporto volume/superficie che ne migliorano l'efficienza nei processi di trattamento delle acque. Sangiorgi et al. hanno sfruttato la stampa 3D con tecnica FDM per realizzare nanoparticelle di biossido di titanio immobilizzate su acido polilattico. Queste sono state utilizzate per sviluppare filtri fotocatalitici impiegati per degradare il metilarancio con elevata efficienza. Sempre nel medesimo ambito, i biocarrier sono materiali porosi presenti nei bioreattori per aumentare la superficie su cui i microrganismi possono crescere e formare biofilm migliorando il processo di degradazione degli inquinanti. Chioti et al., a questo proposito, hanno stampato in 3D un nuovo biocarrier a base di zeoliti. Dong et al. invece hanno progettato un biocarrier a base di nylon. Entrambi hanno dimostrato l'efficacia di questi metodi nella rimozione di inquinanti rispetto alle tecnologie tradizionali. La stampa 3D è utile anche per la produzione diretta di adsorbenti con elevata stabilità. Li et al. a questo proposito hanno stampato in 3D matrici costituite da MOF e un polimero (poliammide) e le hanno utilizzate per la rimozione del blu di metilene dalle acque. Liu et al. hanno realizzato dispositivi a base di Cu-MOF e acido polilattico per la rimozione di verde malachite, un colorante organico cancerogeno. Questi studi hanno dimostrato un'efficienza di rimozione elevata e la possibilità di riciclo del dispositivo utilizzato. La stampa 3D risulta quindi una tecnologia molto promettente per la rimozione di inquinanti dalle acque, seppur ancora in fase di studio. Uno degli aspetti ancora da comprendere è la scalabilità degli esperimenti per applicazioni pratiche e la loro possibilità di riproduzione su larga scala, che al momento è limitata dalla lentezza del processo di stampa, dai costi elevati e dalla difficoltà nel riprodurre le stesse prestazioni. [51]

In conclusione, la tecnologia di stampa 3D sta migliorando l'efficienza e la personalizzazione nella produzione di dispositivi di vario genere, consentendo nella maggior parte dei casi di ridurre i costi e i tempi di produzione, oltre a favorire soluzioni ecologiche e innovative per l'industria.

5.5 Metal-Organic Frameworks nella stampa 3D

La sintesi dei MOFs permette di ottenere nano materiali con diverse caratteristiche. Un nuovo utilizzo della stampa 3D consiste nell'incorporamento di questi materiali all'interno e/o sulla superficie di oggetti stampati in modo da ottenere delle macrostrutture.

Le tre tecniche utilizzate per integrare MOFs alla stampa in 3D sono:

- il rivestimento dei pezzi stampati con inchiostro a base di MOFs. Esso può avvenire per immersione oppure con applicazione goccia a goccia;
- la crescita "in situ" del MOF sulla macrostruttura. Esso viene sintetizzato direttamente sulla struttura stampata in 3D durante il processo di stampa stesso;
- l'incorporamento di MOFs pre-sintetizzati nel materiale di stampa 3D di partenza.

In tutti i casi elencati, il MOF (o i suoi precursori) viene sospeso in solventi e questi fungono da inchiostro per la stampa 3D. Inoltre, vengono aggiunte delle sostanze dispersanti per regolare le forze tra le particelle di materiale e impedire la loro aggregazione, garantendo la

formazione di una miscela uniforme. Per garantire la sua stabilità è necessaria anche l'aggiunta di leganti polimerici. Lim et al. mostrano che, se le particelle di polvere hanno una dimensione inferiore ai 19 nm, le interazioni tra le particelle stesse permettono di formare una rete stabile senza la necessità di additivi aggiuntivi. È importante, quindi, il controllo delle dimensioni delle particelle e della loro uniformità.

La prima tecnica consiste nel rivestire il campione di MOF sintetizzato all'interno di un solvente che solitamente è acetone e disperdere il tutto sulla superficie del supporto. A questo proposito, Jiang et al. riportano di aver sfruttato la tecnica dell'immersione per coprire una struttura 3D con il MOF ZIF-8, mostrando come il rivestimento sia avvenuto in modo efficace, permettendo la formazione di uno strato uniforme di zinco sulla superficie del supporto stampato. La limitazione di questa tecnica è data dalla possibile copertura della sola superficie dell'oggetto, quindi dalla ristretta quantità di MOF presente nella struttura. [48]

Per superare questo limite è stata introdotta la crescita in situ, che migliora le capacità di carico. In questo caso, anziché il MOF, in soluzione viene disperso il precursore del metallo (un sale metallico) o del legante (una molecola organica). La struttura stampata viene immersa in una soluzione che contiene precursori. Il precursore nella soluzione reagisce con la struttura tridimensionale stampata contenente nella sua struttura il secondo precursore necessario per la formazione del MOF. Questo permette la presenza di materiale metallorganico anche all'interno della struttura, aumentandone la quantità dispersa rispetto al primo metodo.

Un terzo metodo consiste nell'incorporamento di MOFs già sintetizzati all'interno del materiale di stampa così che, anche in questo caso, il materiale sia presente all'interno di tutta la struttura. [49]

Utilizzando stampanti a estrusione, finora è stato testato l'inserimento di materiale metallorganico in filamenti di ABS (acetoneitrile-butadiene-stirene), in paste a base di bentonite e polivinilalcol. Inoltre, è stato realizzato un inchiostro estrudibile a base di MOF e Pluronic F127, polimero comunemente utilizzato per gli inchiostri delle stampanti 3D, e idrogel ibridi con MOF ancorati su fibre di cellulosa ossidata [52].

Poiché grazie alla stampa 3D è possibile ottenere strutture complesse, Yuan et al. hanno stampato direttamente una membrana con il MOF ZIF-L, combinando al meglio sia la potenzialità delle strutture metallorganiche sia quelle della stampa tridimensionale (*Fig. 5.6*). Questo dimostra come le micro e le nanostrutture possono essere combinate ottenendo prestazioni superiori rispetto a quando vengono utilizzate separatamente. [53]

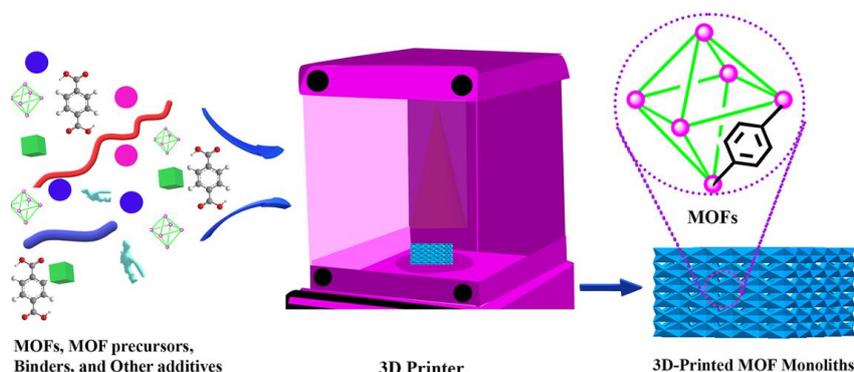


Figura 5.6 - Schema di utilizzo dei MOFs nella stampa 3D [54]

I MOFs stampati in 3D (sia incorporati alle strutture e sia stampati) risultano anche molto utili come adsorbenti per la rimozione di contaminanti dalle acque. La separazione e il riciclo dell'adsorbente sottoforma di polvere sono processi complicati e richiedono di passaggi aggiuntivi come la filtrazione o la centrifugazione. Per evitare questo ulteriore trattamento, la stampa dei materiali metallorganici sottoforma di oggetto solido oppure la loro deposizione su un supporto facilitano di gran lunga il processo di riciclo e il recupero. La realizzazione delle strutture metallorganiche attraverso la stampa 3D permette, inoltre, di modulare le proprietà meccaniche del materiale: Liu et al. hanno notato che cambiando le concentrazioni di precursori e leganti si possono ottenere MOFs a maggiore robustezza e maggiore capacità di deformazione. [53]

L'utilizzo della stampa 3D risulta quindi una tecnologia promettente per la realizzazione di solidi composti con MOFs all'interno della loro struttura. Tuttavia, è ancora oggetto di ricerche il controllo delle porosità e delle proprietà meccaniche del dispositivo finale.

La realizzazione di inchiostro per la copertura di dispositivi tridimensionali è invece limitata dalla minore superficie disponibile del MOF, che copre soltanto la parte esterna del dispositivo e dalla compatibilità del materiale metallorganico con il materiale su cui è stato depositato, che potrebbe comprometterne la stabilità. Nonostante ciò, uno dei suoi punti di forza è la possibilità di dispersione di qualsiasi tipologia di MOF e la semplicità del processo.

Due possibili processi di incorporamento dei Metal-Organic Frameworks su supporti 3D stampati in resina verranno esaminati in dettaglio nel prossimo capitolo.

6. Procedura sperimentale

Questo elaborato di tesi ha come obiettivo la sintesi del MOF-808, materiale metallorganico composto da cluster di zirconio coordinati dal legante acido trimesico. Dopo la sua caratterizzazione sottoforma di polvere, esso è stato testato per la rimozione di due prodotti farmaceutici dalle acque: il cloramfenicolo e il diclofenac, che sono rispettivamente un antibiotico e un antinfiammatorio. Date le elevate efficienze di rimozione di queste sostanze da soluzioni acquose utilizzando il materiale sintetizzato sottoforma di polvere, ulteriori esperimenti sono stati effettuati depositando il MOF-808 su supporti stampati in 3D realizzati in resina fotopolimerica e ripetendo le prove di adsorbimento. Sono state quindi analizzate nuovamente le efficienze di rimozione dei contaminanti e sono state effettuate alcune valutazioni su come esse sono influenzate dalla forma del supporto su cui il materiale viene depositato e dalla tecnica di rivestimento del supporto stesso.

6.1 Sintesi del MOF-808

Prodotto	n° CAS	Casa produttrice
Zirconyl chloride octahydrate	13520-92-8	Sigma Aldrich, 98%
Formic acid	64-18-6	Sigma Aldrich, $\geq 98\%$
N,N-Dimethylformamide (DMF)	68-12-2	Scharlau
1,3,5-Benzenetricarboxylic acid (BTC)	554-95-0	TCI, $> 98\%$
Methanol	67-56-1	Scharlau
Acetone	67-64-1	Scharlau

Tabella 6.1 - Prodotti chimici utilizzati per la sintesi del MOF-808

La sintesi del MOF-808 è stata effettuata in laboratorio attraverso il metodo solvotermale.

0,394 g di ossicloruro di zirconio (IV) ottaidrato vengono posti in un becher da 200 mL, al cui interno vengono aggiunti 20 ml di DMF. I due composti vengono tenuti in agitazione a 90 rpm per 10 minuti permettendo così la dissoluzione del sale all'interno del solvente (*Fig.6.1*).

0,6 g di BTC uniti ad altri 20 mL di DMF vengono sottoposti a sonicazione per 10 minuti a temperatura ambiente. Trascorsi i 10 minuti, l'acido si è disciolto nel solvente.

37 mL di acido formico, che funge da modulatore, vengono uniti alla soluzione contenente il sale di zirconio e dopo 10 minuti di miscelazione viene aggiunta lentamente con una pipetta la soluzione che ha completato la sonicazione. La soluzione completa viene lasciata in agitazione altri 10 minuti aumentando la velocità di rotazione fino a formare un vortice. Infine, il contenuto del becher viene trasferito in una bomba idrotermale di teflon (*Fig.6.1*) dalla capacità di 100 mL e portata in forno ad alta temperatura (110°C) per 24 ore per permettere che avvenga la reazione (formazione dei cristalli di MOF e crescita). Si noti che le quantità di acido e di sale di zirconio sono in rapporto stechiometrico 1/1.



Figura 6.1 - Sale di zirconio in agitazione con DMF (a sinistra) e bomba idrotermale (a destra)

Rimosso il contenitore dal forno e lasciato raffreddare il suo contenuto, il MOF ottenuto necessita di due step di lavaggio, che vengono effettuati tramite un filtro ceramico dalla granulometria di 200 micron e una pompa a vuoto.

Il contenuto della bomba idrotermale viene diviso all'interno di due tubi Falcon e centrifugato per 10 minuti a 10 000 rpm e 17°C permettendo il deposito del materiale solido formato durante la reazione sul fondo dei due contenitori. Il liquido viene rimosso e il materiale viene staccato dal fondo aggiungendo 20 mL di DMF (10 mL in ciascun tubo Falcon). Il contenuto viene quindi vuotato in un bicchiere al di sotto del quale è stato posizionato il filtro (*Fig.6.2*), viene azionata la pompa e vengono aggiunti 80 mL di metanolo, utilizzato anche per raccogliere eventuali residui di MOF ancora presenti nei contenitori. Mentre il livello di metanolo si abbassa, il materiale metallorganico rimane depositato sul filtro. Terminato il metanolo, vengono aggiunti 80 mL di acetone e la filtrazione continua finché il liquido non si è consumato completamente. Quando anche il solido depositato è asciutto, si interrompe la filtrazione e il solido viene trasferito all'interno di una petri, quindi messo nel forno a 100°C per 4 ore, per eliminare eventuali solventi rimasti.



Figura 6.2 - Apparecchiatura per la filtrazione del MOF-808

Dopo l'essiccamento, il MOF viene ridotto il polvere più fine per mezzo di un mortaio e infine riportato in forno a 80°C per 2 ore.



Figura 6.3 - Polvere di MOF-808 dopo la macinazione

6.1.1 Sintesi realizzate

Campione	ZrOCl ₂ x 8 H ₂ O		DMF mL	Acido formico mL	BTC		Rapporto molare Zr/BTC	Tempo e temperatura di reazione	Lavaggi	Risultati g	Quantità attesa g
	g	mmol			g	mmol					
MOF808 27/5	0,6	1,863	20+20	37	0,394	1,875	0,99	110°C 24 h	Metanolo Acetone	0,2992	0,3885
MOF808 4/6	0,6	1,863	20+20	37	0,394	1,875	0,99	110°C 24 h	Metanolo Acetone	0,3154	0,3885
MOF808 19/6-1	0,5999	1,862	20+20	37	0,3941	1,875	0,99	110°C 24 h	Metanolo Acetone	0,3201	0,3883
MOF808 19/6-2	0,6003	1,864	20+20	37	0,3938	1,874	0,99	110°C 25 h	Metanolo Acetone	0,3461	0,3887
MOF808 28/6-1	0,6009	1,865	20+20	37	0,3942	1,876	0,99	110°C 24 h	Metanolo Acetone	0,3432	0,3889
MOF808 28/6-2	0,5997	1,862	20+20	37	0,3944	1,877	0,99	110°C 24 h	Metanolo Acetone	0,3621	0,3883
MOF808 18/7	0,6004	1,863	20+20	37	0,394	1,875	0,99	110°C 24 h	Metanolo Acetone	0,3138	0,3885
MOF808 16/10	0,601	1,866	20+20	37	0,394	1,875	1	110°C 24 h	Metanolo Acetone	0,182	0,3891
MOF808 21/10-1	0,601	1,866	20+20	37	0,395	1,880	1	110°C 24 h	Metanolo Acetone	0,229	0,3891
MOF808 21/10-3	0,601	1,866	20+20	37	0,395	1,880	0,99	110°C 24 h	Metanolo Acetone	0,301	0,3891
MOF808 23/10-1	0,6	1,863	20+20	37	0,395	1,880	0,99	110°C 24 h	Metanolo Acetone	0,378	0,3885
MOF808 23/10-2	0,6	1,863	20+20	37	0,394	1,875	0,99	110°C 24 h	Metanolo Acetone	0,326	0,3885
MOF808 23/10-3	0,601	1,866	20+20	37	0,394	1,875	1	110°C 24 h	Metanolo Acetone	0,162	0,3891
MOF808 29/10-1	0,601	1,866	20+20	37	0,395	1,880	0,99	110°C 24 h	Metanolo Acetone	0,333	0,3891
MOF808 29/10-2	0,599	1,860	20+20	37	0,394	1,875	0,99	110°C 24 h	Metanolo Acetone	0,306	0,3879
MOF808 29/10-3	0,598	1,856	20+20	37	0,394	1,875	0,99	110°C 24 h	Metanolo Acetone	0,382	0,3871
MOF808 5/12-1	0,6	1,863	20+20	37	0,394	1,875	0,99	110°C 24 h	Metanolo Acetone	0,331	0,3885
MOF808 5/12-2	0,6	1,863	20+20	37	0,394	1,875	0,99	110°C 24 h	Metanolo Acetone	0,340	0,3885
MOF808	0,6	1,863	20+20	37	0,395	1,880	0,99	110°C	Metanolo	0,342	0,3885

9/1-1								24 h	Acetone		
MOF808 9/1-2	0,599	1,860	20+20	37	0,394	1,875	0,99	110°C 24 h	Metanolo Acetone	0,376	0,3879
MOF808 15/1-1	0,601	1,866	20+20	37	0,394	1,875	1	110°C 24 h	Metanolo Acetone	0,279	0,3891
MOF808 15/1-2	0,6	1,863	20+20	37	0,394	1,875	0,99	110°C 24 h	Metanolo Acetone	0,333	0,3885
MOF808 15/1-3	0,6	1,863	20+20	37	0,393	1,870	1	110°C 24 h	Metanolo Acetone	0,368	0,3885
MOF808 17/1-1	0,598	1,856	20+20	37	0,394	1,875	0,99	110°C 24 h	Metanolo Acetone	0,365	0,3871
MOF808 17/1-2	0,6	1,863	20+20	37	0,394	1,875	0,99	110°C 24 h	Metanolo Acetone	0,312	0,3885
MOF808 17/1-3	0,6	1,863	20+20	37	0,394	1,875	0,99	110°C 24 h	Metanolo Acetone	0,378	0,3885

Tabella 6.2 - Sintesi di MOF-808 realizzate

In Tab.6.2 vengono mostrate le sintesi di MOF-808 che sono state realizzate in laboratorio. Per ognuna vengono indicate le quantità di reagenti utilizzate, il tempo e la temperatura di reazione, le sostanze chimiche utilizzate per i lavaggi, la quantità di materiale ottenuta e quella attesa. Si specifica che le quantità attese di MOF sono state calcolate rispetto al peso molecolare del MOF-808 estrapolato dai dati ottenuti durante l'analisi termogravimetrica. La formula molecolare del materiale sintetizzato è infatti risultata essere $Zr_6O_4(OH)_{5.76}(BTC)_{1.944}(HCOO)_{3.094}$, la quale differisce dalla formula teorica $Zr_6O_4(OH)_4(BTC)_2(HCOO)_6$ (*vide infra*). I pesi molecolari corrispondenti sono rispettivamente 1251,27 g/mol e 1363.71 g/mol. La quantità di materiale ottenuta da ogni sintesi è prossima al valore teorico calcolato. Eventuali perdite possono essere legate alla centrifugazione non totalmente efficiente, che non permette la precipitazione completa del materiale, a eventuali particelle di polvere rimaste sul filtro o alla reazione incompleta all'interno della bomba idrotermale.

6.1.2 Analisi XRD

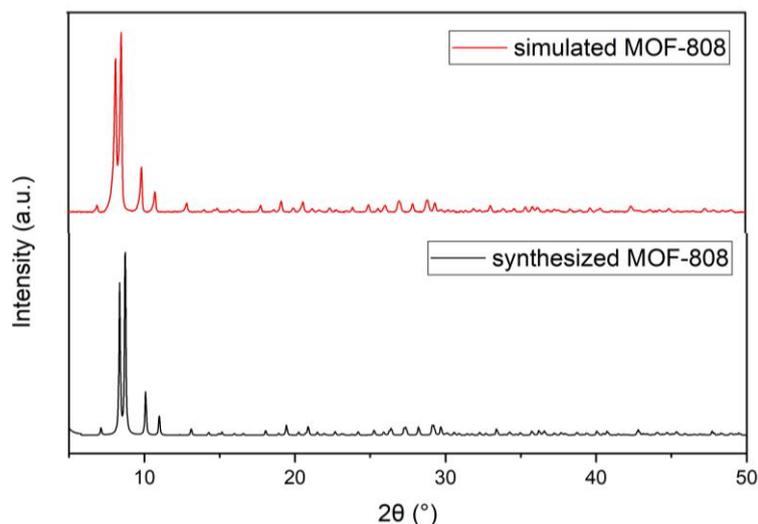


Figura 6.4 - Confronto dello spettro raggi X di MOF-808 simulato e teorico

Per dimostrare l'efficacia del metodo di sintesi utilizzato e monitorare la cristallinità del materiale ottenuto, il campione è stato sottoposto ai raggi X, acquisendo il relativo spettro (*Fig. 6.4*). Esso risulta essere coerente con quello riportato in letteratura (simulated MOF-808, curva rossa) e il campione presenta una elevata cristallinità. Il controllo della buona riuscita della sintesi attraverso questo metodo è stato effettuato sulla maggior parte dei campioni sintetizzati; ne è stato qui riportato solo uno. Da questa analisi è possibile calcolare i parametri relativi ai cristalli che compongono materiale.

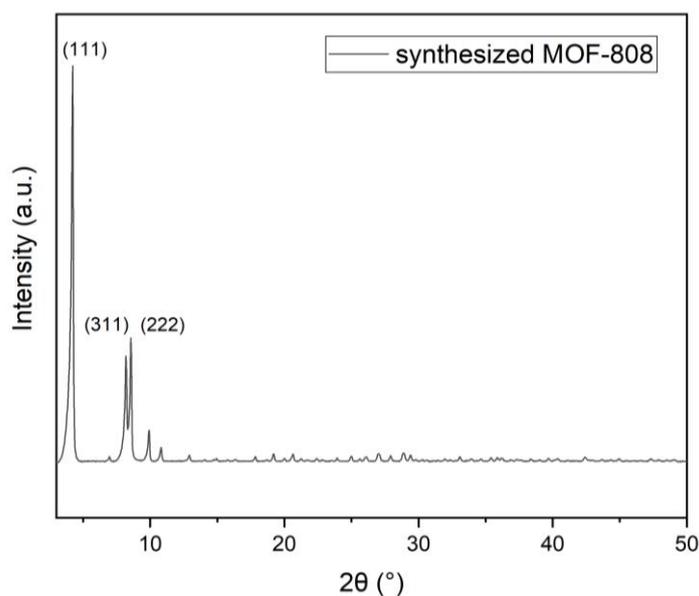


Figura 6.5 - Spettro raggi X del MOF-808 con gli indici di Miller corrispondenti

Indici di Miller			2θ	FWHM	Parametro di cella (a)	Dimensione del cristallite (d)
h	k	l	(°)		(Å)	(nm)
1	1	1	4,173	0,207	32,9	34,4
3	1	1	8,187	0,240	33,8	27,6
2	2	2	8,563	0,127	33,9	53,4

Tabella 6.3 - Analisi dei risultati XRD del MOF-808

Dall'analisi dello spettro dei raggi X, risultano evidenti tre picchi caratteristici a valori di angoli 2θ a pari a $4,173^\circ$, $8,187^\circ$ e $8,563^\circ$ che corrispondono rispettivamente agli indici di Miller (1 1 1), (3 1 1) e (2 2 2), associati ai corrispondenti piani cristallini. Questi valori risultano essere coerenti con quelli ottenuti da Knoa D. Nguyen. [55]

Il valore del parametro di cella (a) risulta essere in accordo con quello di 35 \AA riportato in letteratura, sia da Furukawa sia da Nguyen. [28,55]

La dimensione dei cristalliti è stata calcolata applicando l'equazione di Scherrer.

Poiché la dimensione dei cristalliti non corrisponde alla dimensione delle particelle di MOF, per ricavare questa informazione è stata effettuata una ulteriore analisi della struttura del materiale utilizzando il microscopio elettronico a scansione. Nel prossimo paragrafo vengono riportati i risultati ottenuti.

6.1.3 Analisi SEM

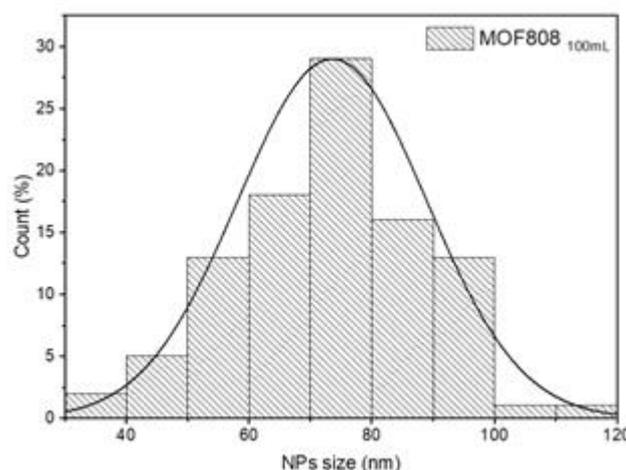
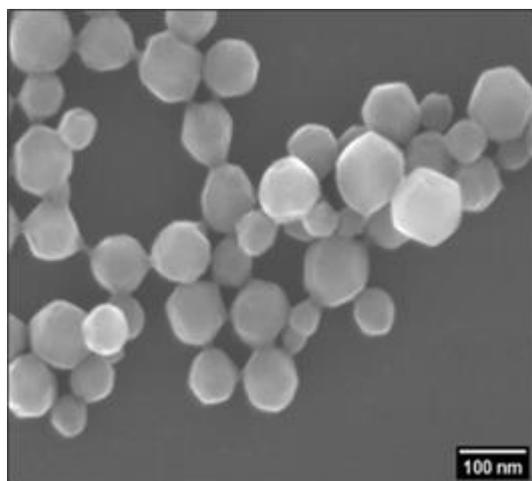


Figura 6.6 - Analisi al SEM del MOF-808 e distribuzione delle nano-particelle

La spettroscopia SEM è utile per valutare la morfologia del materiale. In letteratura vengono riportate dimensioni delle particelle di MOF variabili tra i 35 nm e i micron. La grandezza delle particelle del MOF-808 stechiometrico è dell'ordine dei micron. La dimensione media delle particelle sintetizzate risulta essere, come si può notare dall'immagine a sinistra, di circa 80 nm (Fig. 6.6). Poiché tale dimensione è inferiore a 100 nm, il materiale ottenuto è un nano-MOF. Inoltre, i cristalli non hanno forma perfettamente ottaedrica e ciò è dovuto a probabili imperfezioni della superficie del materiale. [56,57]

6.1.4 Analisi TGA

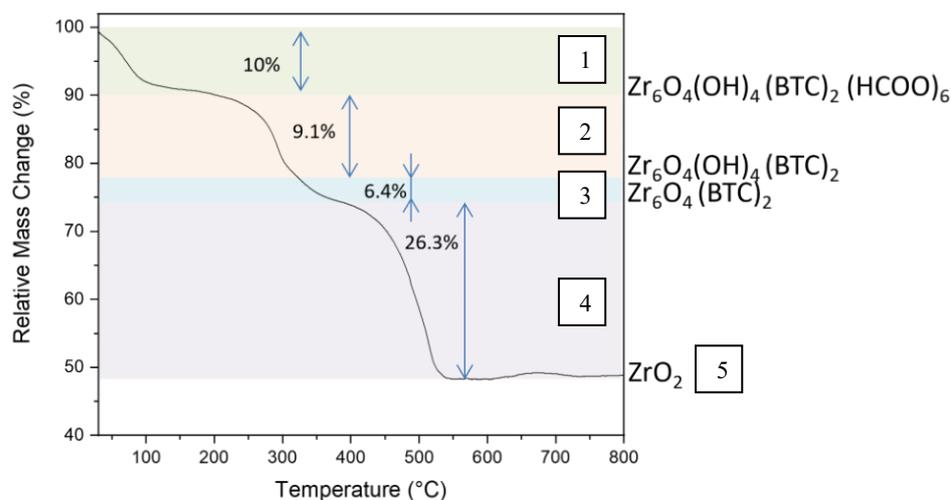


Figura 6.7 - Analisi TGA del MOF-808

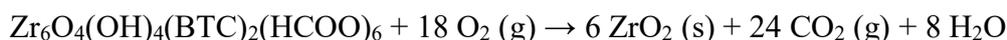
Per effettuare l'analisi termogravimetrica il campione è stato soggetto a un trattamento termico nell'intervallo tra 25 e 800 °C con velocità di riscaldamento pari a 10 °C/min.

Vengono qui rappresentati i risultati in termini di perdita di massa del campione al variare della temperatura (Fig.6.7). L'ordine di decomposizione è il seguente:

- 1) Acqua adsorbita e modulatore acido libero
- 2) Modulatori coordinati
- 3) Condensazione O-H
- 4) Linker organici coordinati
- 5) ZrO₂.

In particolare, la prima perdita di massa, pari al 10% della massa totale del campione, avviene entro i 150°C ed è dovuta all'evaporazione dell'acqua fisisorbita e alla eventuale presenza di acido formico rimasto non legato. Tra i 200 e i 350 °C si ha un'ulteriore perdita di massa dovuta alla degradazione dell'acido formico (sottoforma di formiato) coordinato all'oxocluter di zirconio. Tra i 350 e i 400 °C circa avviene la condensazione dei gruppi OH presenti anch'essi nei cluster di zirconio (6,4 % di perdita di massa). Oltre i 450 °C avviene anche la decomposizione dell'acido trimesico (26,3 %) fino alla formazione dell'ossido di zirconio a 550 °C. A partire dalle percentuali di perdita di massa è possibile risalire alla formula di struttura esatta del MOF sintetizzato.

La reazione chimica di ossidazione presa in considerazione per l'analisi teorica della TGA è la seguente:



La TGA viene condotta su ipotetici 90 g di MOF-808. In tabella (Tab.6.4) sono riportate le quantità dei diversi gruppi funzionali ottenute da questa analisi. I valori in grammi sono stati ricavati dalla percentuale di perdita di massa e sono stati convertiti in moli dividendo ciascuno di essi per il proprio peso molecolare.

Gruppo	Quantità corrispondente	
	grammi	moli
ZrO ₂	48,3	0,392
BTC	26,3	0,127
OH	6,4	0,376
HCOO ⁻	9,1	0,212

Tabella 6.4 - Quantità dei composti nella struttura del MOF in grammi e in moli

Per facilitare la spiegazione è possibile scrivere la formula del MOF come Zr₆O₄(OH)_y(BTC)_x(HCOO)_z. Questo studio ha lo scopo di determinare i valori corrispondenti alle incognite x, y e z.

Come si può notare dalla reazione, da ogni mole di MOF si ottengono teoricamente 6 moli di ZrO₂; la massa di ossido di zirconio ottenuta alla fine dell'analisi è pari a 48,3 g ovvero 0,392 mol, mentre la perdita di massa legata alla degradazione del BTC è pari a 26,3 g, che corrispondono a 0,127 mol. Sapendo che il rapporto molare tra il BTC e l'ossido di zirconio è pari a 1 a 3, è possibile risolvere la seguente proporzione (*Eq. 6.1*) per trovare il coefficiente x relativo al BTC.

$$\frac{n(\text{ZrO}_2)}{n(\text{BTC})} = \frac{0,392}{0,127} = \frac{6}{x} \quad (6.1)$$

Esso risulta essere pari a 1,944.

La perdita di peso relativa alla condensazione dei gruppi OH è pari a 6,4 g ovvero 0,376 moli. Risolvendo la medesima proporzione (*Eq. 6.2*) rispetto alle moli di ossido di zirconio, si ricava un coefficiente y relativo al gruppo ossidrile pari a 5,76.

$$\frac{n(\text{ZrO}_2)}{n(\text{OH})} = \frac{0,392}{0,376} = \frac{6}{y} \quad (6.2)$$

La perdita di massa dovuta alla degradazione dell'acido formico è pari a 9,1 g, che corrispondono a 0,212 mol. Ripetendo la proporzione (*Eq. 6.3*) con l'ossido di zirconio, il coefficiente z relativo al gruppo carbossilico risulta essere 3,034.

$$\frac{n(\text{ZrO}_2)}{n(\text{HCOO}^-)} = \frac{0,392}{0,212} = \frac{6}{z} \quad (6.3)$$

La formula di struttura finale calcolata dall'analisi TGA è quindi: Zr₆O₄(OH)_{5.76}(BTC)_{1.944}(HCOO)_{3.034} e la sua massa molare calcolata è pari a 1251.27 g/mol. Essa differisce dalla formula di struttura del MOF stechiometrico che è invece Zr₆O₄(OH)₄(BTC)₂(HCOO)₆ e ha una massa molare di 1363.71 g/mol.

La formula finale ottenuta indica che il MOF sintetizzato è difettivo; infatti, essa dimostra alcune differenze rispetto alla formula teorica, in particolare un eccesso di gruppi OH e la mancanza di gruppi HCOO⁻.

6.1.5 Analisi FTIR

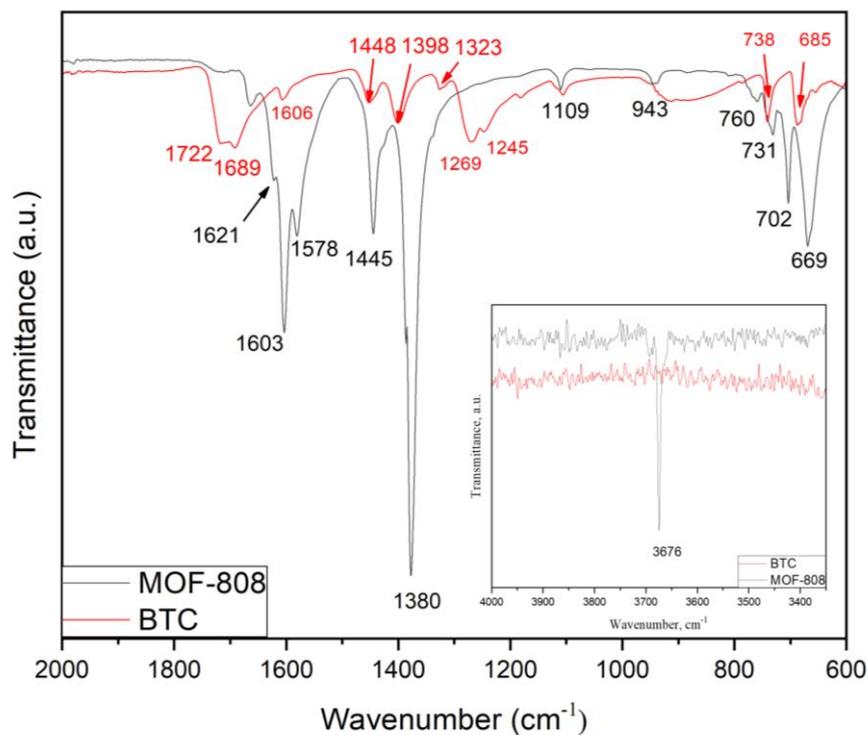


Figura 6.8 - Spettro FTIR di BTC e MOF-808

Dall'analisi FTIR effettuata sia sul MOF-808 sintetizzato e sia sul precursore acido trimesico, sono stati ricavati i relativi spettri e analizzati i picchi associati ai diversi numeri d'onda nell'intervallo $600\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ e $3350\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ (Fig.6.8). Lo spettro relativo al MOF-808 risulta essere coerente con quello ottenuto da Marzieh Sharif-Rad. [58]

In merito allo spettro relativo all'acido trimesico, di cui viene riportata la formula di struttura (Fig.6.9), si possono effettuare le seguenti considerazioni:

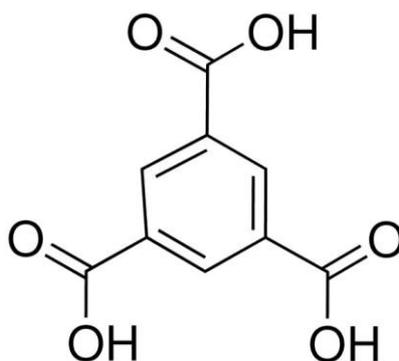


Figura 6.9 - Formula di struttura dell'acido trimesico [59]

- i picchi a numeri d'onda pari a 1722 cm^{-1} e 1323 cm^{-1} sono caratteristici del gruppo carbossilico (-COOH) e sono associati rispettivamente allo stretching dei legami C = O e C – O;
- la presenza di un gruppo carbossilico è indicata anche dal picco a 1269 cm^{-1} associato alla vibrazione del gruppo O-H; Mahalakshmi et al. hanno invece associato questo picco e quello a 1109 cm^{-1} al bending del gruppo C-H; [60]
- il picco a 1689 cm^{-1} è legato alla presenza del gruppo carbonile;
- i picchi a 1606 cm^{-1} e 1448 cm^{-1} sono legati allo stretching dell'anello aromatico (C – C);
- i segnali corrispondenti a numeri d'onda inferiori sono associati a movimenti di torsione dell'anello aromatico.

Dall'analisi dello spettro FTIR del MOF-808 è possibile notare che:

- i picchi a 1603 cm^{-1} e 1445 cm^{-1} sono dovuti allo stretching dell'anello aromatico del BTC ma non a quello del gruppo carbossilico, in quanto esso si trova completamente coordinato nella struttura del MOF e non presenta gruppi COOH liberi;
- i nuovi picchi a 1578 cm^{-1} e 1380 cm^{-1} sono legati allo stretching del gruppo COO⁻ coordinato; scompare, infatti, il picco a 1722 cm^{-1} dovuto al gruppo -COOH;
- il picco a 669 cm^{-1} è dovuto allo stretching del legame Zr-O;
- il picco al numero d'onda di 3676 cm^{-1} è legato allo stretching del legame Zr-OH.

6.1.6 Analisi BET

I risultati relativi all'area superficiale del materiale sintetizzato sono ottenuti tramite l'analisi del fisisorbimento di azoto a 77 K.

Campione	Tempo di degas	Area BET	Volume totale dei pori	Volume dei micropori	Superficie esterna	Area di Langmuir
	(min)	(m ² /g)	(cm ³ /g)	(cm ³ /g)	(m ² /g)	(m ² /g)
MOF-808 24/6	180	1622	0,72 a p/p°=0,9	0,5	323	1948

Tabella 6.5 - Analisi BET del MOF-808

Sono qui riportati (*Tab.6.5*) a titolo di esempio i risultati ottenuti dall'analisi di uno dei campioni sintetizzati che si possono considerare rappresentativi di tutte le sintesi realizzate.

Il degas è stato effettuato sottovuoto per sole 3 ore, tempo che si è rivelato sufficiente per rimuovere umidità o eventuali contaminanti presenti nei pori. I risultati sono stati confrontati con altri campioni in cui il degas è stato effettuato per 12 ore, senza mostrare differenze rilevanti.

I dati ottenuti dopo l'analisi BET sono stati confrontati con dati di letteratura. Mentre la superficie esterna è coerente con quella di altre sintesi menzionate, gli altri parametri ottenuti sono leggermente inferiori rispetto a quelli attesi: le aree BET riportate per il MOF-808 sono prossime a 2000 m²/g, quelle di Langmuir 2300 m²/g e il volume totale dei pori è prossimo a

0,8 cm³/g. [28,55] Questa sottile differenza è coerente con il grado di cristallinità ottenuta. Il fatto che la superficie esterna sia elevata è conferma del fatto che è stato ottenuto un nano-MOF.

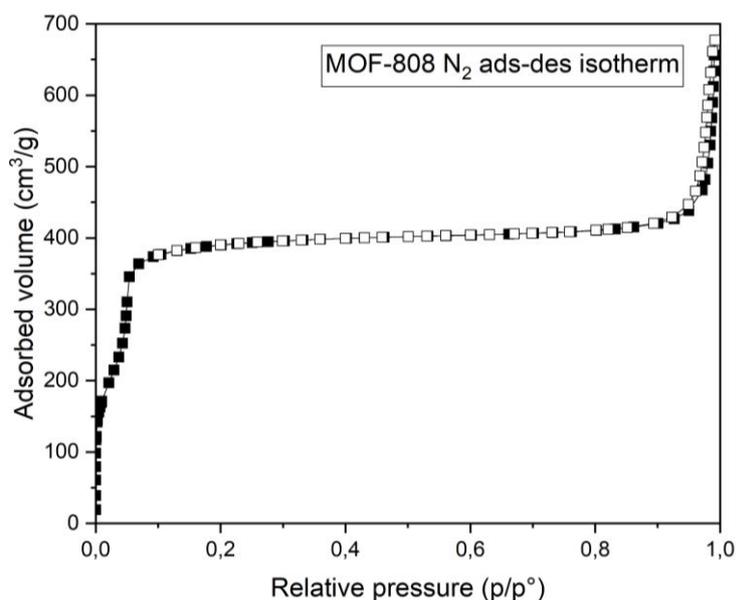


Figura 6.10 - Isotherma di adsorbimento-desorbimento di azoto del MOF-808

L'isoterma di adsorbimento/desorbimento di azoto (*Fig.6.10*) mostra un andamento corrispondente alla classificazione IUPAC di tipo I. Essa rappresenta solidi microporosi che mostrano adsorbimento rapido a bassi valori di pressione parziale dovuto alle interazioni tra adsorbente e adsorbato nei micropori. La tipologia I(a), in particolare, indica la presenza di ultramicropori, che presentano una dimensione inferiore a 0,7 nm, mentre la classe I(b) è legata alla presenza di supermicropori (tra 0,7 e 2 nm). La curva ottenuta è una combinazione delle due, ciò indica che nella struttura del materiale sono presenti entrambe le tipologie di porosità. In particolare, gli ultramicropori sono associati alle gabbie tetraedriche presenti nella struttura e i supermicropori a quelle adamantane. L'aumento di volume adsorbito a una pressione parziale maggiore di 0,8 può essere associato alla condensazione negli spazi vuoti tra le particelle. Il ciclo di isteresi finale è invece associato alla presenza di pori di grandi dimensioni o cavità intraparticellari nella struttura del solido. [61]

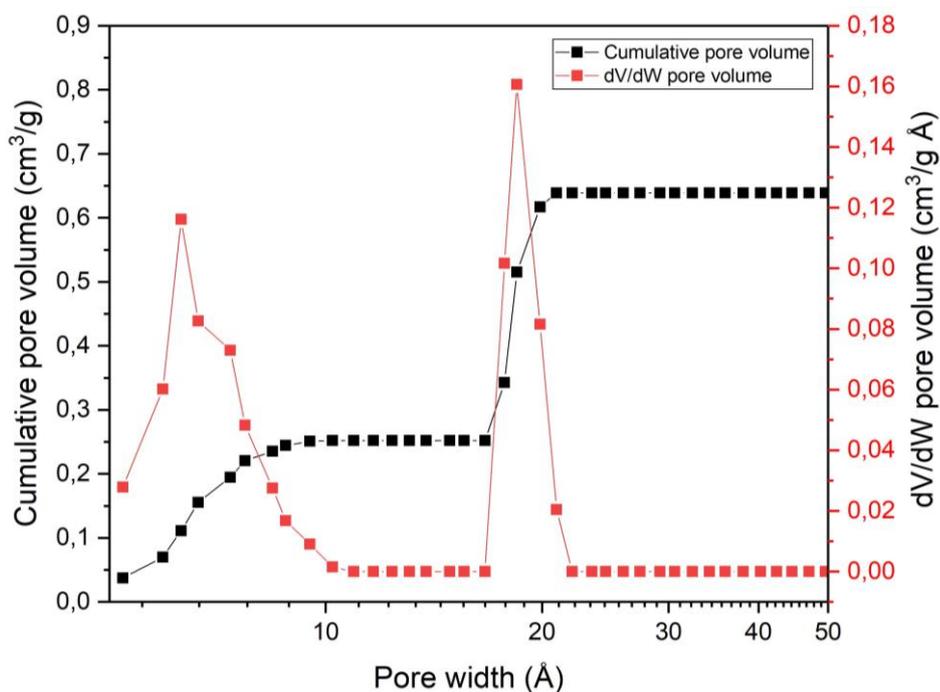


Figura 6.11 - Distribuzione dei pori del MOF-808

La distribuzione delle dimensioni dei pori del materiale (Fig.6.11) è stata calcolata per mezzo del modello DFT-Tarazona. Questa analisi mostra porosità ben definite dalle dimensioni di 6 Å e 18 Å. Esse corrispondono rispettivamente alla gabbia tetraedrica e a quella adamantana, tipiche della struttura di questo MOF specifico. Dall'applicazione del modello la dimensione del diametro interno delle gabbie tetraedriche dovrebbe essere pari a 4,8 Å, ma i risultati sperimentali ottenuti e quelli riportati da diversi autori mostrano un valore compreso tra 6 e 7 Å, come in questo caso. [27,28]

6.1.7 Analisi del potenziale zeta

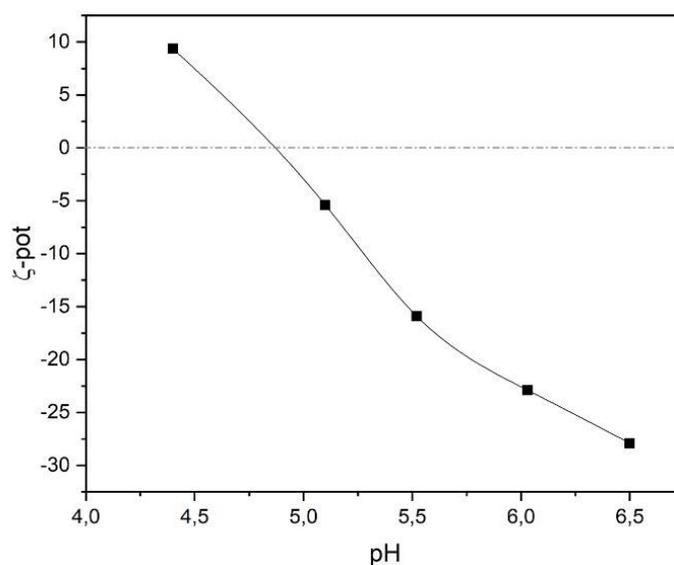


Figura 6.12 - Potenziale zeta del MOF-808

Il punto di carica zero del MOF si trova a pH pari a 4,7 (vedi *Fig.6.12*). Per valori di pH inferiori la superficie del MOF risulta essere positiva, mentre spostandosi verso valori prossimi alla neutralità la superficie del materiale si carica negativamente. Questo comportamento è legato alla presenza dell'acido trimesico che connette i cluster metallici della struttura del MOF. L'acido trimesico (*Fig.6.8*) presenta 3 gruppi carbossilici che all'interno della struttura del MOF risultano deprotonati ($-\text{COO}^-$) perché collegati agli ioni Zr^{4+} formando una struttura neutra. Sulla superficie, al contrario, non tutti questi gruppi sono completamente coordinati; quindi, rimangono gruppi COOH che a $\text{pH} > 4,7$ perdono un protone. Ciò conferisce carica negativa alla superficie del materiale. A pH minore di 4,7, invece, i gruppi carbossilici non legati ai cluster metallici rimangono neutri; quindi, essi non contribuiscono alla carica superficiale del MOF. Nonostante ciò, gli ioni Zr^{4+} esposti rimangono carichi positivamente ed è per questo motivo che il potenziale zeta è positivo. Anche il pH della soluzione di lavoro va monitorato perché la carica superficiale può favorire interazioni elettrostatiche con le sostanze da trattare. La misura del potenziale zeta dà indicazioni importanti sul tipo di interazioni che si possono stabilire tra il materiale sintetizzato e le molecole da trattare e in base al pH di lavoro si possono ottenere risultati differenti.

6.2 Realizzazione di supporti 3D

Le prove di adsorbimento sono state effettuate con il MOF-808 in polvere disperso su supporti stampati in 3D. I supporti sono stati realizzati con la stampante Formlabs Form 3+ (*Fig.6.13*), che utilizza la tecnica della stereolitografia bottom-up.



Figura 6.13 - Stampante 3D Formlabs Form 3+ [62]

Tecnica	Stereolitografia
Volume spazio di stampa	145 mm x 145 mm x 175 mm
Spessore di ogni strato	25, 50, 100 microns
Dimensione del laser	85 microns
Velocità di stampa	1-3 cm/ora a 100 micron

Tabella 6.6 - Caratteristiche della stampante 3D Formlabs Form 3+ [63]

È stata selezionata questa tecnica di stampa per la sua elevata precisione e la possibilità di realizzare strutture porose (a nido d'ape) così da massimizzare la quantità di materiale dispersa in superficie.

Il materiale di stampa è la resina fotopolimerica Resin Clear V4. Il produttore non rende nota la composizione dettagliata della resina. Solitamente esse contengono monomeri acrilici o metacrilici, insieme a fotoiniziatori e altri additivi che conferiscono al materiale le qualità desiderate. Il suo peso specifico è tra 1,09 e 1,12 g/cm³.

Essa permette di ottenere pezzi stampati con superfici lisce. Questo materiale è inoltre resistente sia all'acqua sia ai solventi, risultando quindi adeguato per le prove di adsorbimento e di rigenerazione.

Proprietà resina Clear V4	
Carico di rottura a trazione	65 MPa
Modulo di elasticità	2,8 GPa
Modulo di flessione	2,2 GPa

Tabella 6.7 - Proprietà della resina Clear V4 [64]

Questi valori indicano che il materiale possiede buona resistenza meccanica e rigidità. Il modulo di elasticità maggiore di 2 GPa è elevato ed indica che il materiale è rigido e poco soggetto alla deformazione sotto carico. È inoltre resistente alla flessione e alla trazione. [65]

I supporti tridimensionali sono stati progettati di forme differenti per valutare come variano le proprietà di adsorbimento cambiando la superficie esposta. Esse sono state scelte in modo da ottenere una superficie esterna elevata ma permettendo allo stesso tempo processi di stampa non troppo duraturi.

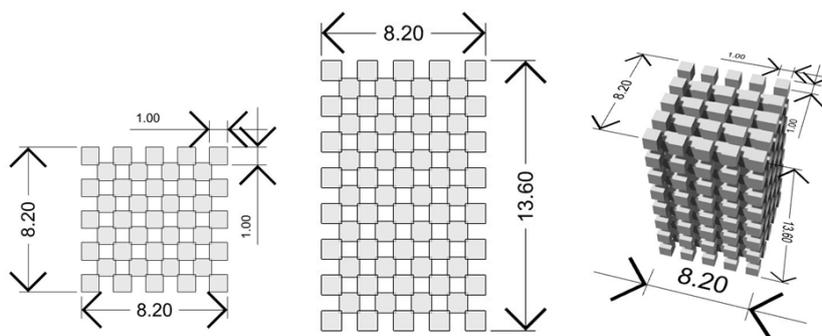


Figura 6.14 - Disegno del supporto 1

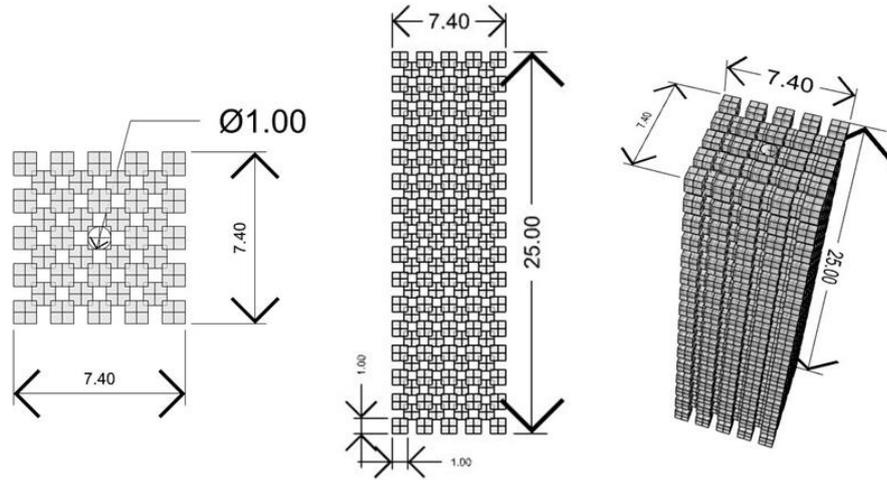


Figura 6.15 - Disegno del supporto 2

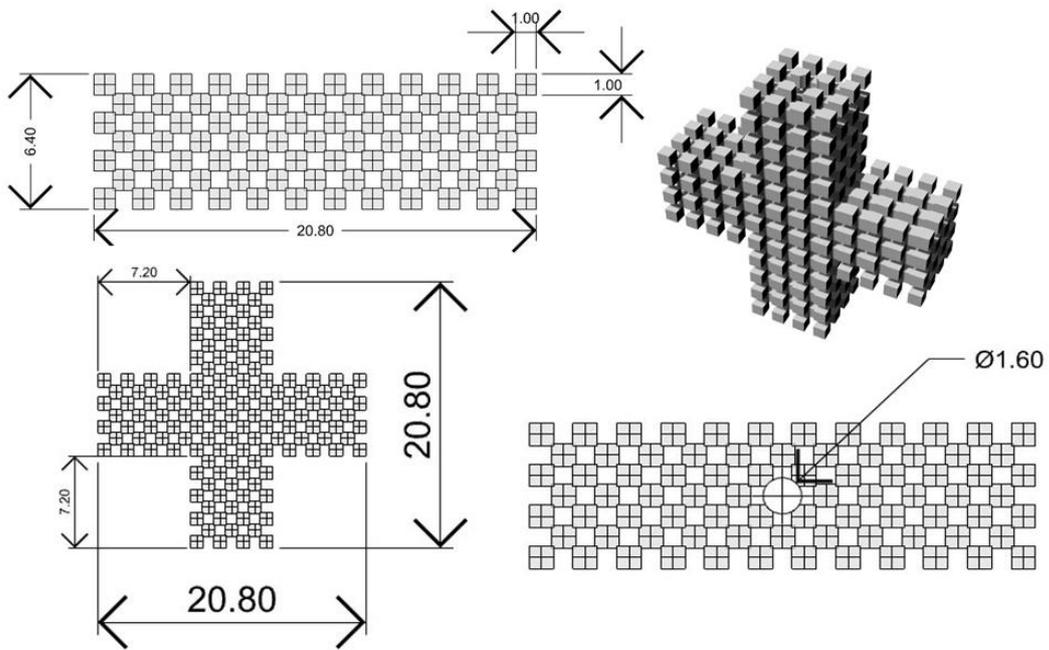


Figura 6.16 - Disegno del supporto 3

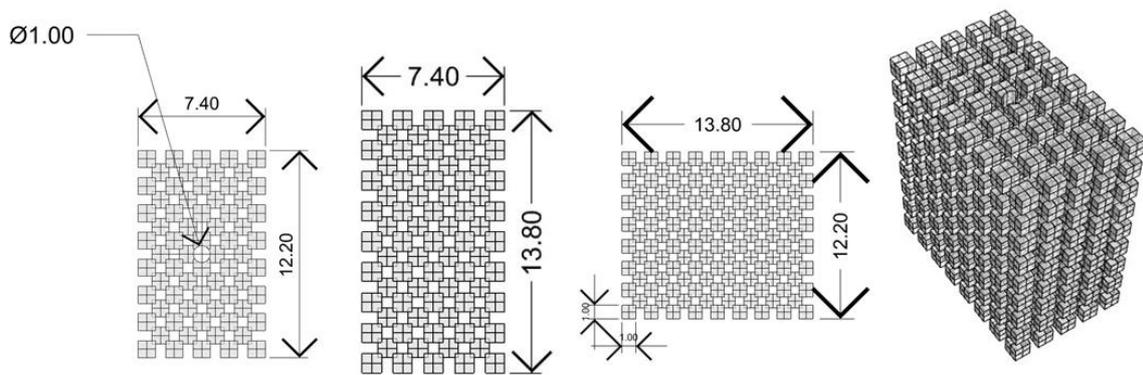


Figura 6.17 - Disegno del supporto 4

Vengono qui mostrate le geometrie dei supporti tridimensionali utilizzati per le prove di adsorbimento (Fig. 6.14, 6.15, 6.16, 6.17) di cui sono state calcolate le superfici esterne.

	Superficie esterna
Supporto 1	580,56 mm ²
Supporto 2	849,52 mm ²
Supporto 3	983,04 mm ²
Supporto 4	721,52 mm ²

Tabella 6.8 – Valori di superficie esterna dei supporti 3D

Questi dati sono utili per valutare la superficie di dispersione del materiale metallorganico sui supporti e giustificare le cinetiche di adsorbimento.

6.3 Dispersione di MOF-808 su supporti 3D

I supporti sopra riportati sono stati ricoperti con il materiale metallorganico sintetizzato ognuno seguendo due metodologie differenti, chiamate “ink” e “stick and cure”.

6.3.1 Metodo ink

Questo metodo viene applicato per il rivestimento di supporti in resina con materiale metallorganico. Dopo l’inserimento di un cuore magnetico all’interno del supporto stampato, esso viene sottoposto a 8 ore di trattamento ai raggi UV per solidificare completamente la struttura. Per preparare la soluzione di rivestimento, 150 mg di MOF-808 vengono dispersi in 5 mL di acetone e sonicati per 30 minuti a 25°C. Trascorsa mezz’ora viene aggiunto alla dispersione ottenuta 1g di una soluzione di DMF contenente il 7,5% in peso di PVDF con una pipetta di vetro e viene sottoposto a sonicazione il tutto nuovamente per 30 minuti.

Il PVDF (polivinilidenfluoruro, Fig. 6.18) è un omopolimero termoplastico parzialmente fluorurato caratterizzato da elevata stabilità e resistenza chimica.

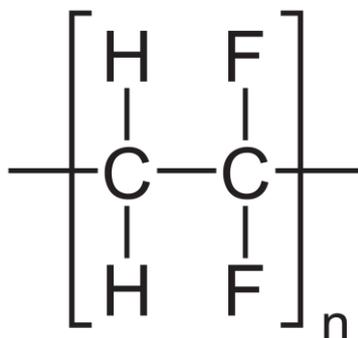


Figura 6.18 - Formula di struttura del PVDF [66]

100 mL di questa soluzione sono stati preparati precedentemente ponendo 7,5 g di PVDF in grani all’interno di un becher contenente 100 g di DMF. La miscela è stata posta in agitazione

su una piastra riscaldata fino al completo scioglimento del polimero. A questo punto la soluzione è stata raffreddata a temperatura ambiente.

Completato il trattamento agli ultrasuoni, è stato utilizzato un flusso di azoto per evaporare l'acetone presente nella soluzione ottenuta (Fig. 6.19). Quando il livello della soluzione rimane costante, l'inchiostro è pronto per l'uso.



Figura 6.19 - Evaporazione dell'acetone dalla dispersione preparata per metodo ink

Con una pipetta di plastica viene prelevata parte della dispersione e viene depositata sul supporto tridimensionale scelto. Una volta coperta l'intera superficie, il dispositivo si introduce in un forno a 60°C per evaporare il solvente (DMF), rimanendo il solido aderito sulla sua superficie. Dopo qualche minuto, si rimuove il pezzo dal forno e si ripete la stessa procedura finché la soluzione non è terminata.



Figura 6.20 - Supporto 3D ricoperto di MOF con metodo ink

6.3.2 Metodo stick and cure

Il metodo stick and cure prevede invece la dispersione diretta del MOF-808 sul supporto tridimensionale appena stampato, quando la resina di stampa non è ancora completamente asciutta.



Figura 6.21 - Preparazione di supporto 3D con metodo stick and cure

I dispositivi tridimensionali appena stampati vengono rimossi dalla piattaforma di stampa e vengono staccati i relativi supporti, generati dalla stampante per permettere l'aderenza del pezzo alla piattaforma di stampa. Viene poi inserito un pezzo magnetico all'interno per permetterne la rotazione, infine viene pesato e lavato con propanolo per rimuovere eventuali residui di resina. A questo punto il supporto viene posizionato all'interno di un contenitore in plastica contenente 150 mg di MOF-808, che viene agitato per favorire il contatto tra il solido stampato e il materiale metallorganico. Una volta fatto aderire il MOF su tutta la superficie e completata la formazione di uno strato superficiale avendo cura di evitare la formazione di agglomerati, il pezzo ricoperto viene sottoposto ai raggi UV al fine di completarne la solidificazione e permettere l'adesione del MOF sulla superficie.

6.3.3 Pro e contro

Entrambi i metodi sono molto semplici da realizzare. La copertura dei supporti attraverso il metodo ink è più lenta perché necessita di tempo per la preparazione della dispersione. Inoltre, la precisa dispersione del materiale metallorganico sulla superficie del supporto è a cura dell'attenzione dell'operatore nel coprire l'intera superficie in maniera uniforme. Un altro aspetto da considerare è che non sempre l'inchiostro preparato aderisce perfettamente alla superficie del supporto e ciò è legato al tempo di trattamento del pezzo stampato nei raggi UV. Un altro punto a sfavore del metodo ink è l'impossibilità di calcolare con precisione la quantità di MOF dispersa sulla superficie del supporto; infatti, non è possibile assicurare che tutti i 150 mg si trovino aderiti al dispositivo. Il metodo stick and cure è invece di preparazione più rapida e la dispersione del materiale sul supporto costituito dalla resina non ancora completamente asciutta fa in modo che le particelle si incorporino direttamente alla superficie. Tuttavia, la rimozione dei supporti, a stampa appena terminata, è difficoltosa e rischia di danneggiare la superficie del materiale e anche questo passaggio è a cura dell'attenzione dell'operatore. Un punto a sfavore di entrambi i metodi è la difficile riproducibilità dei risultati: ogni singola copertura dei supporti può dare forma a strati di MOF con spessore differente in base al tempo di trattamento del supporto stampato nei raggi UV. Con il metodo ink, infatti, più la superficie è asciutta e più è favorita l'aderenza della tinta sulla superficie del supporto.

Sono stati quindi stampati diversi supporti con le 4 geometrie mostrate in precedenza (*Fig. 6.14, 6.15, 6.16, 6.17*) e ognuno è stato coperto con MOF-808 tramite i metodi ink e stick and

cure per osservare la variazione della capacità di adsorbimento del materiale in base alla forma del supporto e al metodo di copertura.

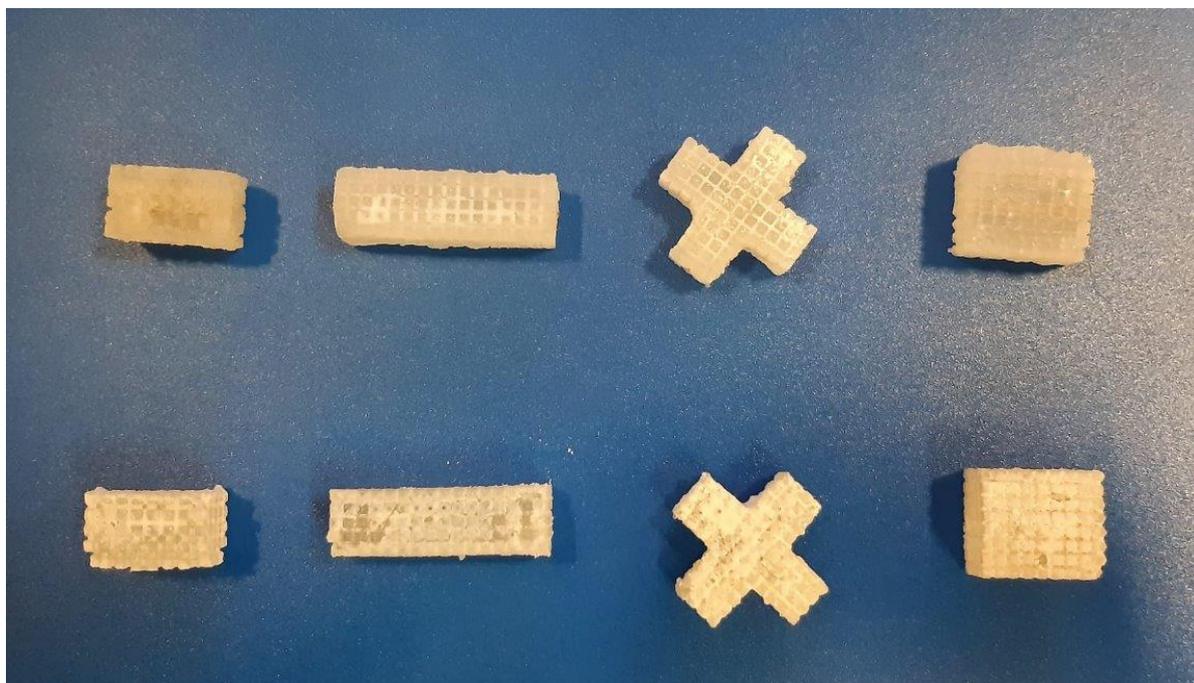


Figura 6.22 - Supporti 3D ricoperti di MOF con metodo ink (sotto) e stick and cure (sopra)

6.4 Caratterizzazione dei supporti 3D

Per assicurarsi che la dispersione del MOF-808 sulla superficie dei supporti sia avvenuta correttamente, sono state effettuate alcune caratterizzazioni attraverso le spettroscopie SEM e EDX.

6.4.1 Analisi EDX

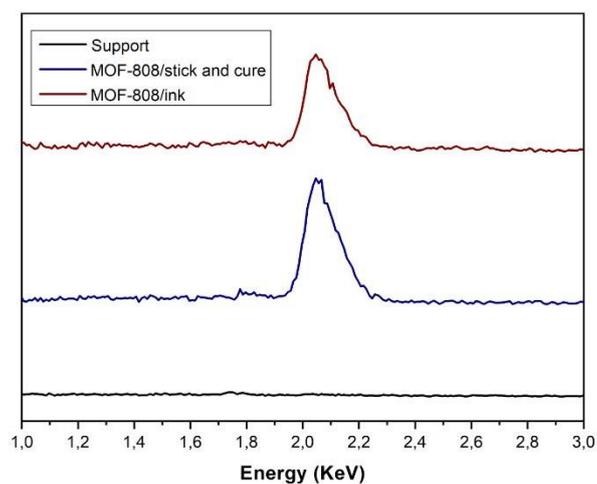


Figura 6.23 - Spettri EDX dei supporti 3D

Dagli spettri EDX dei supporti tridimensionali coperti con il MOF attraverso i due metodi (*Fig.6.23*) è possibile notare una banda che corrisponde allo zirconio e dimostra quindi la deposizione del MOF sulla superficie del supporto con entrambi i metodi. Nel caso del supporto senza MOF, infatti, questa banda è assente (curva nera).

Questa distribuzione si può notare anche dalle mappe elementari dello zirconio.

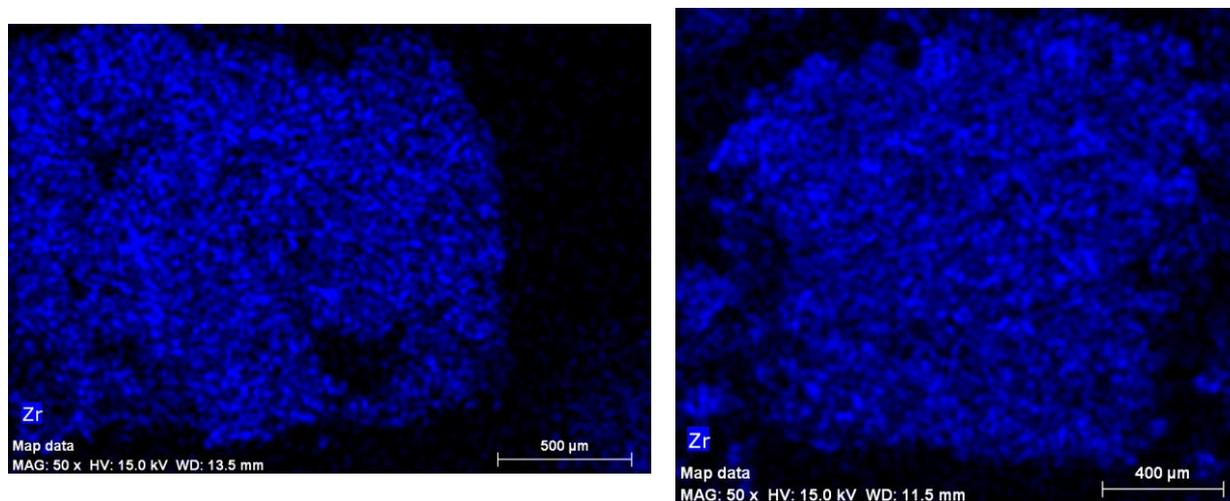


Figura 6.24 - Mappa elementare dello zirconio di un supporto 3D coperto di MOF con metodo stick and cure (a destra) e ink (a sinistra)

Osservando *Fig.6.24*, infatti, si può notare una distribuzione uniforme che indica la presenza di materiale metallorganico sull'intera superficie del supporto.

6.4.2 Analisi SEM

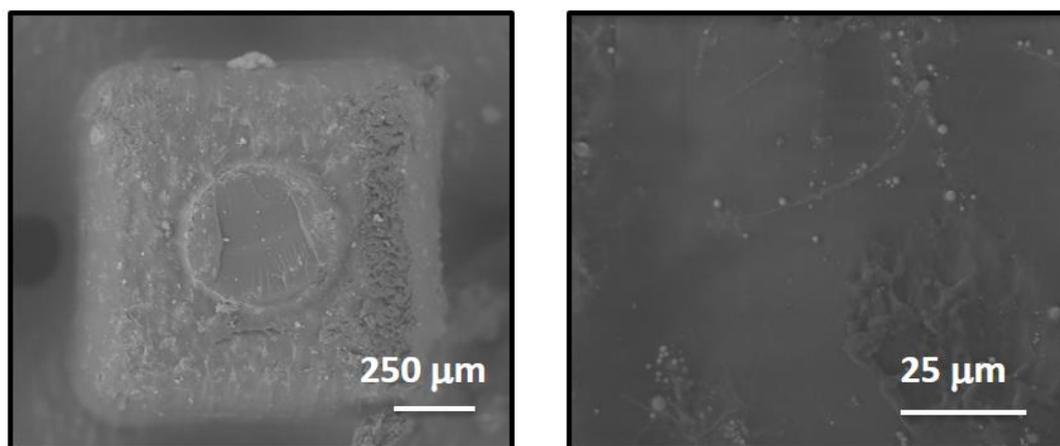


Figura 6.25 - Immagine al SEM di un supporto 3D in resina

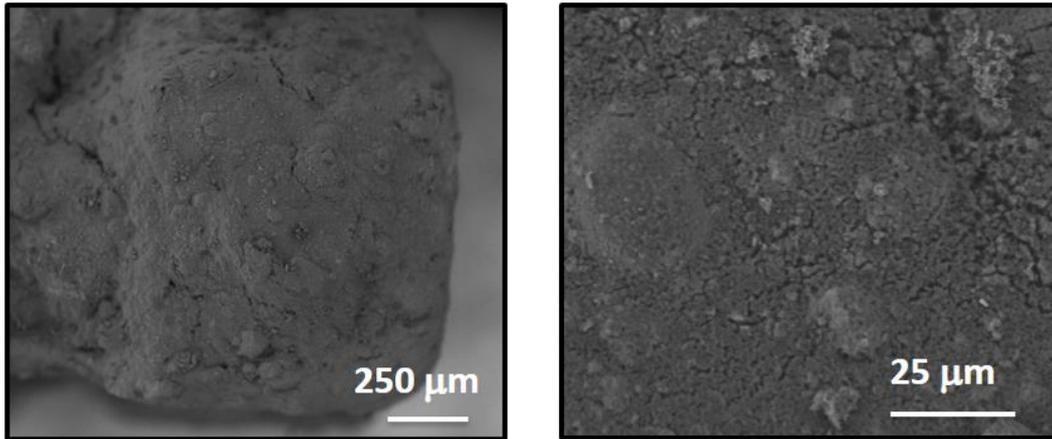


Figura 6.26 - Immagine al SEM di un supporto 3D ricoperto di MOF con metodo ink

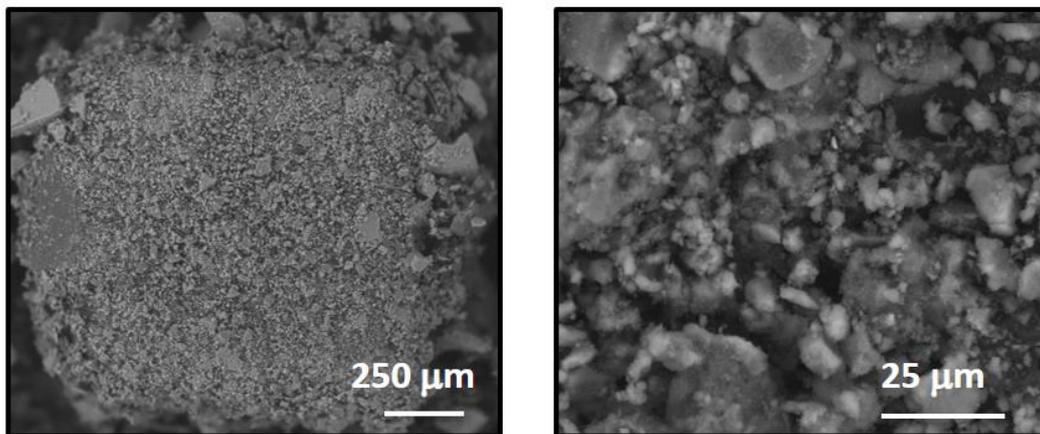


Figura 6.27 - Immagine al SEM di un supporto 3D coperto di MOF con metodo stick and cure

Dalle immagini al microscopio elettronico (Fig. 6.25, 6.26, 6.27) dei supporti ricoperti con le due metodologie, è possibile notare come con il primo metodo il materiale metallorganico tenda a distribuirsi uniformemente sulla superficie, mentre nel secondo caso tenda a formare agglomerati. Questa differente distribuzione può influenzare le proprietà adsorbenti del materiale.

7. Prove di adsorbimento

Il MOF-808, dopo essere stato caratterizzato e disperso su supporti tridimensionali secondo le metodologie precedentemente descritte, è stato impiegato per lo studio delle sue proprietà nella rimozione del cloramfenicolo e del diclofenac da soluzioni acquose. In questo capitolo vengono esposti i risultati ottenuti.

7.1 Adsorbimento del cloramfenicolo con MOF-808

Il cloramfenicolo, nome IUPAC 2,2-dicloro-*N*-((1*R*,2*R*)-1,3-diidrossi-1-(4-nitrofenil)propan-2-il)acetammide (Fig. 7.1), appartiene alla classe dei prodotti farmaceutici ed è un antibiotico utilizzato per il trattamento delle infezioni. A causa del suo utilizzo diffuso, esso si può trovare nelle acque reflue causando gravi conseguenze sull'ambiente e sulla salute umana. L'adsorbimento è considerato un metodo valido per la rimozione di questo contaminante, in particolare il MOF-808 è stato selezionato per la sua area superficiale elevata, la dimensione dei pori adeguata a questo scopo e per la possibilità di creare interazioni specifiche con questa molecola.

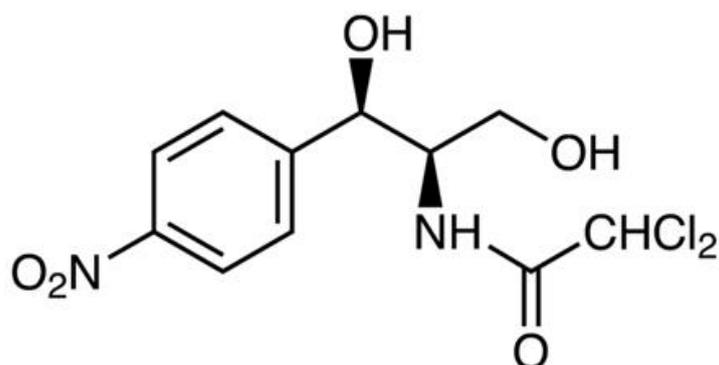


Figura 7.1 - Formula di struttura del cloramfenicolo [67]

La elevata capacità di adsorbimento del cloramfenicolo utilizzando il MOF-808 in polvere è già nota da studi precedenti, i quali riportano una percentuale di rimozione del cloramfenicolo alla concentrazione di 50 ppm del 99% da una soluzione acquosa dopo soli 60 minuti utilizzando 0,25 g/L di MOF. [68]

Le prove di adsorbimento sono state quindi riprodotte per la rimozione della stessa concentrazione di cloramfenicolo da una soluzione acquosa utilizzando il MOF-808 immobilizzato su supporti 3D.

Una prova preliminare è stata effettuata confrontando le capacità di adsorbimento del MOF presente sullo stesso supporto posto in agitazione prima in una beuta e poi in un becher.

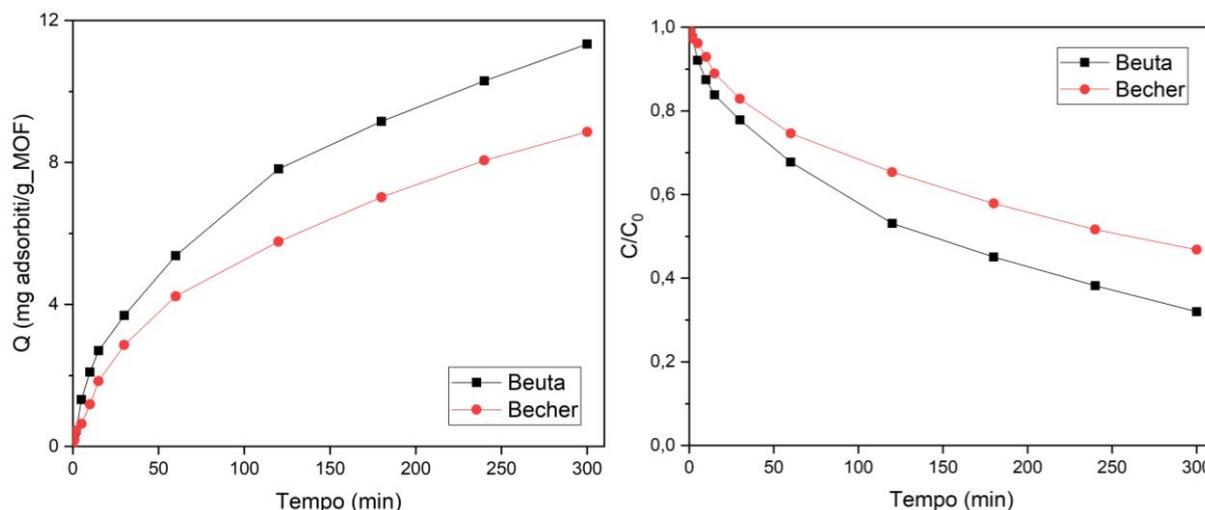


Figura 5.2 – Confronto tra velocità di adsorbimento del cloramfenicolo con MOF-808 su supporti 3D in beuta e becher

È stata effettuata una prova di cinetica dalla durata di 300 minuti e i risultati ottenuti (Fig. 7.2) mostrano una maggiore capacità di adsorbimento relativa al supporto in agitazione all'interno della beuta, che dimostra favorire maggiormente il trasporto di materia; per questo motivo è stato scelto questo recipiente per le prove successive.

Esse sono state quindi condotte all'interno di una beuta contenente 50 mL di soluzione.

Sono state eseguite prove di cinetica di adsorbimento del cloramfenicolo su ognuno dei supporti realizzati (Fig. 7.3). In particolare, è stata valutata l'assorbanza della soluzione contenente 50 ppm di cloramfenicolo dopo 1, 2, 5, 10, 15, 39, 60, 120, 180, 240 e 300 min in agitazione il MOF mediante spettroscopia UV-Vis alla lunghezza d'onda di 276 nm, valore al quale questa sostanza presenta un picco di assorbimento. Da questi valori è stata calcolata la concentrazione di cloramfenicolo rimanente nella soluzione, quindi i milligrammi di contaminante adsorbiti, utili per ottenere la capacità di adsorbimento del materiale in termini di mg di cloramfenicolo adsorbito per grammo di MOF.

Per identificare in modo semplice i diversi supporti, sono stati riportati in base al numero associato in precedenza (vedi capitolo 6).



Figura 7.3 - Supporti 3D ricoperti con MOF in ordine di prova (rispettivamente supporto 1, 2, 3 e 4)

7.1.1 Adsorbimento cloramfenicolico con supporti metodo stick and cure

Supporto	Quantità di MOF (mg)	Peso di supporto + MOF (g)	%peso di MOF sul supporto
1	49	0,85	5,76
2	41	1,55	2,65
3	53	1,143	4,64
4	27	1,365	1,98

Tabella 7.1 - Pesi dei supporti 3D e quantità di MOF dispersa con metodo stick and cure

Ogni supporto **stick and cure** è stato ricoperto con il MOF-808 a partire dalla stessa quantità di polvere iniziale (150 mg). In base alla consistenza della resina di stampa e alla geometria dei supporti, la polvere ha dimostrato una aderenza differente sulla superficie. Per questo motivo ogni supporto contiene un quantitativo di polvere differente. In particolare, essa è prossima ai 50 mg per tutti i supporti tranne per l'ultimo (numero 4) per cui questa quantità è inferiore e pari a 27 mg. La sua resina, infatti, al momento del trattamento era più solida a causa del maggior lasso di tempo trascorso tra la fine della stampa e l'inizio del processo di copertura. Sul supporto numero 3, la quantità dispersa è maggiore poiché presenta la superficie esterna più ampia e il maggior numero di facce, richiedendo quindi una quantità superiore di materiale per una copertura completa.

I calcoli relativi all'adsorbimento sono stati effettuati in base alla quantità di polvere effettivamente dispersa sul supporto. Per il metodo stick and cure, essa è stata calcolata con precisione tramite la differenza tra la quantità iniziale e la quantità rimasta nel contenitore dopo la fine dell'operazione.

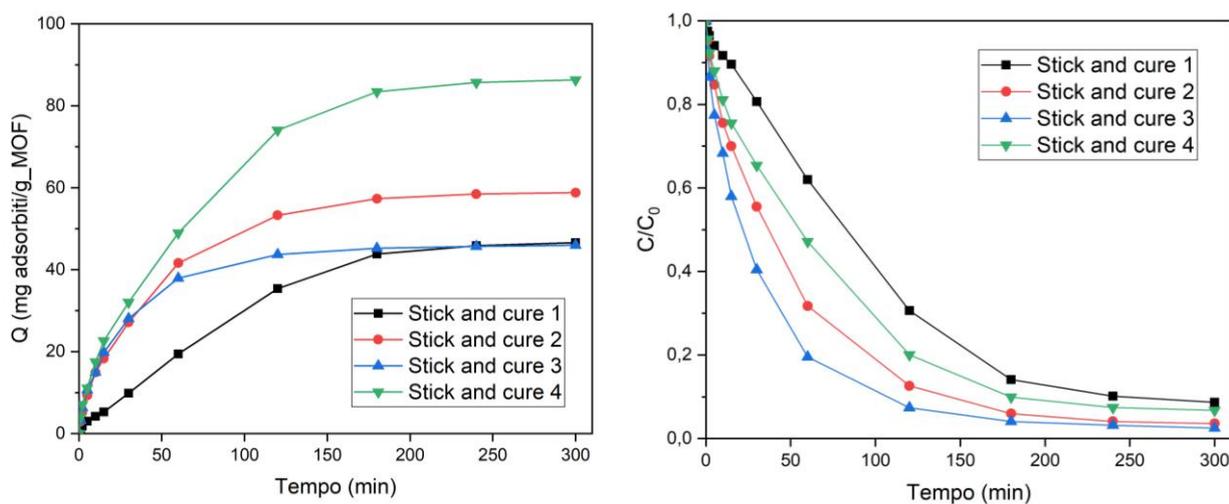


Figura 7.4 - Cinetica di adsorbimento del cloramfenicolico con MOF-808 su supporti stick and cure

Osservando la capacità di adsorbimento del MOF-808 sui supporti 3D in termini di mg di cloramfenicolico adsorbiti per grammo di materiale (Fig.7.4), essa è risultata più elevata con il

supporto numero 4 perché, per i motivi sopra citati, presenta la minore quantità di materiale metallorganico disperso sulla superficie.

Per poter valutare quale dei quattro supporti dimostra maggiore efficienza nella rimozione del cloramfenicolo è necessario calcolare la concentrazione finale di inquinante rimasta in soluzione rispetto a quella iniziale. Ciò viene effettuato tramite il rapporto tra le rispettive assorbanze. Dall'andamento della concentrazione nel tempo è possibile notare che il supporto che opera un migliore abbattimento dell'inquinante è il numero 3, a forma di croce. Questo risultato può essere associato sia alla superficie esposta superiore rispetto agli altri supporti, sia alla maggiore quantità di MOF dispersa in superficie e sia alla migliore rotazione di questo supporto all'interno della beuta posizionata sulla piastra magnetica, favorendo il continuo contatto di tutta la superficie del dispositivo con la soluzione. Anche utilizzando gli altri dispositivi, la concentrazione finale di cloramfenicolo rimasta è circa un decimo di quella iniziale.

Tutte le prove sono state interrotte dopo 300 minuti, tempo al quale le misure sono risultate essere stabili. Il MOF presente sul supporto raggiunge la saturazione in circa 250 minuti.

Supporto	% adsorbimento dopo 300 minuti
1	91,32
2	96,41
3	97,49
4	93,23

Figura 7.2 - Adsorbimento percentuale del cloramfenicolo dopo 300 min con ciascun supporto stick and cure

Questo metodo di copertura dei supporti dimostra risultati molto rilevanti: in ognuno dei casi esaminati la percentuale di rimozione del cloramfenicolo alla fine della prova è risultata essere maggiore del 90%. Questa tecnica di rivestimento dei supporti tridimensionali appare quindi una promettente metodologia per la rimozione di questo inquinante.

7.1.2 Cicli di riciclabilità con metodo stick and cure supporto 3

Trattandosi del supporto con maggiore efficienza di rimozione del cloramfenicolo, il numero 3 è stato utilizzato per verificare la riproducibilità dei risultati ottenuti. Dopo ogni prova di cinetica di adsorbimento, il supporto è stato lavato con acqua favorendo il desorbimento dell'inquinante e poi lasciato ad asciugare per una notte. A questo punto è stata ripetuta la prova successiva nelle medesime condizioni.

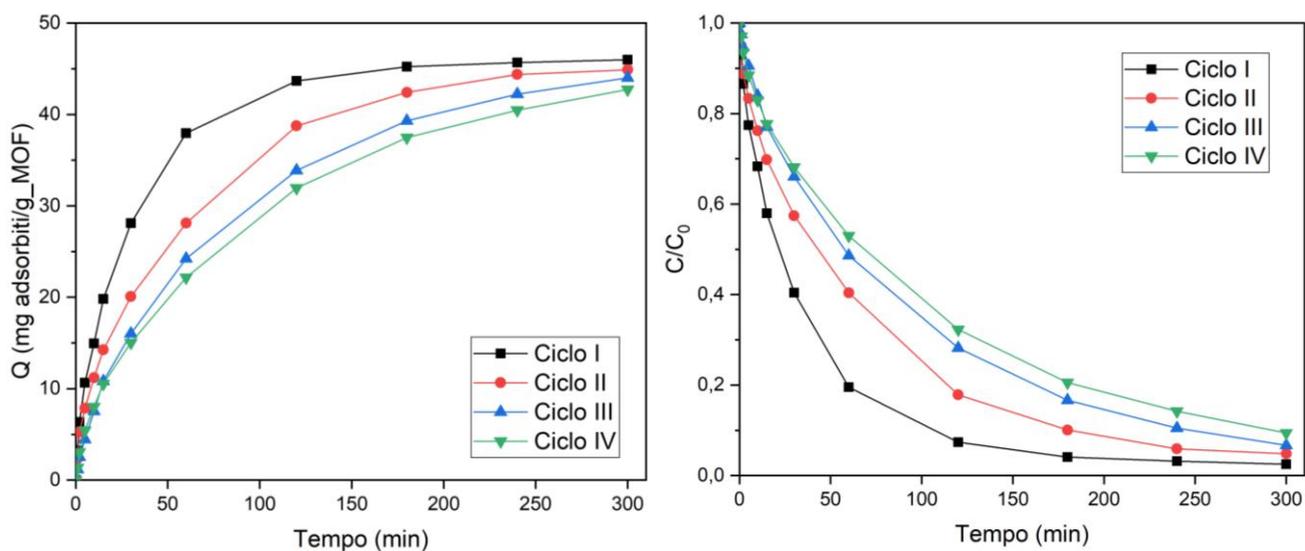


Figura 7.5 - Cinetica di adsorbimento del cloramfenicolo con MOF-808 su supporto 3 stick and cure dopo 1, 2, 3 e 4 cicli di adsorbimento-desorbimento

Si può notare che la velocità di adsorbimento e le capacità di adsorbimento all'equilibrio si mantengono molto elevate anche dopo alcuni cicli di adsorbimento e desorbimento.

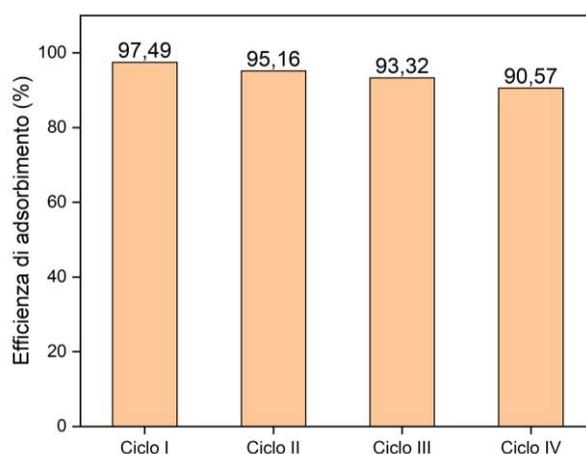


Figura 7.6 - Efficienza di adsorbimento (%) del cloramfenicolo con MOF-808 su supporto 3 stick and cure dopo 1, 2, 3 e 4 cicli di adsorbimento-desorbimento

Sono stati infatti effettuati 4 cicli di adsorbimento e desorbimento con lo stesso supporto e ripetute le prove dopo ognuno di essi nelle identiche condizioni. Questa prova mostra come l'efficienza di adsorbimento si sia mantenuta pressoché identica, diminuendo di solo 2% ad ogni ciclo (Fig.7.6). Questo indica la possibilità di riutilizzo dei supporti ed è un punto di forza sia dal punto di vista della sostenibilità per la possibilità di riutilizzo dei materiali senza la produzione di scarti e sia per la garanzia che il materiale sia correttamente aderito alla superficie. È una seconda dimostrazione del fatto che questa metodologia è molto promettente.

7.1.3 Adsorbimento cloramfenicolico con supporti metodo ink

Supporto	Quantità di MOF (mg)	Peso di supporto + MOF (g)	%peso di MOF sul supporto
1	150	0,98	15,31
2	150	1.569	9,56
3	150	1,057	14,19
4	150	1,443	10,40

Figura 7.3 - Pesi dei supporti 3D e quantità di MOF dispersa con metodo ink

Anche con il metodo **ink** la quantità iniziale di materiale metallorganico è pari a 150 mg. Poiché la dispersione preparata è stata interamente depositata sul supporto stampato, si assume che essa sia totalmente aderita alla superficie. Questa assunzione è però non verificabile attraverso il peso dei supporti come per il caso precedente, perché durante la dispersione in forno si ha non solo l'evaporazione del solvente ma anche l'asciugatura della resina che compone il pezzo tridimensionale stesso; quindi, l'aumento di peso del supporto dovuto all'aggiunta del materiale è bilanciato dalla diminuzione legata all'evaporazione.

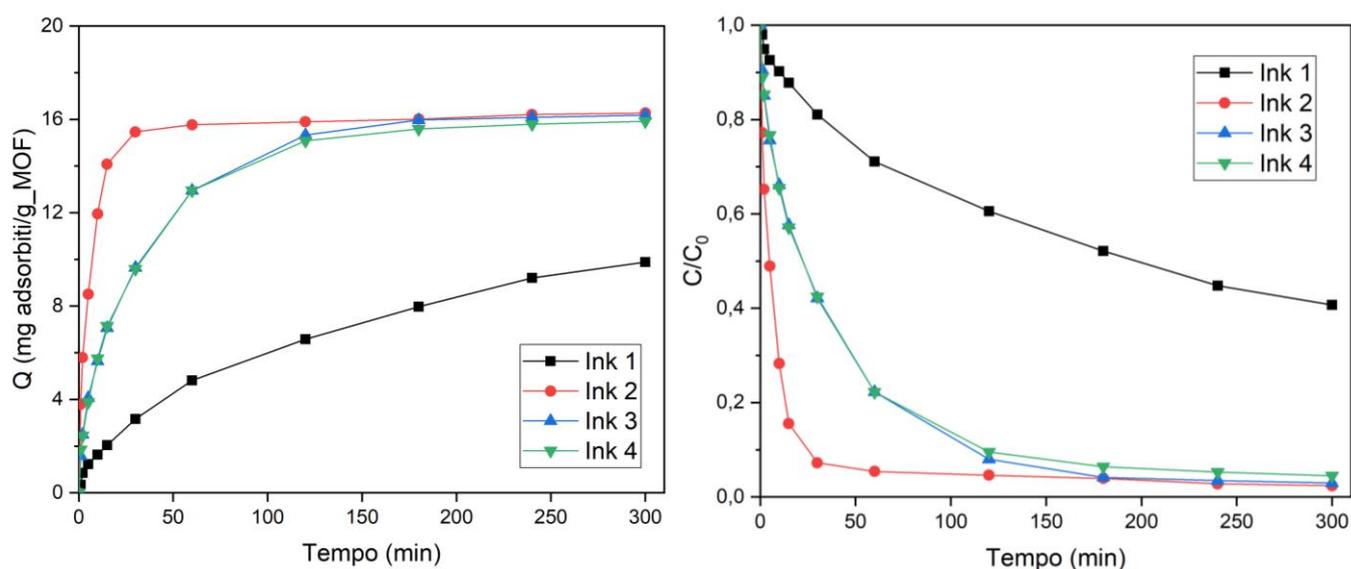


Figura 7.7 - Cinetica di adsorbimento del cloramfenicolico con MOF-808 su supporti ink

In questo caso il supporto numero 2, che corrisponde alla forma di parallelepipedo con il lato più lungo pari a 1,5 cm, è quello che presenta sia la maggiore capacità di adsorbimento e sia la cinetica più rapida. Ciò non si è verificato per il supporto 3 come nel caso precedente a causa della presenza di angoli nella struttura i quali, con questo metodo, dimostrano essere punti particolarmente difficili da coprire.

Supporto	% adsorbimento dopo 300 minuti
1	59,29
2	97,63
3	97,07
4	95,50

Figura 7.4 - Adsorbimento percentuale del cloramfenicolo dopo 300 min con ciascun supporto ink

Anche in questa condizione per la maggior parte dei casi la percentuale di rimozione del cloramfenicolo è quasi totale. I supporti numero 2 e 3 si dimostrano ancora una volta quelli maggiormente performanti. La loro maggiore superficie esposta si nota essere un aspetto fondamentale per valutare le proprietà di adsorbimento. Il supporto 1, più piccolo degli altri, presenta invece percentuali di rimozione più basse per la formazione di uno strato spesso di MOF sulla superficie: 150 mg sono apparsi essere una quantità troppo elevata per la copertura completa del dispositivo e ciò potrebbe aver causato l'occlusione dei pori di parte del materiale, non permettendo l'entrata delle molecole di cloramfenicolo al loro interno.

7.1.4 Cicli di riciclabilità con metodo ink supporto 2

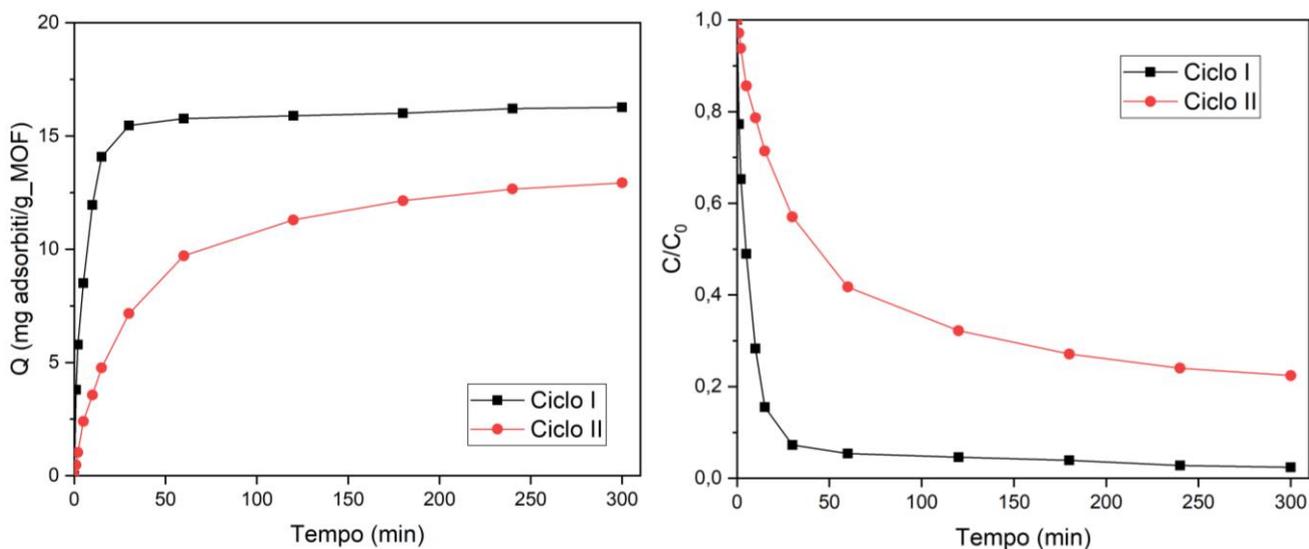


Figura 7.8 - Cinetica di adsorbimento del cloramfenicolo con MOF-808 su supporto 2 ink dopo 1e 2 cicli di adsorbimento-desorbimento

Effettuando un ciclo di desorbimento e riproducendo gli esperimenti, si può immediatamente notare il lato negativo di questa tecnica: la non riproducibilità dell'esperimento, aspetto che penalizza significativamente la scelta di operare con questi supporti. Al secondo ciclo, infatti la capacità di adsorbimento è diminuita del 20% (Fig. 7.8). Questo comportamento è stato associato alla non perfetta aderenza del MOF alla superficie del supporto. Si è notato, infatti, che durante gli esperimenti parte del materiale è stata rilasciata nel liquido. Ciò ha quindi diminuito la quantità di materiale effettivamente dispersa.

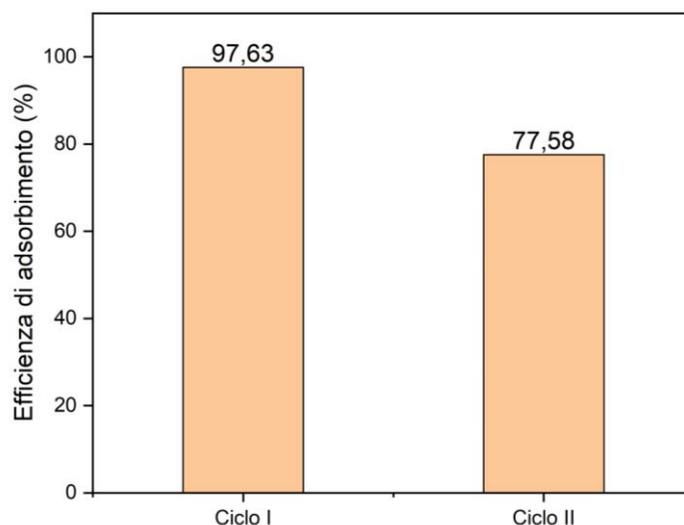


Figura 7.9 - Efficienza di adsorbimento (%) del cloramfenicolo con MOF-808 su supporto 2 ink dopo 1 e 2 cicli di adsorbimento-desorbimento

7.1.5 Confronto tra i due metodi

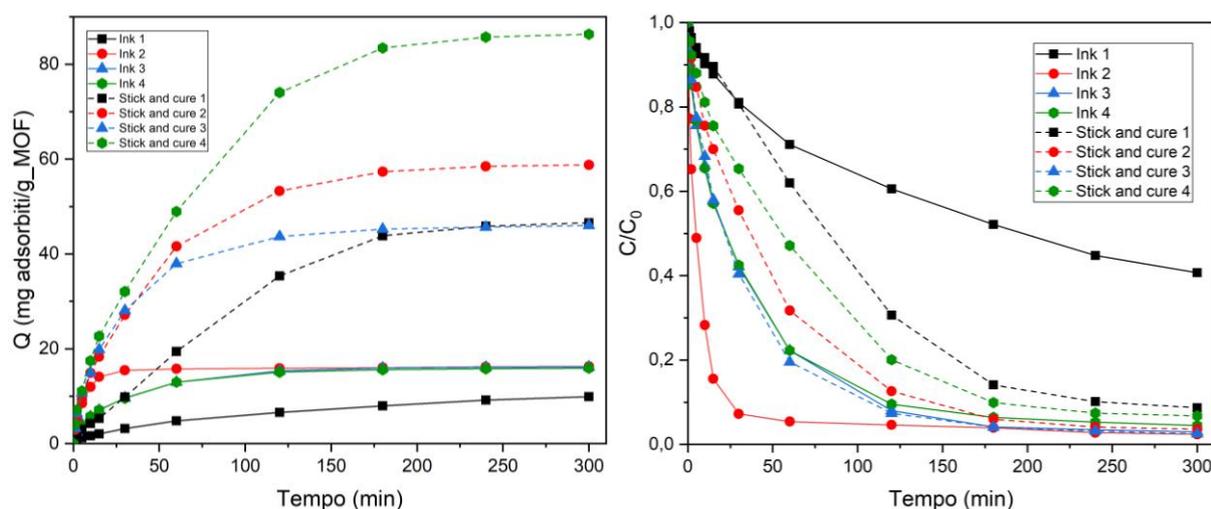


Figura 7.10 - Confronto tra le cinetiche dei due metodi

Confrontando quindi i due metodi, se l'obiettivo è quello di massimizzare l'efficienza e utilizzare la minore quantità di materiale metallorganico possibile, il metodo stick and cure è senza dubbio il più adeguato. Un altro suo aspetto positivo è la possibilità di calcolare con esattezza la quantità dispersa di MOF sulla superficie, che è un aspetto molto importante per le valutazioni finali. Il fatto che i supporti ink non siano riutilizzabili è un aspetto decisamente a loro sfavore. Nonostante anche con il metodo più performante la velocità di rimozione del contaminante sia notevolmente inferiore rispetto a quella in polvere, il fatto che il MOF sia disperso sulla superficie di un supporto solido diminuisce le perdite del materiale e ne facilita di gran lunga la riutilizzabilità e la separazione dalla soluzione, dimostrandosi promettente anche per future applicazioni su larga scala. Questa diminuzione di efficienza è legata al fatto che non tutta la superficie esterna delle singole particelle di MOF è esposta alla soluzione,

poiché esse presentano una parte aderente al supporto che non contribuisce all'adsorbimento. Una futura valutazione utile sarebbe quella di calcolare lo spessore di strato di MOF depositato sulla superficie e monitorare qual è il valore ottimale per favorire l'adsorbimento.

7.2 Prove di adsorbimento del diclofenac con MOF-808

Il diclofenac (acido 2-(2-[2,6-diclorofenilammino] fenil) etanoico) è un farmaco antinfiammatorio non steroideo molto utilizzato. Nonostante la sua efficacia come farmaco, la sua rimozione dalle acque è di fondamentale importanza a causa della sua tossicità acuta, con effetti dannosi su batteri, alghe, animale e anche sulla salute umana.

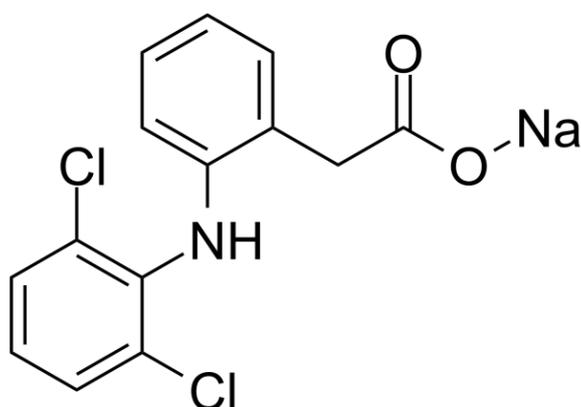


Figura 7.11 - Formula di struttura del diclofenac [69]

Gli adsorbenti comuni (carboni attivi, zeoliti) risultano inefficaci nella rimozione di questa molecola dalle acque, mostrando una bassa capacità di adsorbimento e una cinetica lenta. Per questo motivo è stato scelto il MOF-808, materiale metallorganico con elevata superficie specifica, per studiare l'adsorbimento di questa sostanza. È importante anche la sua stabilità in ambiente acquoso, grazie alla presenza di zirconio, la cui valenza elevata crea una struttura stabile con legami forti. [70]

Le prove di adsorbimento di questo contaminante sono state condotte sia con il MOF in polvere sia disperso su supporti polimerici stampati in 3D.

7.2.1 Capacità di adsorbimento del diclofenac

Per la valutazione della capacità massima di adsorbimento del diclofenac con MOF-808, è stata costruita la rispettiva isoterma di adsorbimento. Per fare ciò, sono state preparate soluzioni con concentrazioni crescenti di diclofenac da 25 a 1400 ppm. 10 mg di MOF-808 sono stati aggiunti a 10 mL di ognuna delle soluzioni preparate e sono stati posti in agitazione per 24 ore. Al termine, il solido è stato separato dalla soluzione mediante centrifugazione ed è stata determinata la quantità di diclofenac rimasta nella fase acquosa mediante spettroscopia UV-Vis attraverso la misura dell'assorbanza alla lunghezza d'onda di 276 nm, valore al quale il diclofenac presenta un picco di assorbimento.

La Figura 7.12 mostra i risultati ottenuti dei quali è stato effettuato il fitting attraverso l'equazione di Langmuir (Eq.2.4).

Si ricorda che da questo modello è possibile calcolare la capacità massima di adsorbimento conoscendone il valore all'equilibrio delle soluzioni alle diverse concentrazioni.

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (7.1)$$

dove C_e è la concentrazione di diclofenac all'equilibrio (mg/L), q_e è la quantità di diclofenac adsorbita per unità di massa di adsorbente (mg/g), K_L è la costante di Langmuir (L/mg) e q_{\max} è la massima capacità di adsorbimento di diclofenac (mg/g).

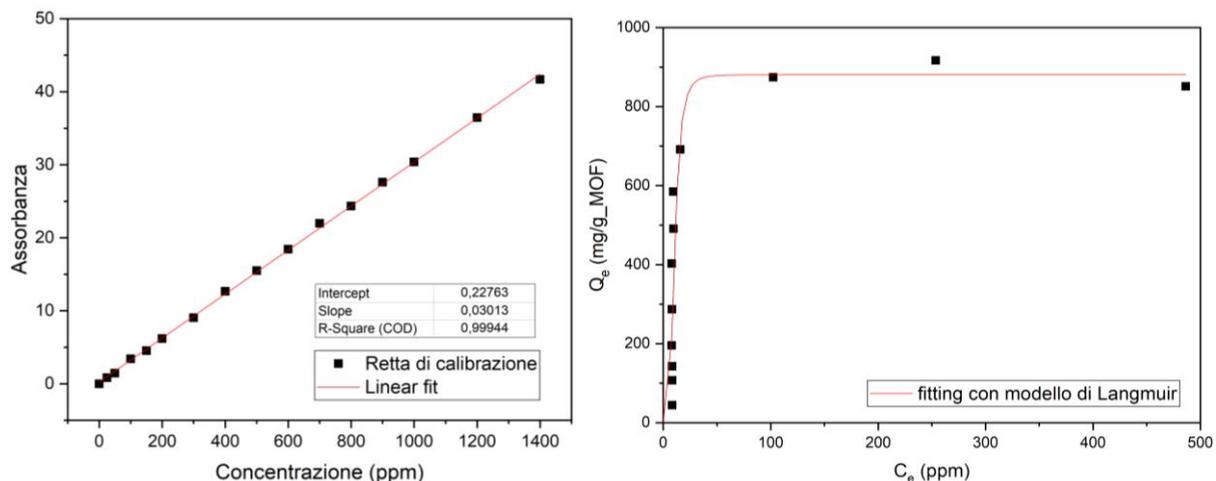


Figura 7.12 - Rappresentazione della retta di calibrazione e fitting tramite il modello di Langmuir

Come si può vedere nella figura 7.12, è stato ottenuto un buon fitting lineare, con un coefficiente R^2 di 0,99944, prossimo a 1, che indica che il processo di adsorbimento del diclofenac sul MOF-808 segue il modello di Langmuir, come ipotizzato. Dal fitting lineare, la capacità massima di adsorbimento è stata determinata pari a 881 mg di diclofenac per grammo di MOF. Questo dato è in linea con quanto riportato da Nicholas Prasetya e Kang Li. [70]

7.2.2 Cinetica di adsorbimento con MOF-808 in polvere

Per valutare la cinetica di adsorbimento del diclofenac con MOF-808, in un becher contenente 50 mL di soluzione acquosa di diclofenac alla concentrazione di 100 ppm sono stati aggiunti 50 mg di MOF-808 in polvere e mantenuti in agitazione. Dall'inizio della prova, sono stati prelevati dal becher 2 mL di soluzione dopo 2, 4, 6, 8, 10, 15, 30 e 60 minuti e, a seguito di centrifugazione per rimuovere eventuali particelle di MOF rimaste nel liquido, ne è stata misurata l'assorbanza.

Sono qui riassunti i risultati ottenuti in termini di assorbanza e concentrazione di inquinante presente. Si può notare come quest'ultima diminuisca molto rapidamente; infatti, in soli 2 minuti si ottiene una percentuale di rimozione maggiore dell'80%, che supera il 90% nei 2 minuti successivi.

Tempo (min)	Abs	C/C ₀	C (mg/L)	mg adsorbiti	Q=mg/g MOF	adsorbimento %
0	3,427	1,000	100	0	0	0
2	0,633	0,185	18,467	4,077	81,533	81,533
4	0,198	0,058	5,774	4,711	94,226	94,226
6	0,158	0,046	4,619	4,769	95,381	95,381
8	0,107	0,031	3,124	4,844	96,876	96,876
10	0,089	0,026	2,585	4,871	97,415	97,415
15	0,054	0,016	1,571	4,921	98,429	98,429
30	0,052	0,015	1,515	4,924	98,485	98,485
60	0,061	0,018	1,777	4,911	98,223	98,223

Tabella 7.5 - Cinetica di adsorbimento del diclofenac (100 ppm) con 50 mg di MOF-808 in polvere

C/C₀ indica la concentrazione di diclofenac ancora presente in soluzione rispetto ai 100 ppm iniziali. Da questi valori è stata quindi calcolata la quantità di diclofenac adsorbita e la capacità di adsorbimento del MOF.

Per valutare la cinetica di adsorbimento, è stato effettuato un fitting dei dati ottenuti in base ai modelli cinetici di pseudo-primo e pseudo-secondo ordine.

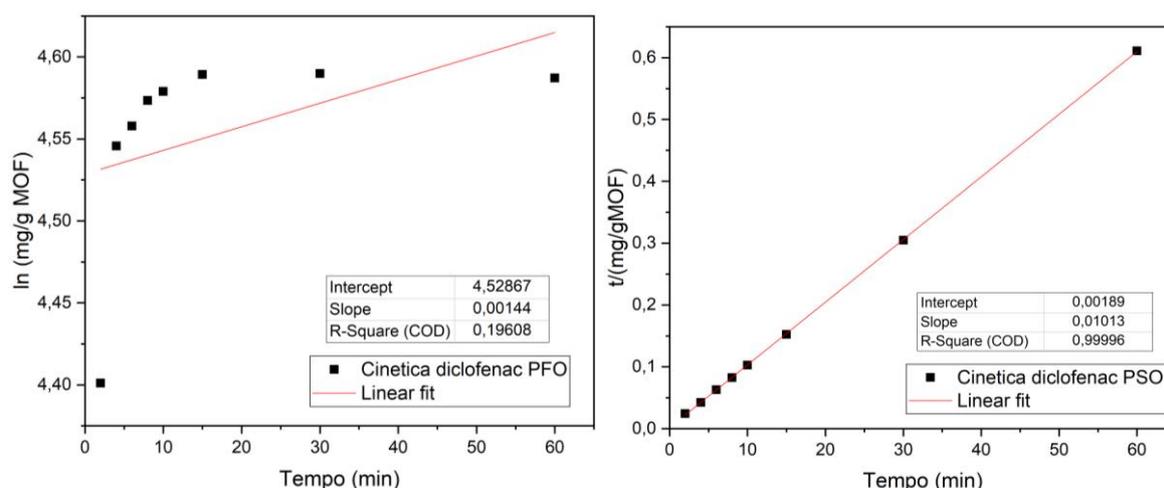


Figura 7.13 - Fitting dei dati di adsorbimento ottenuti tramite i modelli cinetici di pseudo-primo (a sinistra) e pseudo-secondo ordine (a destra)

Il grafico di t/q_t , dove q_t indica la capacità di adsorbimento nell'istante t , al variare del tempo ha dato un buon fitting lineare, con un coefficiente R^2 di 0,99996, indicando che la cinetica di adsorbimento del diclofenac sul dispositivo è conforme a una cinetica di pseudo-secondo ordine rappresentata dall'equazione 7.2:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (7.2)$$

7.2.3 Cinetica di adsorbimento con MOF-808 su supporti 3D

Lo stesso procedimento è stato ripetuto con i supporti tridimensionali a forma di croce (numero 3) coperti tramite il metodo ink, assumendo che la quantità di MOF depositata sul supporto sia pari a 150 mg. Questa prova è stata condotta in un becher con 25 mL di soluzione di diclofenac 25 ppm. È stata ripetuta per due volte con due supporti diversi ma aventi la stessa forma. I risultati delle prove si sono mantenuti pressoché identici, ciò indica una perfetta riproducibilità delle condizioni operative e l'affidabilità dei risultati riportati. Qui (Tab.7.6) è indicata la media dei valori ottenuti nelle due prove.

Tempo (min)	Abs	C/C ₀	C (mg/L)	mg adsorbiti	Q=mg/ g MOF	adsorbimento %
0	0,813	1	25	0	0	0
2	0,545	0,669	16,737	1,239	8,263	33,053
4	0,303	0,372	9,312	2,353	15,688	62,750
6	0,181	0,222	5,558	2,916	19,442	77,767
8	0,161	0,198	4,946	3,008	20,054	80,217
10	0,130	0,160	3,988	3,152	21,012	84,049
15	0,118	0,146	3,639	3,204	21,361	85,446
30	0,129	0,159	3,965	3,155	21,035	84,141
60	0,161	0,198	4,943	3,008	20,057	80,227

Tabella 7.6 - Cinetica di adsorbimento del diclofenac (25 ppm) con 150 mg di MOF-808 su supporto 3

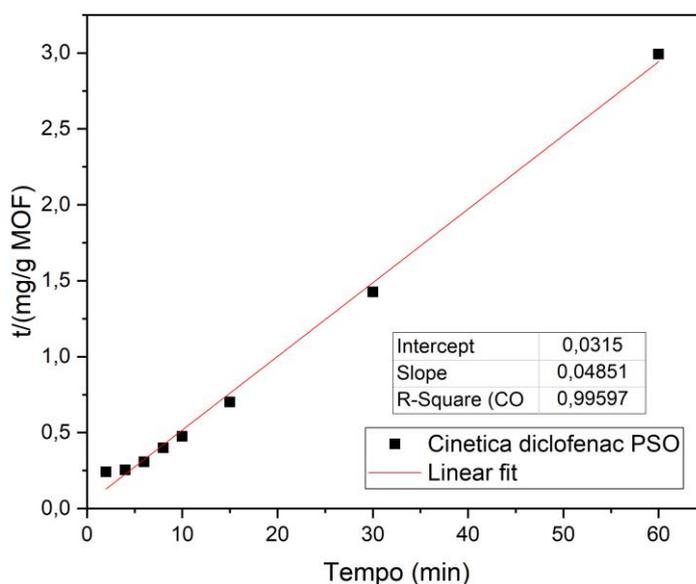


Figura 7.14 - Fitting dei dati di adsorbimento ottenuti tramite il modello cinetico di pseudo-secondo ordine

Anche con il supporto tridimensionale, la cinetica di adsorbimento del diclofenac è perfettamente descritta dal modello di pseudo secondo ordine, mostrando un valore di R^2 pari a 0,996.

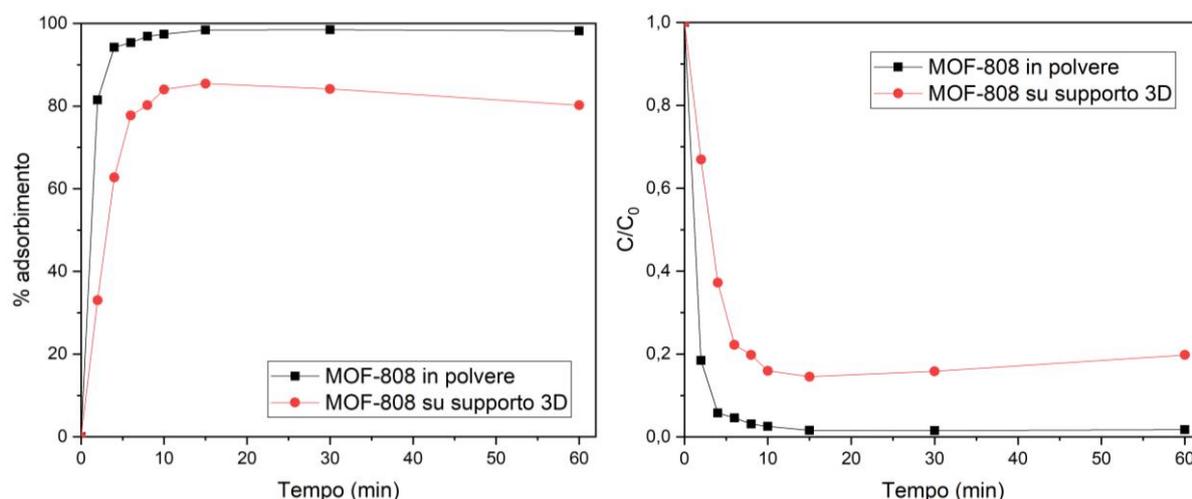


Figura 7.15 – Confronto tra le cinetiche di adsorbimento del diclofenac con MOF-808 in polvere e su supporto 3D

È possibile, inoltre, effettuare un confronto tra le percentuali di adsorbimento del diclofenac con il MOF-808 in polvere e sul supporto ed è possibile notare che in entrambi i casi la percentuale di adsorbimento rimane molto elevata (maggiore dell'80%). Nel caso del supporto 3D questo valore è inferiore perché la superficie delle singole particelle di MOF esposta al contaminante è inferiore, stando parte della superficie aderita al supporto.

7.2.4 Prove di adsorbimento su supporti 3D in acque reali

Infine, per dimostrare la capacità di adsorbimento dei dispositivi preparati in acque reali, sono state preparate soluzioni di 25 ppm di diclofenac in acque prelevate da pozzi privati a Maiorca e sono state ripetute le prove con il supporto 1 coperto di MOF tramite il metodo ink.

	% adsorbimento dopo 24 ore
Acqua di pozzo 1 con diclofenac 25 ppm	74,6
Acqua di pozzo 2 con diclofenac 25 ppm	67,5
Acqua distillata con diclofenac 25 ppm	80,0

Tabella 7.7 - Percentuali di adsorbimento del diclofenac in acque reali

Questi risultati mettono in luce che le prove condotte in acqua distillata sono riproducibili anche in sistemi reali. Sebbene in questo caso la capacità di adsorbimento sia leggermente inferiore, probabilmente dovuto alla presenza di composti nelle acque reali che influenzano l'adsorbimento, è comunque elevata, dimostrando la potenzialità e l'efficienza dei dispositivi preparati per la rimozione di diclofenac anche in campioni reali.

8. MOF Ce-UiO-66-NH₂ per l'ossidazione del p-xilene

Un ulteriore obiettivo di questa tesi è la sintesi del MOF Ce-UiO-66-NH₂. Questo materiale metallorganico presenta nodi di cerio coordinati con acido 2-amminotereftalico. Il materiale sintetizzato, dopo caratterizzazione, è stato utilizzato nell'ambito della fotocatalisi per l'ossidazione del p-xilene, favorendo la formazione dell'acido tereftalico.

8.1 Ossidazione del p-xilene tramite fotocatalisi

L'ossidazione fotocatalitica di molecole organiche, accompagnata dal rilascio di idrogeno, è un metodo efficace ed ecosostenibile per ottenere allo stesso tempo energia e prodotti di ossidazione utili.

L'ossidazione fotocatalitica è un metodo promettente e sostenibile per ottenere idrogeno, che è una fonte di energia pulita. Esso deriva da una reazione di ossido-riduzione che prevede la riduzione dei protoni per produrre idrogeno e l'ossidazione dell'acqua per generare ossigeno. Tuttavia, gli elettroni e le lacune generate dalla luce tendono a ricombinarsi, riducendo così l'efficienza della reazione e rendendo la produzione di ossigeno difficoltosa. Per questo vengono aggiunti agenti sacrificali nel sistema che, da una parte evitano la ricombinazione degli elettroni e delle lacune, facendo in modo che un maggior numero di elettroni sia disponibile per la produzione di idrogeno, ma dall'altra impediscono la produzione di ossigeno e contribuiscono all'inquinamento. Una soluzione a minore impatto ambientale è la sostituzione di questi agenti con molecole organiche che vengono ossidate nella reazione.

Il p-xilene, in particolare, è un composto organico che viene utilizzato sia come solvente e sia come materia prima in svariati settori (farmaceutico, produzione di profumi e inchiostri). L'ossidazione del p-xilene permette la formazione di diversi prodotti di reazione, tra cui il p-metilbenzil alcol, il p-metilbenzaldeide, l'acido p-toluico e la carbossibenaldeide (vedi Fig. 8.1). [71] Il prodotto più importante è però l'acido tereftalico, il cui consumo globale è di oltre 80 tonnellate all'anno. Esso, infatti, è una materia prima fondamentale per la produzione del PET, resina termoplastica utilizzata principalmente per gli imballaggi. [72]

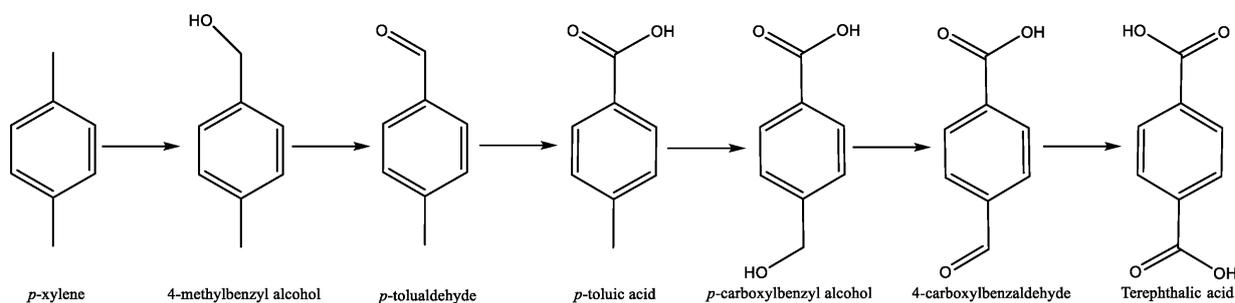


Figura 6.1 - Prodotti di ossidazione del p-xilene [73]

Normalmente l'ossidazione del p-xilene prevede l'uso di catalizzatori come il bromuro di solido o sali di cobalto. Un obiettivo della ricerca attuale è quello di trovare nuove strategie di ossidazione evitando l'utilizzo di sostanze tossiche e corrosive.

I catalizzatori svolgono un ruolo chiave nello sviluppo di nuovi metodi di ossidazione del p-xilene, in particolare i MOFs (Metal-Organic Frameworks) sono materiali molto promettenti grazie alla loro elevata porosità, elevata superficie specifica e presenza di nodi metallici all'interno della loro struttura. Tuttavia, quando vengono usati come fotocatalizzatori, essi tendono ad avere una scarsa capacità di assorbire la luce; quindi, devono essere combinati con semiconduttori per migliorare le prestazioni fotocatalitiche. [74] I materiali a base di cerio hanno però mostrato una buona capacità di assorbimento della luce visibile e la loro applicazione per l'ossidazione del p-xilene ha dimostrato una buona selettività verso l'acido tereftalico. [75]

Per questo motivo è stato scelto di sintetizzare un MOF a base di cerio e di testarlo per la fotocatalisi.

8.2 Sintesi del MOF Ce-UiO-66-NH₂

Prodotto	n° CAS	Casa produttrice
2-Aminoterephthalic acid	10312-55-7	Sigma Aldrich, 99%
Ammonium cerium(IV) nitrate	16774-21-3	Thermo scientific, 99%
Ethanol	64-17-5	Scharlau, 96% v/v
Formic acid	64-18-6	Sigma Aldrich, ≥ 98%

Tabella 8.1 - Prodotti chimici per la sintesi del MOF Ce-UiO-66-NH₂

Per la sintesi del MOF Ce-UiO-66-NH₂ è stato seguito il protocollo riportato da Yang Zhou et al. (Fig. 8.2) che prevede la miscelazione dei reagenti a temperatura ambiente. [76]

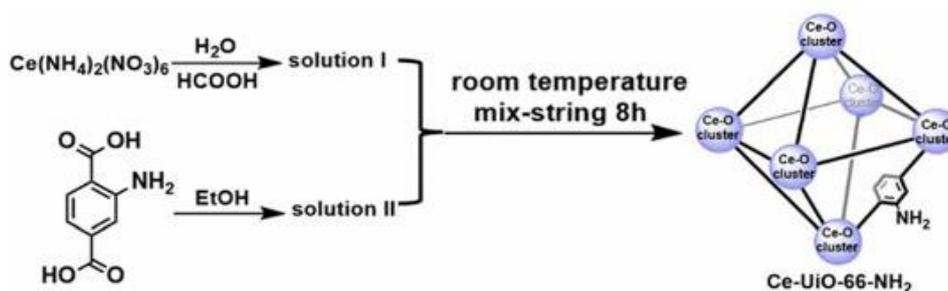


Figura 8.2 - Schema di sintesi del MOF Ce-UiO-66-NH₂

In un becher viene preparata una prima soluzione sciogliendo 4,110 g di sale di cerio $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ (ammonio cerio nitrato) in 40 mL di acqua distillata e 13 mL di acido formico e si lascia in agitazione per 10 minuti. Nel frattempo, in becher più grande si prepara una seconda soluzione disperdendo 1,358 g di acido 2-amminotereftalico in 100 mL di etanolo e anch'essa viene posta in agitazione per 10 min a 200 rpm.



Figura 8.3 - Soluzioni contenenti acido 2-amminotereftalico (a destra) e sale di cerio (a sinistra) in agitazione

Mentre il sale nella prima soluzione si scioglie immediatamente, l'acido si disperde nell'etanolo ma i granelli di polvere rimangono non completamente disciolti. Trascorsi 10 minuti, le due soluzioni vengono unite nel becher contenente l'acido e lasciate a miscelare per 8 ore.

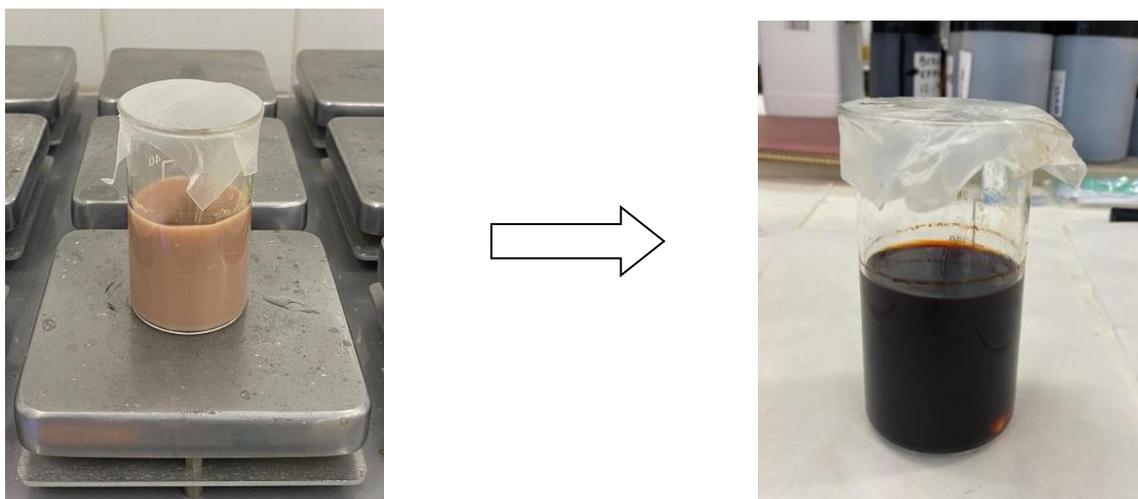


Figura 8.4 - Miscela di reazione per la sintesi del MOF Ce-UiO-66-NH₂ prima e dopo 8 ore di miscelazione

Al termine delle 8 ore, il MOF ottenuto viene lavato 3 volte con acqua distillata e 3 volte con etanolo. Esso viene effettuato tramite centrifugazioni dalla durata di 15 min a 4000 rpm, rimuovendo ogni volta il liquido. Ad ogni passaggio in centrifuga, il liquido rimanente nei tubi falcon mostra di un colore sempre più chiaro. Concluse le centrifughe, il materiale rimasto viene asciugato in forno a 80°C per 12 h. Si ottiene alla fine una polvere di colore marrone.

La sintesi di Yang Zhou et al. prevede infine l'attivazione del MOF all'interno di un estrattore Soxhlet (Fig.8.5) con etanolo a 110°C per 3 giorni.



Figura 8.5 - Estrattore Soxhlet per attivazione del MOF Ce-UiO-66-NH₂

8.3 Caratterizzazioni

Completata la sintesi, è stata effettuata la analisi ai raggi X di ciascun campione sintetizzato e quella attraverso adsorbimento-desorbimento di azoto per verificare la struttura del materiale e la sua area superficiale.

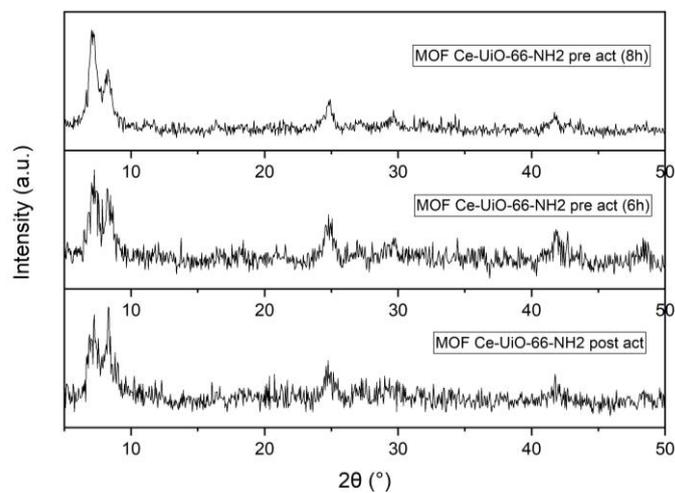


Figura 8.6 – Spettri XRD del MOF Ce-UiO-66-NH₂

Gli spettri dei raggi X ottenuti (Fig.8.6) sono coerenti con quanto riportato in letteratura e ciò indica la riuscita della sintesi. Tuttavia, nonostante i picchi corrispondano, il MOF sintetizzato dimostra una cristallinità inferiore. Con l'intento di migliorare il risultato, è stata effettuata la stessa sintesi sia diminuendo il tempo di miscelazione e sia evitando lo step di attivazione. Aumentando il tempo di miscelazione oltre le 8 ore si è invece notato che non si ha più la formazione del composto corretto. Confrontando tra loro gli spettri si può notare che la migliore cristallinità è stata ottenuta con un tempo di miscelazione pari a 8 ore e senza attivazione nell'estrattore.

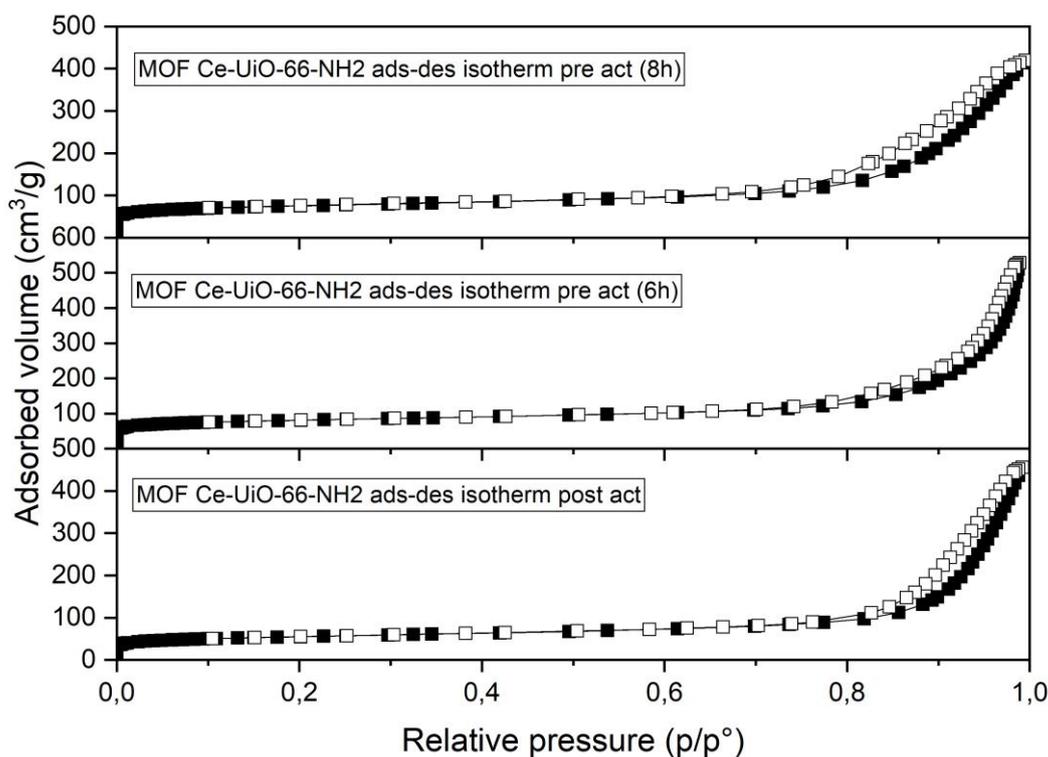


Figura 8.7 - Isotherme di adsorbimento-desorbimento di azoto del MOF Ce-UiO-66-NH₂

L'analisi dell'area superficiale tramite l'adsorbimento/desorbimento di azoto mostra una isoterma di tipo IV (Fig.8.7); essa indica che il materiale contiene sia micropori sia mesopori. L'area superficiale perfettamente coerente con quella riportata in letteratura ed è pari a 260 m²/g. Ciò evidenzia il successo della reazione e la formazione del materiale desiderato. Il valore ottenuto analizzando la sintesi posta nell'estrattore è poco inferiore rispetto agli altri due (250 m²/g) e per questo motivo si è scelto di utilizzare il materiale senza attivazione.

Questa sintesi è stata condotta a temperatura ambiente (eccetto l'essiccamento in forno ad 80 °C a seguito dei lavaggi) e senza l'utilizzo di solventi tossici come il DMF. L'area superficiale e la cristallinità sono quindi inferiori rispetto a quelle ottenute attraverso metodi di sintesi solvotermali; sono infatti riportati metodi che raggiungono valori di area superficiale pari a oltre 800 m²/g. [77] Nonostante ciò, l'utilizzo di questo materiale per la fotocatalisi si è rivelato molto promettente.

8.4 Prove di attività fotocatalitica

Le prove di attività fotocatalitica sono state condotte in un reattore batch a mescolamento continuo, in 50 mL di soluzione contenente p-xilene (0.05 mL) e acetonitrile (40 mL) utilizzando un quantitativo di catalizzatore in polvere pari a 25 mg (corrispondente ad un dosaggio di 0.5 g/L).

Il reattore utilizzato è costituito da un cilindro in vetro pyrex aperto all'aria. Il sistema, posto in agitazione posizionando il reattore su una piastra, è stato prima tenuto in assenza di luce (dark) a temperatura ambiente per 120 min per ottenere l'equilibrio di adsorbimento del p-xilene sulla polvere di fotocatalizzatore. Successivamente, il reattore è stato irradiato per 300 minuti da una striscia di LED visibile (emissione: $\lambda > 400$ nm; irradianza: 16 W/m^2) posizionata attorno e a contatto con la superficie esterna del reattore. La temperatura è stata mantenuta costante (30-35 °C) attraverso un sistema di raffreddamento durante il tempo di fotoirradiazione (Fig.8.7). Le prove fotocatalitiche di ossidazione del p-xilene ad acido tereftalico sono state eseguite sia in assenza di acqua, considerando solo acetonitrile come solvente, sia in presenza di acqua ($V=1,8 \text{ mL}$ e $V=7,2 \text{ mL}$). I campioni di soluzione durante la prova sono stati prelevati dal reattore a tempi diversi mediante una siringa da 1 mL, filtrati attraverso un filtro CA da 0.22μ (Simplepure) per rimuovere le particelle di catalizzatore e successivamente analizzati tramite gas cromatografia (GC) e cromatografia liquida ad alta prestazione (HPLC).



Figura 8.7 - Sistema di reazione fotocatalitico con striscia di LED visibili

La tecnica di analisi GC consente di valutare la concentrazione di p-xilene, mentre con l'HPLC è possibile determinare la concentrazione dell'acido tereftalico e degli intermedi di reazione ottenuti dalla reazione di ossidazione fotocatalitica. Le analisi GC sono state ottenute con una colonna capillare di silice fusa DB Heavy Wax (30 m x 0.35 mm id x 0.25 μ m) nelle seguenti condizioni:

- temperatura della colonna 40-300 °C;

- elio a una portata costante di 1 mL/min;
- porta di iniezione operata in modalità split 10:1;
- temperatura dell'iniettore e del rivelatore rispettivamente di 189 °C e 300 °C.

L'acido tereftalico, invece, e gli altri intermedi di reazione analizzati quali acido p-toluico, p-tolualdeide, monometiltereftalato, e dimetiltereftalato sono stati determinati qualitativamente mediante HPLC, utilizzando un sistema Dionex UltiMate 3000 Thermo Scientific dotato di rivelatore DAD, termostato a colonna e iniettore automatico del campione con loop da 100 µl. Le separazioni sono state effettuate con colonna Phenomenex Luna C-18 (150 x 4.6 mm id; 5 µm) eluita con una miscela di acqua (solvente A) e acetonitrile (solvente B).

Le condizioni cromatografiche erano:

- temperatura del forno 35°C;
- portata 1 mL min⁻¹;
- volume di iniezione 50 µL;
- rivelatore UV a 270 nm.



Figura 8.8 - Strumenti di analisi GC e HPLC

La conversione del p-xilene (Eq.8.1) e la selettività ad acido tereftalico (Eq.8.2) sono state valutate utilizzando le seguenti relazioni:

$$X_{C_8H_{10}} = \frac{C_8H_{10IN} - C_8H_{10OUT}}{C_8H_{10IN}} \quad (8.1)$$

$$S_{C_8H_6O_4} = \frac{8 \cdot C_8H_6O_4OUT}{8 \cdot C_8H_6O_4OUT + 10 \cdot C_{10}H_{10}O_4OUT + 8 \cdot C_8H_8OOUT + 9 \cdot C_9H_8O_4OUT + 8 \cdot C_8H_8O_2OUT} \quad (8.2)$$

I risultati delle prove sperimentali di attività fotocatalitica, realizzate impiegando il fotocatalizzatore Ce-UiO-66-NH₂, in termini di conversione del p-xilene, selettività al prodotto desiderato (acido tereftalico) e selettività agli intermedi di reazione (acido p-toluico, p-tolualdeide, monometiltereftalato e dimetiltereftalato) sono riportati in *Tabella 8.2*.

Condizione operativa	$X_{C_8H_{10}}$ (%)	$S_{C_8H_6O_4}$ (%)	$S_{C_8H_8O}$ (%)	$S_{C_8H_8O_2}$ (%)	$S_{C_9H_8O_4}$ (%)	$S_{C_{10}H_{10}O_4}$ (%)
In assenza di acqua	5	70,2	2	20,3	5	2,5
1,8 mL	2,3	58,8	3,2	11,4	23,2	3,4
7,2 mL	7	8	3,4	68,5	16	4,1

Tabella 8.1 - Conversione del p-xilene e selettività ad acido tereftalico e agli intermedi di reazione

È possibile osservare usando il campione MOF Ce-UiO-66-NH₂ una bassa conversione di p-xilene sia in assenza sia in presenza di acqua (2-7%). Tuttavia, un'alta selettività ad acido tereftalico (~70%), monomero principale per la produzione di polietiltereftalato (PET) è ottenuta in assenza di acqua dopo 300 min di illuminazione visibile. Un decremento della selettività ad acido tereftalico è riscontrabile aggiungendo acqua al sistema di reazione, a favore di un aumento di selettività a tutti gli altri intermedi di reazione, in particolare acido p-toluico e monometiltereftalato. Tale risultato probabilmente potrebbe essere attribuito alla minore solubilità del p-xilene in acqua che quindi interagisce con maggiore difficoltà con l'ossidante e il catalizzatore. La solubilità dell'ossigeno in acetonitrile (2.42 mM) [78] potrebbe favorire ulteriormente il meccanismo di reazione ossidativa del p-xilene grazie all'azione dell'ossigeno singoletto (¹O₂). Di conseguenza, il fotocatalizzatore potrebbe essere attivato dalla luce visibile con formazione delle coppie fotogenerate lacuna positiva-elettrone (h⁺-e⁻). Gli elettroni possono reagire con l'O₂ dando gli anioni superossido O₂^{•-} che possono trasformarsi ulteriormente in ossigeno singoletto ¹O₂ reagendo con la specie h⁺. Le lacune positive h⁺, essendo fortemente ossidanti, possono privare un atomo di idrogeno al legame benzilico C-H del p-xilene per produrre il radicale benzilico che può combinarsi con O₂ o ¹O₂/O₂^{•-} per formare il suo radicale perossidico o anione. A sua volta, quest'ultimo ha maggiori probabilità di sottrarre un atomo di H rigenerando così il suo idroperossido che può essere convertito, eliminando una molecola di acqua, a p-tolualdeide che può essere ulteriormente ossidata ad acido p-toluico e acido tereftalico tramite processo fotocatalitico. [79]

Questo possibile effetto dell'ossigeno singoletto (¹O₂) potrebbe essere confermato da ulteriori prove fotocatalitiche in presenza di molecole scavenger come, ad esempio, ossalato di sodio (Na₂C₂O₄, sottrattore di vacanze di ossigeno, lacune h⁺), benzochinone (BQ, sottrattore di O₂^{•-}), e isopropanolo (IPA, sottrattore di •OH) la cui aggiunta può provare le possibili specie reattive coinvolte nel meccanismo di ossidazione fotocatalitica del p-xilene.

9. Conclusioni

Gli esperimenti condotti durante questo lavoro di tesi hanno permesso di individuare il metodo ottimale di rivestimento con il MOF-808(Zr) di dispositivi stampati in 3D con resina fotopolimerica tra due proposti. In particolare, il metodo “stick and cure”, che consiste nella dispersione diretta della polvere sulla resina, è risultato essere il più promettente grazie alla sua riproducibilità e alla elevata efficienza di rimozione del cloramfenicolo ottenuta in circa tre ore.

Dagli studi effettuati su supporti progettati con geometrie e superfici differenti, è stato compreso che la superficie esterna più ampia, la forma simmetrica e ben distribuita dei supporti, in particolare la forma a croce, permettono una buona rotazione del supporto e quindi un continuo contatto con gli inquinanti presenti in soluzione permettendone la applicazione per la rimozione di inquinanti dalle acque.

I risultati ottenuti evidenziano quindi un possibile sviluppo applicativo dei supporti coperti con metodo stick and cure, che permettono il raggiungimento di percentuali di adsorbimento elevate anche a seguito di più cicli di adsorbimento. È necessario però svolgere ulteriori prove per comprendere qual è lo spessore ottimale dello strato depositato sulla struttura tridimensionale. Questo studio può essere mostrato tramite un'analisi al SEM di dispositivi supportati con quantità di materiale differente.

Un possibile utilizzo futuro dei materiali metallorganici depositati su supporti 3D è la rimozione di inquinanti su larga scala. Questa ipotesi è supportata dai risultati promettenti ottenuti durante esperimenti effettuati per la rimozione di inquinanti in acque reali.

Anche la sintesi del MOF Ce-UiO-66-NH₂ attraverso una metodologia green e a temperatura ambiente ha dimostrato possibili applicazioni interessanti nell'ambito della fotocatalisi.

Bibliografia

- [1] Shyma Chandra Yadav, (2024). Water Pollution: The Problems and Solutions. *Science Insights*, Vol. 44, No. 2, pp. 1245-1251
- [2] Anil Kumar Dwivedi, (2017). Researches in water pollution: a review. *International Research Journal of Natural and Applied Sciences*, Vol. 4, Issue 1
- [3] Direttiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo e del Consiglio, 23 ottobre 2000. *Gazzetta ufficiale delle Comunità europee*
- [4] European Environment Agency (2024). Europe's state of water 2024: the need for improved water resilience, *EEA Report 07/2024*
- [5] Direttiva Parlamento europeo e Consiglio UE 2013/39/Ue. *ReteAmbiente*
- [6] Ranjeet Kumar Mishra, Spandana Samyukthalakshmi Mentha, Yash Misra, Naveen Dwivedi, (2023). Emerging pollutants of severe environmental concern in water and wastewater: A comprehensive review on current developments and future research. *Water-Energy Nexus*, Vol. 6, pp. 74-95
- [7] Xingyu Li, Xiaojing Shen, Weiwei Jiang, Yongkai Xi, Song Li, (2024). Comprehensive review of emerging contaminants: Detection technologies, environmental impact, and management strategies. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, Vol. 278, 116420
- [8] El-Kalliny, A.S., Abdel-Wahed, M.S., El-Zahhar, A.A. *et al.*, (2023). Nanomaterials: a review of emerging contaminants with potential health or environmental impact. *Discover Nano* 18, 68
- [9] Parnika Mishra, Gyanendra Tripathi, Vaishnavi Mishra, Talat Ilyas, Irum, Saba Firdaus, Suhail Ahmad, Alvina Farooqui, Neelam Yadav, Sarvesh Rustagi, Sheikh Shreaz, Rajeshwari Negi, Ajar Nath Yadav, (2025). Antibiotic contamination in wastewater treatment plant effluents: Current research and future perspectives. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, Vol. 23, 101047
- [10] Almeida-Naranjo, Cristina E., Víctor H. Guerrero, and Cristina Alejandra Villamar-Ayala, (2023). Emerging Contaminants and Their Removal from Aqueous Media Using Conventional/Non-Conventional Adsorbents: A Glance at the Relationship between Materials, Processes, and Technologies. *Water* 15, no. 8: 1626.
- [11] Laura Silvestri, Marzia Pentimalli, Franco Padella, (2013). Caratterizzazione di materiali porosi mediante adsorbimento di gas: evoluzione del composto boro-grafite ottenuto mediante high energy ball milling. *Enea*, ISSN/0393-3016
- [12] Katarzyna Sarna-Boś, Kamil Skic, Jarosław Sobieszcański, Patrycja Boguta, Renata Chałas, (2021). Contemporary Approach to the Porosity of Dental Materials and Methods of Its Measurement. *International Journal of Molecular Sciences*, 22(16):8903
- [13] Eda Gökırmak Sögüt, Mehmet Gülcan, (2023). Adsorption: basics, properties, and classification. *Adsorption through Advanced Nanoscale Materials*
- [14] Jianlong Wang, Xuan Guo, (2020). Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 390, 122156, ISSN 0304-3894
- [15] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, P. Llewellyn, G. Maurin, (2013). Introduction. *Adsorption by Powders and Porous Solids, Principles, Methodology and Applications*

- [16] Chuanjin Wang, Xinlong Liu, Tianhang Yang, Deepak Sridhar, Hassan Algadi, Ben Bin Xu, Zeinhom M. El-Bahy, Handong Li, Yong Ma, Tingxi Li, Zhanhu Guo, (2023). An overview of metal-organic frameworks and their magnetic composites for the removal of pollutants. *Separation and Purification Technology*, Vol. 320, 124144
- [17] A Dąbrowski, (2001). Adsorption - from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 93, Issues 1-3, pp.135-224, ISSN 0001-8686
- [18] George William Kajjumba, Serkan Emik, Atakan Öngen, H. Kurtulus Özcan, Serdar Aydın, (2018). Modelling of Adsorption Kinetic Processes - Errors, Theory and Application. *Advanced Sorption Process Applications*
- [19] Omar M. Yaghi, UC Berkeley Research
<https://vcresearch.berkeley.edu/faculty/omar-yaghi>
- [20] Long Jiao, Joanne Yen Ru Seow, William Scott Skinner, Zhiyong U. Wang, Hai-Long Jiang, (2018). *Materials Today* 27
- [21] Dhiraj Sud, Gagandeep Kaur, (2021). A comprehensive review on synthetic approaches for metal-organic frameworks: From traditional solvothermal to greener protocols. *Polyhedron*, Vol. 193, 114897
- [22] A.A.P.R. Perera, K.A.U. Madhushani, Anuj Kumar, Ram K. Gupta, (2023). Metal-organic frameworks for wastewater treatment: Recent developments, challenges, and future prospects. *Chemosphere*, Vol. 339, 139713
- [23] Vadia Foziya Yusuf, Naved I. Malek, Suresh Kumar Kailasa, (2022). Review on Metal–Organic Framework Classification, Synthetic Approaches, and Influencing Factors: Applications in Energy, Drug Delivery, and Wastewater Treatment. *ACS Omega*, 7, 49, 44507-44531
- [24] Georges Mouchaham, Frédéric S. Cui, Farid Nouar, Vanessa Pimenta, Jong-San Chang, Christian Serre, (2020). Metal-Organic Frameworks and Water: ‘From Old Enemies to Friends’?. *Trends in Chemistry*, Vol. 2, Issue 11, pp. 990-1003, ISSN 2589-5974
- [25] Krishna Chattopadhyay, Manas Mandal, Dilip Kumar Maiti, (2024). A review on zirconium-based metal–organic frameworks: synthetic approaches and biomedical applications. *Materials Advances*, Issue 1
- [26] Dragan Conic, Kristine Pierloot, Tatjana N. Parac-Vogt, Jeremy N. Harvey (2020). Mechanism of the highly effective peptide bond hydrolysis by MOF-808 catalyst under biologically relevant conditions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Issue 43
- [27] Eva Plessers, Guangxia Fu, Collin Yong Xiang Tan, Dirk E. De Vos, Maarten B. J. Roeffaers (2016). Zr-Based MOF-808 as Meerwein–Ponndorf–Verley Reduction Catalyst for Challenging Carbonyl Compounds. *Catalysts*, 6(7), 104
- [28] Hiroyasu Furukawa, Felipe Gándara, Yue-Biao Zhang, Juncong Jiang, Wendy L. Queen, Matthew R. Hudson, Omar M. Yaghi, (2014). Water Adsorption in Porous Metal-Organic Frameworks and Related Materlias. *Journal of the American Chemical Society*, 136, 11, 4369-4381
- [29] Singh, S., Sivaram, N., Nath, B. et al., (2024). Metal organic frameworks for wastewater treatment, renewable energy and circular economy contributions. *npj Clean Water* 7, 124
- [30] M.S. Attia, A.O. Youssef, Mona N. Abou-Omar, Ekram H. Mohamed, Rabah Boukherroub, Afrasyab Khan, Tariq Altalhi, Mohammed A. Amin, (2022). Emerging

advances and current applications of nanoMOF-based membranes for water treatment. *Chemosphere*, Vol. 292, 133369, ISSN 0045-6535

[31] Andrei A. Bunaciu, Elena Gabriela UdriSTiou, Hassan Y. Aboul-Enein, (2015). X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 45(4)

[32] Suryanarayana, M. Grant Norton, (1998). X-rays and Diffraction; lattices and Crystal Structures; Practical Aspects of X-ray Diffraction. *X-Ray Diffraction – a practical approach*

[33] Chao Wang, Cheng Gu, (2023). X-Ray Diffraction. *Encyclopedia of Soils in the Environment*, pp. 642-653, ISBN 9780323951333

[34] Shaodong Sun, Xiaochuan Zhang, Jie Cui, Shuhua Liang, (2020). Identification of the Miller indices of a crystallographic plane: a tutorial and a comprehensive review on fundamental theory, universal methods based on different case studies and matters needing attention. *Nanoscale*, Issue 32

[35] Ahmad Monshi, Mohammad Reza Foroughi, Mohammad reza Monshi, (2012). Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD. *World Journal of Nano Science and Engineering*, 2(3):154-160

[36] Nooshin Saadatkhah, Adrián Carillo Garcia, Sarah Ackermann, Philippe Leclerc, Mohammad Latifi, Said Samih, Gregory S. Patience, Jamal Chaouki, (2019). Experimental methods in chemical engineering: Thermogravimetric analysis -TGA. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 98, Issue 1, pp. 34-43

[37] G.S. Patience, M.G. Rigamonti, H. Li (2013). Analysis of Solids and Powders. *Experimental Methods and Instrumentation for Chemical Engineers*

[38] The Definitive Guide To Porosity Characterization - *Micromeritics Instrument Corporation*

<https://www.pharmaceuticalonline.com/doc/the-definitive-guide-to-porosity-characterization-0001>

[39] Matthias Thommes, Katsumi Kaneko, Alexander Neimark, James P Olivier, Francisco Rodriguez-Reinoso, Jean Rouquerol, Kenneth Stafford William Sing, (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* 87(9)

[40] Francisco Sotomayor, Katie A Cychosz, Matthias Thommes, (2018). Characterization of Micro/Mesoporous Materials by Physisorption: Concepts and Case Studies. *Accounts of Materials & Surface Research*

[41] Yaakob B. Che Man, Syahariza Z. A and Abdul Rohman, (2010). Infrared (IR) spectroscopy. *Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy: development, techniques and application in the analyses of fats and oils*, ISBN: 978-1-61668-835

[42] Ihtesham ur Rehman, Zanyar Movasaghi, Shazza Rehman, (2012). Vibrational spectroscopy. *Vibrational Spectroscopy for Tissue Analysis*

[43] Sabu Thomas, Didier Rouxel, Deepalekshmi Ponnamma, (2016). Infrared and Fourier transform infrared spectroscopy for nanofillers and their nanocomposites. *Spectroscopy of Polymer Nanocomposites*

[44] Thomas E Davies, He Li, Stéphanie Bessette, Raynald Gauvin, Gregory S. Patience, Nicholas F. Dummer, (2022). Experimental methods in chemical engineering: Scanning electron microscopy and X-ray ultra-microscopy-SEM, XuM. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 100(11)

- [45] Azad Mohammed, Avin Abdullah, (2018). Scanning Electron Microscopy (SEM): A Review. *Proceedings of 2018 International Conference on Hydraulics and Pneumatics – HERVEX* ISSN 1454 - 8003
- [46] Zoleikha Hajizadeh, Reza Taheri-Ledari, Fereshteh Rasouli Asl, (2022). Identification and analytical methods. *Micro and Nano Technologies, Heterogeneous Micro and Nanoscale Composites for the Catalysis of Organic Reactions*, pp. 33-51, ISBN 9780128245279
- [47] Preethi Lakkala, Siva Ram Munnangi, Suresh Bandari, Michael Repka, (2023). Additive manufacturing technologies with emphasis on stereolithography 3D printing in pharmaceutical and medical applications: A review. *International Journal of Pharmaceutics: X*, Vol. 5, 100159, ISSN 2590-1567
- [48] Robert E. Przekop, Ewa Gabriel, Daria Pakuła, Bogna Sztorch, (2023). Liquid for Fused Deposition Modeling Technique (L-FDM) - A Revolution in Application Chemicals to 3D Printing Technology: Color and Elements. *Applied Sciences*, 13(13):7393
- [49] Ali Davoudinejad, (2021). Chapter 5 - Vat photopolymerization methods in additive manufacturing. *Handbooks in Advanced Manufacturing, Additive Manufacturing*, pp. 159-181, ISBN 9780128184110
- [50] N. Shahrubudin, T.C. Lee, R. Ramlan, (2019). An Overview on 3D Printing Technology: Technological, Materials, and Applications. *Procedia Manufacturing*, Vol. 35, pp. 1286-1296, ISSN 2351-9789
- [51] Snigdha Roy Barman, Pratik Gavit, Saswat Chowdhury, Kaushik Chatterjee, Amit Nain, (2023). 3D-Printed Materials for Wastewater Treatment. *JACS*, 3, 11, 2930–2947
- [52] Andreu Figuerola, Deyber A.V. Medina, Alvaro J. Santos-Neto, Carlos Palomino Cabello, Víctor Cerdà, Gemma Turnes Palomino, Fernando Maya, (2019). Metal-organic framework mixed-matrix coatings on 3D printed devices, *Applied Materials Today*, Vol. 16, pp. 21-27, ISSN 2352-9407
- [53] Wei Ying Lieu, Fang Daliang, Kay Jin Tay, Xue Liang Li, Wei Che Chu, Yee Sin Ang, Dong-Sheng Li, L.K. Ang, Ye Wang, Hui Ying Yang, (2022). Progress on 3D-Printed Metal-Organic Frameworks with Hierarchical Structures. *Advanced Materials Technologies*, 7(11)
- [54] Molavi, H., Mirzaei, K., Barjasteh, M. et al., (2024). 3D-Printed MOF Monoliths: Fabrication Strategies and Environmental Applications. *Nano-Micro Lett.* 16, 272
- [55] Khoa D. Nguyen, Nhi T. Vo, Khanh T. M. Le, Khanh V. Ho, Nam T. S. Phan, Phuoc H. Ho, Ha V. Le, (2023). Defect-engineered metal-organic frameworks (MOF-808) towards the improved adsorptive removal of organic dyes and chromium (IV) species from water. *New Journal of Chemistry*, Issue 13
- [56] Shan Dai, Charlotte Simms, Iurii Dovgaliuk, Gilles Patriarche, Antoine Tissot, Tatjana N. Parac-Vogt, Christian Serre, (2021). Monodispersed MOF-808 Nanocrystals Synthesized via a Scalable Room-Temperature Approach for Efficient Heterogeneous Peptide Bond Hydrolysis. *Chemistry of Materials*, 33, 17, 7057–7066
- [57] Shuo Lin, Yufeng Zhao, Yeoung-Sang Yun, (2018). Highly Effective Removal of Nonsteroidal Anti-inflammatory Pharmaceuticals from Water by Zr(IV)-Based Metal-Organic Framework: Adsorption Performance and Mechanisms. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10, 33, 28076–28085
- [58] Marzieh Sharifirad, Massoud Kaykhaii, Mostafa KhajehAli Reza Oveisi, (2022). Synthesis, characterization and application of a zirconium-based MOF-808 functionalized

with isonicotinic acid for fast and efficient solid phase extraction of uranium (VI) from wastewater prior to its spectrophotometric determination. *BCM Chemistry*, 16(1)

[59] Trimesic acid, 482749. Sigma-Aldrich

<https://www.sigmaaldrich.com/IT/it/product/aldrich/482749>

[60] G. Mahalakshmi, V. Balachandran, (2014). FT-IR and FT-Raman spectra, normal coordinate analysis and ab initio computations of Trimesic acid. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Vol. 124, pp. 535-547, ISSN 1386-1425

[61] H.J. Esfahani, S. Shahhosseini, A. Ghaemi, (2023). Improved structure of Zr-BTC metal organic framework using NH₂ to enhance CO₂ adsorption performance. *Scientific Reports* 13, 17700

[62] Formlabs - Introducing the Form 3+ and Form 3B+, New Improvements to the Best Selling SLA Ecosystem

<https://formlabs.com/eu/blog/introducing-form-3-plus/>

[63] The James and Anne Duderstadt Center - Form 3 SLA 3D Printer

<https://www.dc.umich.edu/partners-2/ground-connections-dmc/fabrication-studio/form-3/>

[64] Formlabs - Clear Resin V4

<https://formlabs.com/it/negozio/materials/clear-resin-v4/?srsltid=AfmBOorILf-8L3c1rnhZMGEYCMeljoAmLbqZDH9cKDtV8Ve7B05JG297>

[65] AmeraLabs – Resin Mechanical Properties

https://ameralabs.com/blog/resin-mechanical-properties/?srsltid=AfmBOoqH7qhT81cPTlv7g0a4YpX_AJZvIDDkC817bvgJYQrfizOkTtSz

[66] Bair Damdinov, (2021). Rheological Properties of PVDF Solutions. *Journal of Siberian Federal University Mathematics & Physics*

[67] Chloramphenicol, C2255. TCI Chemicals

<https://www.tcichemicals.com/US/en/p/C2255>

[68] Antonietta Mancuso, Olimpia Tammaro, Federico Raffone, Giancarlo Cicero, Olga Sacco, Michele Pansini, Vincenzo Vaiano, Serena Esposito, (2025). Enhanced adsorptive removal of chloramphenicol from water by highly defective MOF-808 nanocrystals fine-tuned with reliable synthesis strategy: Mechanism insight by equilibrium, kinetics and molecular dynamics simulations. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 504, 158698, ISSN 1385-8947

[69] Khairi Mustafa Salem Faelelbom, Abdullah Saleh, Ramez A Mansour, Sadik Sayed, (2020). First derivative ATR-FTIR spectroscopic method as a green tool for the quantitative determination of diclofenac sodium tablets. *F1000Research* 2020, 9:176

[70] Nicholas Prasetya, Kang Li, (2021). MOF-808 and its hollow fibre adsorbents for efficient diclofenac removal. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 417, 129216, ISSN 1385-8947

[71] Cheng Guo, Changyan Guo, Ying Zhang, Tingxiang Chen, Liugeng Zhang, Yangyang Zou, Jide Wang, (2022). Photocatalytic oxidation of p-xylene coupled with hydrogen evolution over MOFs-based bifunctional catalyst. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 10, Issue 5, 108079, ISSN 2213-3437

- [72] Zheng Li, Yuanyuan Dong, Ying Zeng, Mo Zhang, Hongjin Lv, Guo-Yu Yang, (2024). A continuous-flow photocatalytic system for highly selective oxidation of p-xylene to terephthalic acid by decatungstate catalyst. *Chinese Journal of Catalysis*, Vol. 66, pp. 282-291, ISSN 1872-2067
- [73] Hugo M. Lapa, Luísa M. D. R. S. Martins, (2023). p-Xylene Oxidation to Terephthalic Acid: New Trends. *Molecules*, 28(4), 1922
- [74] Ying Li, Mingzhu Wu, Daomei Chen, Liang Jiang, Jiao He, Zihao Luo, Wei Wang, Jiaqiang Wang, (2019). One-step highly selective oxidation of p-xylene to 4-hydroxymethylbenzoic acid over Cu-MOF catalysts under mild conditions. *Molecular Catalysis*, Vol. 477, 110542
- [75] Kalyanjyoti Deori, Dinesh Gupta, Basudeb Saha, Satish K. Awasthia, Sasanka Deka, (2013). Introducing nanocrystalline CeO₂ as heterogeneous environmental friendly catalyst for the aerobic oxidation of para-xylene to terephthalic acid in water. *Journal of Materials Chemistry A*, Issue 24
- [76] Yang Zhou, Dan Wang, Qiuxiang Feng, Qi Wu, Feng Cao, Li Jiang, Qianli Zhanga, Jie Liu, (2024). A facile synthesis of a Ce-based MOF at room temperature for effective adsorption of methylene blue. *CrystEngComm*, Issue 14
- [77] Shan Dai, Eva Montero-Lanzuela, Antoine Tissot, Herme G. Baldoví, Hermenegildo García, Sergio Navalón, Christian Serre, (2023). Room temperature design of Ce(IV)-MOFs: from photocatalytic HER and OER to overall water splitting under simulated sunlight irradiation. *Chemical Science*, 14, 3451-3461
- [78] Chris Franco, John Olmsted, (1990). Photochemical determination of the solubility of oxygen in various media. *Talanta*, Vol. 37, Issue 9, pp. 905-909, ISSN 0039-9140
- [79] Dabo Jiang, Qiao Zhang, Long Yang, Youer Deng, Bo Yang, Yachun Liu, Chao Zhang, Zaihui Fu, (2021). Regulating effects of anthraquinone substituents and additives in photocatalytic oxygenation of p-xylene by molecular oxygen under visible light irradiation. *Renewable Energy*, Vol. 174, pp. 928-938, ISSN 0960-1481