

**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

**Studio del processo di sintesi di aerogel  
ibridi silice/ciclodestrina**



**Relatori**

Dott.ssa Marta Gallo  
Prof. Mauro Banchemo  
Prof. Luigi Manna

**Candidato**

Sebastiano Bertero 329280

Novembre 2025



# Indice

<b>Introduzione.....</b>	<b>I</b>
<b>1. Aerogel di silice.....</b>	<b>1</b>
1.1 Definizione di un aerogel .....	1
1.2 Tecnica sol-gel per la sintesi degli aerogel di silice.....	2
1.2.1 Gelificazione.....	3
1.2.2 Invecchiamento.....	7
1.2.3 Essiccamento .....	10
1.2.3.1 Essiccamento supercritico ad alta temperatura .....	12
1.2.3.2 Essiccamento supercritico a bassa temperatura.....	14
1.2.3.3 Essiccamento a pressione ambiente .....	17
1.3 Caratteristiche tipiche.....	19
1.3.1 Densità .....	19
1.3.2 Porosità .....	19
1.3.3 Superficie specifica.....	20
1.3.4 Gruppi funzionali superficiali.....	21
1.4 Applicazioni aerogel di silice.....	22
1.4.1 Ambito farmaceutico .....	23
1.4.2 Catalisi .....	24
1.4.3 Isolante termico.....	26
1.4.4 Adsorbente .....	27
<b>2. Ciclodestrine .....</b>	<b>29</b>
2.1 Definizione e proprietà chimico-fisiche delle ciclodestrine.....	29
2.2 Metodologie di sintesi delle ciclodestrine .....	32
2.3 Campi di applicazione delle ciclodestrine.....	34
<b>3. Aerogel ibridi silice-ciclodestrina .....</b>	<b>37</b>
3.1 Approcci di sintesi e proprietà degli aerogel ibridi silice-ciclodestrina .....	37
3.2 Applicazioni degli aerogel ibridi silice-ciclodestrina.....	39
3.3 Obiettivi della tesi .....	40
<b>4. Materiali e metodi .....</b>	<b>41</b>
4.1 Materiali impiegati .....	41
4.2 Sintesi degli aerogel ibridi silice-ciclodestrina .....	41
4.2.1 Invecchiamento.....	42
4.2.2 Essiccamento con CO <sub>2</sub> supercritica .....	42
4.3 Caratterizzazione: le tecniche.....	43
4.3.1 Analisi termogravimetrica (TGA) .....	43

4.3.2	Analisi di adsorbimento e desorbimento di azoto.....	44
4.3.3	Spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FT-IR).....	46
4.3.4	Microscopia elettronica a scansione ad emissione di campo (FESEM).....	47
<b>5.</b>	<b>Risultati: sintesi effettuate.....</b>	<b>49</b>
5.1	Sintesi 3gg_no_CD.....	49
5.2	Sintesi 3gg_10%_CD.....	50
5.3	Sintesi 7gg_no_CD.....	52
5.4	Sintesi 7gg_10%_CD.....	53
5.5	Sintesi 3gg_no_CD_2-propanolo.....	54
5.6	Sintesi 3gg_10%_CD_2-propanolo.....	55
5.7	Sintesi 7gg_no_CD_2-propanolo.....	56
5.8	Sintesi 7gg_10%_CD_2-propanolo.....	57
5.9	Sintesi 3gg_no_CD_2-butanolo.....	58
5.10	Sintesi 3gg_10%_CD_2-butanolo.....	59
5.11	Sintesi 7gg_no_CD_2-butanolo.....	60
5.12	Sintesi 7gg_10%_CD_2-butanolo.....	62
<b>6.</b>	<b>Risultati: caratterizzazione dei materiali.....</b>	<b>65</b>
6.1	Risultati TGA.....	65
6.1.1	TGA dei campioni invecchiati in EtOH o soluzione di EtOH e $\beta$ -MCD.....	65
6.1.2	TGA dei campioni invecchiati in 2-propanolo.....	66
6.1.3	TGA dei campioni invecchiati in 2-butanolo.....	67
6.1.4	TGA dei campioni con $\beta$ -MCD invecchiati nei 3 solventi utilizzati.....	69
6.1.5	TGA dei campioni senza $\beta$ -MCD invecchiati nei 3 solventi utilizzati.....	69
6.2	Risultati FT-IR.....	71
6.2.1	FT-IR dei campioni invecchiati in EtOH o soluzione di EtOH e $\beta$ -MCD.....	71
6.2.2	FT-IR dei campioni invecchiati in 2-propanolo.....	72
6.2.3	FT-IR dei campioni invecchiati in 2-butanolo.....	74
6.2.4	FT-IR dei campioni con $\beta$ -MCD invecchiati nei 3 solventi utilizzati.....	75
6.2.5	FT-IR dei campioni senza $\beta$ -MCD invecchiati nei 3 solventi utilizzati.....	76
6.3	Risultati Analisi di adsorbimento e desorbimento di azoto.....	77
6.3.1	Analisi di adsorbimento/desorbimento di azoto dei campioni invecchiati in EtOH o soluzione di EtOH e $\beta$ -MCD.....	77
6.3.2	Analisi di adsorbimento/desorbimento di azoto dei campioni invecchiati in 2-propanolo.....	79
6.3.3	Analisi di adsorbimento/desorbimento di azoto dei campioni invecchiati in 2-butanolo.....	81
6.3.4	Analisi di adsorbimento/desorbimento di azoto dei campioni con $\beta$ -MCD invecchiati nei 3 solventi utilizzati.....	83

6.3.5 Analisi di adsorbimento/desorbimento di azoto dei campioni senza $\beta$ -MCD invecchiati nei 3 solventi utilizzati .....	84
6.4 Risultati FESEM .....	87
6.5 Densità media apparente e ritiro volumico degli aerogel sintetizzati .....	90
<b>7. Conclusioni.....</b>	<b>91</b>
<b>Bibliografia .....</b>	<b>93</b>
<b>Ringraziamenti .....</b>	<b>103</b>



## Lista delle figure

<b>Figura 1.1:</b> Schema di classificazione degli aerogel in base alla composizione chimica, alla struttura porosa e alla forma macroscopica [8].	2
<b>Figura 1.2:</b> Schema rappresentativo delle tre fasi principali del processo sol-gel per la sintesi di aerogel di silice: gelificazione, invecchiamento ed essiccamento [6].	3
<b>Figura 1.3:</b> Schema concettuale del processo sol-gel: transizione da sol (sospensione colloidale) a gel (reticolo tridimensionale continuo) [5].	4
<b>Figura 1.4:</b> Schema delle reazioni di idrolisi e condensazione nel processo sol-gel per la formazione del gel di silice da un precursore alcossido (TEOS) [3].	4
<b>Figura 1.5:</b> Schema rappresentativo del processo con cui le particelle secondarie di silice contribuiscono alla crescita dei colli [3].	7
<b>Figura 1.6:</b> Variazione relativa della velocità dei due meccanismi che caratterizzano la fase di invecchiamento: la crescita dei colli (a), prevalente nelle fasi iniziali, e la maturazione di Ostwald (b), che diventa dominante con il progredire del tempo di aging [3].	8
<b>Figura 1.7:</b> Curva di compressione di aerogel di silice invecchiati in diversi solventi (n-esano, metanolo e acqua), che evidenzia la diversa resistenza meccanica in funzione del mezzo di aging [26].	9
<b>Figura 1.8:</b> Distribuzione delle dimensioni dei pori in aerogel di silice invecchiati in etanolo a temperatura ambiente (campione A) e in autoclave a 100 °C (campione B) [28].	10
<b>Figura 1.9:</b> Schema dei principali percorsi di essiccamento per aerogel di silice: essiccamento supercritico (SCD) ed essiccamento a pressione ambiente (APD) [2].	12
<b>Figura 1.10:</b> Schema dell'autoclave utilizzata per l'HTSCD con etanolo: componenti principali (ingresso gas, uscita vapore, manometro, termocoppia, riscaldatore) e posizionamento dell'alcogel immerso nel solvente [5].	13
<b>Figura 1.11:</b> Diagramma di fase P-T della CO <sub>2</sub> con esempio di percorso seguito durante l'LTSCD: pressurizzazione in fase liquida, riscaldamento oltre il punto critico e rientro controllato [5].	14
<b>Figura 1.12:</b> Schema semplificato dell'impianto per LTSCD: bombola di CO <sub>2</sub> , linea d'ingresso, valvole, autoclave con mantello riscaldante, monolite immerso nel solvente, linea di uscita con condensatore e strumenti di misura (manometro, termocoppia) [2].	15
<b>Figura 1.13:</b> Schema funzionale di un essiccatore a CO <sub>2</sub> supercritica con layout "pumpless", con evidenza dei principali componenti: mantello riscaldante, isolamento, serpentina di raffreddamento e sensori [34].	16
<b>Figura 1.14:</b> Rappresentazione schematica della sililazione di un gel di silice [2].	17
<b>Figura 1.15:</b> Schema del processo APD per aerogel di silice: dal gel umido, tramite scambio di solvente e sililazione, fino all'essiccamento controllato a pressione ambiente e formazione dell'aerogel [10].	18
<b>Figura 1.16:</b> Schema del processo multi-step di sintesi e caricamento di ibuprofene in aerogel di silice [53].	23
<b>Figura 1.17:</b> Schema di progettazione e fabbricazione di garze aerogel ibride stampate in 3D [57].	24
<b>Figura 1.18:</b> Schema delle principali fasi di sintesi di un aerogel catalitico Pd/SiO <sub>2</sub> : idrolisi e condensazione del precursore, invecchiamento del gel e successivo caricamento con PdCl <sub>2</sub> prima dell'essiccamento [62].	25
<b>Figura 1.19:</b> Sezioni di vetrate isolanti basate su aerogel: a sinistra, configurazione con aerogel granulare e doppia lastra di PMMA; a destra, schema di un sistema monolitico sotto vuoto con aerogel come riempitivo [69].	26
<b>Figura 1.20:</b> Meccanismo di adsorbimento della CO <sub>2</sub> in aerogel di silice funzionalizzati con gruppi amminici [3].	28

<b>Figura 2.1:</b> Struttura delle ciclodestrine e formazione di complessi di inclusione [77].	30
<b>Figura 2.2:</b> Rappresentazione delle dimensioni geometriche della cavità interna delle tre principali tipologie di ciclodestrine [79].	30
<b>Figura 2.3:</b> Schema del meccanismo di formazione delle ciclodestrine catalizzato dalla CGTasi, con evidenza dei siti di taglio e di ricombinazione della catena glucidica [85].	33
<b>Figura 2.4:</b> Confronto schematico tra i passaggi principali dei processi di separazione delle ciclodestrine in presenza di solvente ed in assenza di solvente [86].	33
<b>Figura 2.5:</b> Schema del processo di permeazione di un farmaco da una soluzione acquosa contenente ciclodestrine attraverso una membrana biologica [90].	35
<b>Figura 2.6:</b> Schema del processo preparativo e del rilascio controllato della doxorubicina da nanopugne di $\beta$ -ciclodestrina sensibili al glutatione, impiegate per la terapia antitumorale [97].	36
<b>Figura 3.1:</b> Schema della procedura di sintesi del materiale denso ibrido silice- $\beta$ -metilciclodestrina, ottenuto in ambiente acido e successivo trattamento termico [100].	37
<b>Figura 3.2:</b> Schema della procedura di sintesi degli aerogel ibridi silice- $\beta$ -metilciclodestrina, realizzati mediante processo sol-gel e successiva essiccazione con CO <sub>2</sub> supercritica [100].	38
<b>Figura 3.3:</b> Schema della funzionalizzazione di un aerogel di silice con molecole di ciclodestrina, utilizzando l'acido citrico come agente di collegamento [102].	38
<b>Figura 3.4:</b> Curve sforzo-deformazione di aerogel di silice e aerogel ibridi silice-polirotaxano, che mostrano il miglioramento della resistenza meccanica all'aumentare del contenuto di polirotaxano [104].	39
<b>Figura 4.1:</b> Schema dell'impianto per l'essiccazione supercritica con CO <sub>2</sub> [106].	42
<b>Figura 4.2:</b> Strumento STA Linsesis utilizzato per le TGA dei campioni di aerogel.	44
<b>Figura 4.3:</b> Strumento ASAP 2020 Plus Micromeritics utilizzato per le analisi di adsorbimento-desorbimento di azoto.	46
<b>Figura 4.4:</b> Strumento Bruker Equinox 55 utilizzato per l'analisi FT-IR dei campioni di aerogel.	47
<b>Figura 4.5:</b> Microscopio elettronico ad emissione di campo ZEISS Merlin utilizzato per le analisi FESEM degli aerogel sintetizzati.	48
<b>Figura 5.1:</b> A sinistra, il sistema al termine della fase di gelificazione; a destra, i cilindretti di vetro con il gel al termine della fase di invecchiamento.	49
<b>Figura 5.2:</b> A sinistra, i cilindretti di vetro contenenti i monoliti al termine dell'essiccazione supercritica; a destra, i campioni di aerogel raccolti in provetta per le successive fasi di caratterizzazione.	50
<b>Figura 5.3:</b> Fasi della sintesi sol-gel "3gg_10%_CD": a sinistra la fine della gelificazione, a destra i cilindretti contenenti il gel al termine della fase di invecchiamento.	51
<b>Figura 5.4:</b> Fasi conclusive della sintesi sol-gel "3gg_10%_CD": a sinistra i monoliti ottenuti all'interno dei cilindretti al termine dell'essiccazione supercritica, a destra i campioni di aerogel trasferiti in provetta e destinati alle successive analisi di caratterizzazione.	51
<b>Figura 5.5:</b> A sinistra, il sistema una volta conclusa la gelificazione; a destra, i cilindretti di vetro contenenti il gel conclusa la fase di invecchiamento.	52
<b>Figura 5.6:</b> A sinistra sono mostrati i monoliti formati all'interno dei cilindretti al termine della fase di essiccazione supercritica; a destra, gli aerogel trasferiti in provetta in vista delle prove di caratterizzazione.	52
<b>Figura 5.7:</b> A sinistra è visibile il sistema al completamento della fase di gelificazione; a destra, i cilindretti con il gel una volta terminato l'invecchiamento.	53
<b>Figura 5.8:</b> A sinistra, i monoliti di aerogel presenti all'interno dei cilindretti al termine dell'essiccazione supercritica; a destra, i campioni trasferiti in provetta per essere sottoposti alle prove di caratterizzazione.	53

<b>Figura 5.9:</b> A sinistra, il sistema osservato alla conclusione della gelificazione; a destra, i cilindretti contenenti il gel dopo il periodo di invecchiamento condotto in 2-propanolo. ....	54
<b>Figura 5.10:</b> A sinistra, i monoliti di aerogel visibili all'interno dei cilindretti al completamento dell'essiccamento supercritico; a destra, i campioni successivamente collocati in provetta per le analisi di caratterizzazione. ....	54
<b>Figura 5.11:</b> A sinistra è mostrato il sistema al termine della gelificazione; a destra, i cilindretti contenenti il gel dopo la fase di invecchiamento in 2-propanolo. ....	55
<b>Figura 5.12:</b> A sinistra, i monoliti di aerogel contenuti nei cilindretti dopo la conclusione dell'essiccamento supercritico; a destra, i campioni sistemati in provetta destinati alle analisi di caratterizzazione. ....	55
<b>Figura 5.13:</b> A sinistra, il sistema alla conclusione della fase di gelificazione; a destra, i cilindretti contenenti il gel dopo il successivo periodo di invecchiamento. ....	56
<b>Figura 5.14:</b> A sinistra sono mostrati i monoliti di aerogel mantenuti nei cilindretti al termine del trattamento di essiccamento supercritico; a destra, gli stessi campioni dopo il trasferimento in provetta per la successiva caratterizzazione. ....	56
<b>Figura 5.15:</b> A sinistra è riportato il sistema al raggiungimento della gelificazione; a destra, i cilindretti contenenti il gel ottenuti al termine dell'invecchiamento. ....	57
<b>Figura 5.16:</b> A sinistra compaiono i monoliti di aerogel all'interno dei cilindretti al completamento dell'essiccamento supercritico; a destra, i campioni raccolti in provetta e destinati alle analisi di laboratorio. ....	58
<b>Figura 5.17:</b> A sinistra, il sistema osservato al completamento della gelificazione; a destra, i cilindretti contenenti il gel al termine del periodo di invecchiamento in 2-butanolo. ....	59
<b>Figura 5.18:</b> A sinistra, i monoliti di aerogel ancora presenti nei cilindretti al termine del processo di essiccamento supercritico; a destra, i campioni successivamente raccolti in provetta per le attività di caratterizzazione. ....	59
<b>Figura 5.19:</b> A sinistra, il sistema al termine della gelificazione; a destra, i cilindretti contenenti il gel dopo l'invecchiamento svolto in 2-butanolo. ....	60
<b>Figura 5.20:</b> A sinistra, i monoliti di aerogel visibili nei cilindretti dopo l'essiccamento supercritico; a destra, i campioni disposti in provetta per le successive analisi di caratterizzazione. ....	60
<b>Figura 5.21:</b> A sinistra è rappresentato il sistema al completamento della gelificazione; a destra, i cilindretti contenenti il gel alla conclusione della fase di invecchiamento. ....	61
<b>Figura 5.22:</b> A sinistra si osservano i monoliti di aerogel presenti nei cilindretti al termine della procedura di essiccamento supercritico; a destra, i campioni prelevati e collocati in provetta per le successive analisi di caratterizzazione. ....	61
<b>Figura 5.23:</b> A sinistra, il sistema alla fine del processo di gelificazione; a destra, i cilindretti contenenti il gel una volta concluso l'invecchiamento. ....	62
<b>Figura 5.24:</b> A sinistra sono mostrati i monoliti di aerogel all'interno dei cilindretti al completamento dell'essiccamento supercritico; a destra, i campioni trasferiti in provetta e destinati alle fasi di caratterizzazione. ....	62
<b>Figura 6.1:</b> Curve termogravimetriche dei campioni sottoposti ad invecchiamento in EtOH o in soluzione di EtOH saturata con $\beta$ -MCD per tre e sette giorni. ....	65
<b>Figura 6.2:</b> Curve TGA dei campioni invecchiati in 2-propanolo puro per tre e sette giorni. ....	67
<b>Figura 6.3:</b> Profili termogravimetrici dei campioni invecchiati in 2-butanolo puro per tre e sette giorni. ....	68
<b>Figura 6.4:</b> Curve TGA acquisite per i campioni con $\beta$ -MCD dopo tre e sette giorni di trattamento di aging nei tre solventi impiegati. ....	69
<b>Figura 6.5:</b> Curve TGA dei campioni di sola silice sottoposti a tre e sette giorni di aging nei tre solventi considerati. ....	70

<b>Figura 6.6:</b> Spettri FT-IR dei campioni invecchiati in etanolo o in soluzione di etanolo saturata con $\beta$ -MCD, acquisiti in vuoto. ....	71
<b>Figura 6.7:</b> Spettri FT-IR relativi ai campioni sottoposti ad invecchiamento in 2-propanolo puro, acquisiti in vuoto. ....	73
<b>Figura 6.8:</b> Andamento degli spettri FT-IR relativi ai campioni ibridi e di sola silice invecchiati in 2-butanolo per tre e sette giorni, acquisiti in vuoto. ....	74
<b>Figura 6.9:</b> Spettri FT-IR degli aerogel ibridi silice- $\beta$ -MCD sottoposti ad invecchiamento per tre e sette giorni nei differenti solventi impiegati. Le misure sono state eseguite in vuoto. ....	75
<b>Figura 6.10:</b> Andamento degli spettri FT-IR degli aerogel di sola silice sottoposti ad aging di diversa durata (3 e 7 giorni) nei tre solventi considerati. Le misure sono state effettuate in vuoto. ....	76
<b>Figura 6.11:</b> Isoterme di adsorbimento/desorbimento di azoto relative agli aerogel invecchiati in EtOH/soluzione di EtOH satura di $\beta$ -MCD per durate di tre e sette giorni. ....	77
<b>Figura 6.12:</b> Curve di distribuzione delle dimensioni dei pori degli aerogel sottoposti ad invecchiamento in EtOH/soluzione di EtOH satura di $\beta$ -MCD per tre e sette giorni. ....	78
<b>Figura 6.13:</b> Isoterme di adsorbimento e desorbimento di azoto degli aerogel sottoposti ad invecchiamento in 2-propanolo puro per tre e sette giorni. ....	79
<b>Figura 6.14:</b> Distribuzione dimensionale dei pori dei campioni sottoposti ad aging in 2-propanolo puro per durate di tre e sette giorni. ....	80
<b>Figura 6.15:</b> Isoterme di adsorbimento/desorbimento di azoto dei campioni invecchiati in 2-butanolo puro per periodi di tre e sette giorni. ....	81
<b>Figura 6.16:</b> Distribuzione delle dimensioni dei pori dei campioni sottoposti alla fase di aging in 2-butanolo puro per differenti durate (tre e sette giorni). ....	82
<b>Figura 6.17:</b> Isoterme di adsorbimento/desorbimento di azoto degli aerogel ibridi silice- $\beta$ -MCD sottoposti ad aging, per durate di tre e sette giorni, nei tre differenti solventi di invecchiamento considerati. ....	83
<b>Figura 6.18:</b> Curve di distribuzione dei diametri dei pori dei campioni contenenti $\beta$ -MCD, ottenuti dopo la fase di invecchiamento nei tre differenti solventi impiegati, condotta per durate di tre e sette giorni. ....	84
<b>Figura 6.19:</b> Isoterme di adsorbimento/desorbimento di azoto riguardanti gli aerogel di sola silice, sottoposti alla fase di invecchiamento nei tre differenti solventi utilizzati per tre e sette giorni. ....	85
<b>Figura 6.20:</b> Profili di distribuzione dimensionale dei pori dei campioni di sola silice invecchiati per tre e sette giorni nei tre solventi considerati. ....	85
<b>Figura 6.21:</b> Micrografie FESEM relative ai quattro aerogel invecchiati in EtOH/ soluzione di EtOH saturata con $\beta$ -MCD: (A) “3gg_10%_CD”, (B) “3gg_no_CD”, (C) “7gg_10%_CD” e (D) “7gg_no_CD”. ....	87
<b>Figura 6.22:</b> Immagini FESEM dei quattro aerogel invecchiati in 2-propanolo puro: (A) “3gg_10%_CD_2-propanolo”, (B) “3gg_no_CD_2-propanolo”, (C) “7gg_10%_CD_2-propanolo” e (D) “7gg_no_CD_2-propanolo”. ....	88
<b>Figura 6.23:</b> Micrografie FESEM relative ai quattro campioni sottoposti ad aging in 2-butanolo puro: (A) “3gg_10%_CD_2-butanolo”, (B) “3gg_no_CD_2-butanolo”, (C) “7gg_10%_CD_2-butanolo” e (D) “7gg_no_CD_2-butanolo”. ....	88

## Lista delle tabelle

<b>Tabella 1.1:</b> Parametri chiave che influenzano la gelificazione degli aerogel di silice e loro effetti sulla microstruttura. ....	6
<b>Tabella 1.2:</b> Range tipici dei principali parametri caratteristici degli aerogel di silice.....	22
<b>Tabella 2.1:</b> Parametri chimico-fisici comparativi delle ciclodestrine naturali [77]. ....	31
<b>Tabella 6.1:</b> Valori di perdita di massa (%) calcolati nell'intervallo 150-800°C per gli aerogel di sola silice e per quelli ibridi silice- $\beta$ -MCD. ....	70
<b>Tabella 6.2:</b> Valori di superficie specifica e volume poroso ottenuti dalle analisi di adsorbimento/desorbimento di azoto per gli aerogel di sola silice ed ibridi silice- $\beta$ -MCD invecchiati in EtOH, 2-propanolo e 2-butanolo. ....	86
<b>Tabella 6.3:</b> Valori di densità media apparente e di ritiro volumico, con i relativi errori sperimentali, degli aerogel di sola silice ed ibridi silice- $\beta$ -MCD sintetizzati. ....	90



# Lista degli acronimi

**$\alpha$ -CD:**  $\alpha$ -ciclodestrina  
 **$\beta$ -CD:**  $\beta$ -ciclodestrina  
 **$\beta$ -MCD:**  $\beta$ -metil-ciclodestrina  
 **$\gamma$ -CD:**  $\gamma$ -ciclodestrina  
**APD:** Ambient Pressure Drying (Essiccamento a pressione ambiente)  
**BET:** Brunauer–Emmett–Teller  
**BJH:** Barrett-Joyner-Halenda  
**BTESE:** Bis(trietossisilile)etano  
**CD:** Ciclodestrina  
**CGTasi:** Cyclodextrin Glycosyltransferase  
**CO:** Monossido di carbonio  
**CO<sub>2</sub>:** Anidride carbonica  
**Co:** Cobalto  
**DFT:** Density Functional Theory  
**DVS:** Dynamic Vapor Sorption  
**EDS:** Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (Spettroscopia a dispersione di energia dei raggi X)  
**EtOH:** Etanolo  
**FESEM:** Field Emission Scanning Electron Microscopy (Microscopia elettronica a scansione ad emissione di campo)  
**FT-IR:** Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier)  
**HCl:** Acido cloridrico  
**H<sub>2</sub>O:** Acqua  
**HIV:** Human Immunodeficiency Virus  
**HMDS:** Esametildisilazane  
**HTSCD:** High Temperature Supercritical Drying (Essiccamento supercritico ad alta temperatura)  
**HVAC:** Heating, Ventilation and Air Conditioning (Impianti di riscaldamento, ventilazione e condizionamento dell'aria)  
**IUPAC:** International Union of Pure and Applied Chemists  
**LTSCD:** Low Temperature Supercritical Drying (Essiccamento supercritico a bassa temperatura)  
**MTES:** Metiltrietossisilano  
**MTMS:** Metiltrimetossisilano  
**NH<sub>3</sub>:** Ammoniaca  
**NH<sub>4</sub>F:** Fluoruro di ammonio  
**NH<sub>4</sub>OH:** Idrossido di ammonio  
**PCM:** Phase Change Materials (Materiali a cambiamento di fase)  
**Pd:** Palladio  
**PMSQ:** Polimetilsilsesquiossano  
**Pt:** Platino  
**SARS-CoV-2:** Severe Acute Respiratory Syndrome Coronavirus 2  
**SCD:** Supercritical Drying (Essiccamento supercritico)  
**Si:** Silicio  
**Sr<sup>2+</sup>:** Ioni stronzio  
**TGA:** Thermogravimetric Analysis (Analisi termogravimetrica)  
**TEOS:** Tetraetilortosilicato

**TMCS:** Trimetilclorosilano

**TMOS:** Tetrametilortosilicato

**UV:** Ultravioletto

**3gg\_no\_CD:** Sintesi aerogel di sola silice invecchiato per 3 giorni in etanolo

**3gg\_10%\_CD:** Sintesi aerogel ibrido silice- $\beta$ -metilciclodestrina contenente il 10% in peso di  $\beta$ -metilciclodestrina, invecchiato per 3 giorni in soluzione di etanolo saturata di  $\beta$ -metilciclodestrina

**7gg\_no\_CD:** Sintesi aerogel di sola silice invecchiato per 7 giorni in etanolo

**7gg\_10%\_CD:** Sintesi aerogel ibrido silice- $\beta$ -metilciclodestrina contenente il 10% in peso di  $\beta$ -metilciclodestrina, invecchiato per 7 giorni in soluzione di etanolo saturata di  $\beta$ -metilciclodestrina

**3gg\_no\_CD\_2-propanolo:** Sintesi aerogel di sola silice invecchiato per 3 giorni in 2-propanolo

**3gg\_10%\_CD\_2-propanolo:** Sintesi aerogel ibrido silice- $\beta$ -metilciclodestrina contenente il 10 % in peso di  $\beta$ -metilciclodestrina, invecchiato per 3 giorni in 2-propanolo

**7gg\_no\_CD\_2-propanolo:** Sintesi aerogel di sola silice invecchiato per 7 giorni in 2-propanolo

**7gg\_10%\_CD\_2-propanolo:** Sintesi aerogel ibrido silice- $\beta$ -metilciclodestrina contenente il 10 % in peso di  $\beta$ -metilciclodestrina, invecchiato per 7 giorni in 2-propanolo

**3gg\_no\_CD\_2-butanolo:** Sintesi aerogel di sola silice invecchiato per 3 giorni in 2-butanolo

**3gg\_10%\_CD\_2-butanolo:** Sintesi aerogel ibrido silice- $\beta$ -metilciclodestrina contenente il 10% in peso di  $\beta$ -metilciclodestrina, invecchiato per 3 giorni in 2-butanolo

**7gg\_no\_CD\_2-butanolo:** Sintesi aerogel di sola silice invecchiato per 7 giorni in 2-butanolo

**7gg\_10%\_CD\_2-butanolo:** Sintesi aerogel ibrido silice- $\beta$ -metilciclodestrina contenente il 10% in peso di  $\beta$ -metilciclodestrina, invecchiato per 7 giorni in 2-butanolo

# Introduzione

Negli ultimi decenni, gli aerogel di silice hanno attirato un crescente interesse scientifico ed industriale grazie alle loro peculiari proprietà fisiche e strutturali. Questi materiali, caratterizzati da una porosità estremamente elevata e da una densità molto ridotta, presentano un'alta superficie specifica ed una conducibilità termica tra le più basse tra i solidi conosciuti. Tali caratteristiche ne hanno favorito l'impiego in ambiti molto differenti, che spaziano dall'isolamento termico alla catalisi, dall'adsorbimento di sostanze al rilascio controllato di principi attivi in campo farmaceutico. Tuttavia, nonostante l'ampio potenziale applicativo, gli aerogel di silice soffrono di una notevole fragilità meccanica e di una certa instabilità.

Per superare queste criticità, una strategia ampiamente adottata consiste nella realizzazione di aerogel ibridi, nei quali la matrice inorganica viene combinata con componenti organiche o biomolecolari in grado di migliorarne la resistenza ed introdurre funzionalità aggiuntive. Tra i composti organici più promettenti in tale contesto si collocano le ciclodestrine, oligosaccaridi ciclici dotati di una struttura toroidale che conferisce loro una cavità interna idrofobica ed una superficie esterna idrofilica. Questa configurazione permette la formazione di complessi di inclusione con numerose molecole organiche, rendendo le ciclodestrine particolarmente versatili per applicazioni nel settore farmaceutico, biomedico, cosmetico, alimentare ed ambientale. In particolare, la  $\beta$ -metil-ciclodestrina, una derivata parzialmente metilata della  $\beta$ -ciclodestrina, presenta una migliore compatibilità con solventi organici ed una maggiore stabilità termica, risultando adatta per l'integrazione in matrici organiche.

La combinazione tra silice e ciclodestrine consente di ottenere materiali ibridi in cui le proprietà di stabilità e porosità della matrice inorganica si sommano alle capacità di riconoscimento molecolare e adsorbimento selettivo della componente organica. Nonostante il crescente interesse verso questa tipologia di materiali, la letteratura riporta ancora un numero molto limitato di studi sulla sintesi di aerogel ibridi silice- $\beta$ -metil-ciclodestrina. Nella maggior parte dei casi, l'inclusione della ciclodestrina avviene tramite procedure di grafting post-sintesi o mediante l'impiego di derivati complessi, mentre l'approccio diretto one-pot, che permetterebbe di inglobare la ciclodestrina durante la formazione del reticolo silicico migliorandone l'omogeneità e l'efficienza, risulta ancora poco studiato.

In questo contesto si inserisce il presente lavoro di tesi, che si propone di sviluppare ed ottimizzare la sintesi di aerogel ibridi silice- $\beta$ -metil-ciclodestrina mediante processo sol-gel, seguito da essiccamento in CO<sub>2</sub> supercritica. L'obiettivo principale è valutare l'influenza di alcuni parametri chiave, quali il tipo di solvente (etanolo, 2-propanolo e 2-butanolo) e la durata (3 e 7 giorni) della fase di invecchiamento sulla microstruttura, sulla stabilità della componente organica e sulle proprietà chimico-fisiche dei materiali ottenuti. L'attività sperimentale è stata svolta prendendo come riferimento procedure consolidate in letteratura, opportunamente adattate per migliorare la riproducibilità e la stabilità dei campioni.

Nel primo capitolo viene descritta, in generale, la tecnica di sintesi sol-gel, illustrandone le diverse fasi ed i principi fondamentali. Successivamente vengono approfondite le proprietà fisiche e strutturali degli aerogel di silice e le loro principali applicazioni.

Nel secondo capitolo si approfondisce il tema delle ciclodestrine, descrivendone la struttura, le proprietà chimico-fisiche, le metodologie di sintesi ed i principali settori d'impiego.

Nel terzo capitolo sono affrontati gli aspetti teorici riguardanti gli aerogel ibridi silice- $\beta$ -metil-ciclodestrina, con particolare riferimento ai diversi approcci di sintesi proposti in letteratura ed alle loro applicazioni. Inoltre, sono illustrati gli obiettivi della presente tesi.

Nel quarto capitolo vengono presentati i materiali impiegati e le metodologie sperimentali adottate per la preparazione e la caratterizzazione degli aerogel ottenuti.

Nel quinto capitolo vengono riportate in dettaglio le prove di sintesi realizzate, mettendo in evidenza le variazioni introdotte in ciascuna di esse.

Nel sesto capitolo sono discussi i risultati delle analisi termogravimetriche, di spettroscopia infrarossa e di adsorbimento/desorbimento di azoto, condotte sui campioni sintetizzati.

Infine, nel settimo capitolo, sulla base dei risultati ottenuti, sono raccolte le conclusioni ed i possibili sviluppi futuri degli aerogel ibridi silice- $\beta$ -metil-ciclodestrina

# 1. Aerogel di silice

## 1.1 Definizione di un aerogel

Gli aerogel sono materiali solidi altamente porosi, caratterizzati da una struttura tridimensionale formata da nanoparticelle collegate tra loro a costituire una rete continua. In questa architettura, la fase solida occupa soltanto una frazione minima del volume totale, mentre il resto è costituito da aria o da vuoto, con porosità che può superare il 99% [1][2].

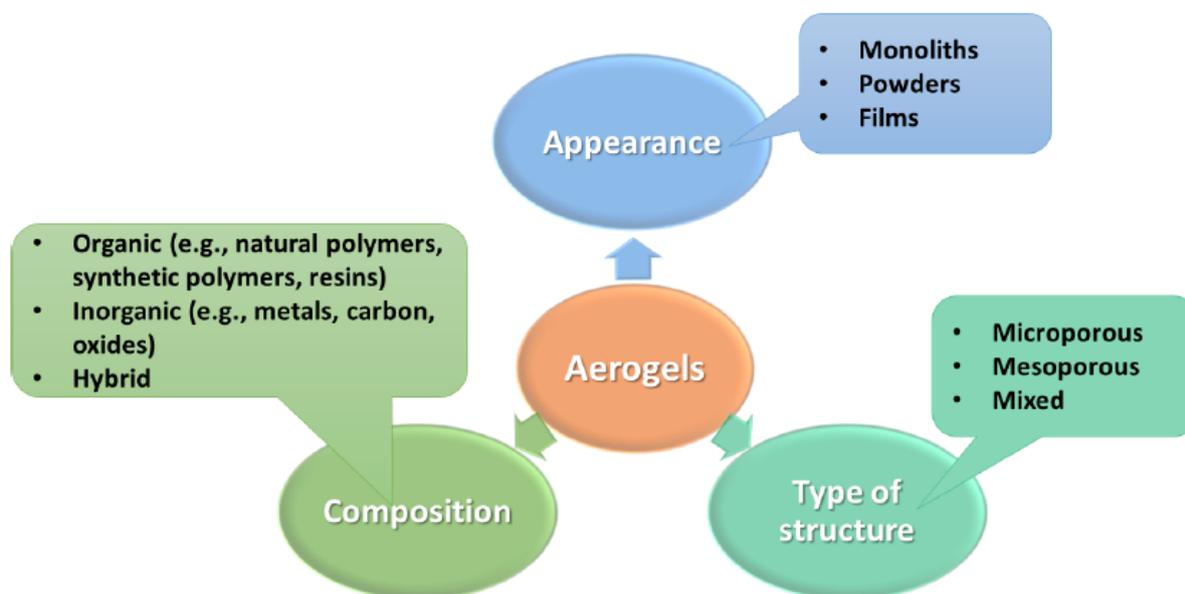
Il termine *aerogel* deriva dal fatto che tali materiali si ottengono a partire da un *gel umido* (idrogel o alcogel), nel quale la fase liquida contenuta nei pori viene rimossa tramite particolari procedure di essiccamento che impediscono il collasso della struttura. A seconda della tecnica impiegata, il solvente può essere eliminato mediante essiccamento supercritico con CO<sub>2</sub> o alcoli, tramite essiccamento a pressione ambiente con opportuni trattamenti superficiali o mediante liofilizzazione. Il risultato finale è una rete solida altamente porosa, in cui la fase liquida originaria è sostituita da aria. La combinazione tra elevata porosità e bassissima densità conferisce agli aerogel proprietà uniche, come un'area superficiale molto estesa (fino a 1000 m<sup>2</sup>/g), un indice di rifrazione vicino a quello dell'aria e una conducibilità termica tra le più basse conosciute per materiali solidi [1][2][3].

Dal punto di vista morfologico, la microstruttura tipica di un aerogel è costituita da *particelle primarie* dell'ordine di pochi nanometri che si aggregano in *particelle secondarie* più grandi, connesse tra loro tramite colli sottili. Questo porta a una disposizione cosiddetta "a collana di perle" (*pearl-necklace structure*), che spiega la fragilità meccanica intrinseca del materiale [1][4].

Gli aerogel possono essere classificati in base a diversi criteri:

- *Composizione chimica*: possono essere inorganici (silice, allumina, zirconia), organici (resorcinolo-formaldeide, cellulosa), carboniosi (da pirolisi di aerogel organici) oppure ibridi, quando una matrice inorganica è combinata con componenti organici o biomolecolari al fine di introdurre nuove funzionalità o migliorare le proprietà meccaniche [5][6];
- *Struttura porosa*: in funzione delle dimensioni medie dei pori, gli aerogel si distinguono in microporosi (<2 nm), mesoporosi (2–50 nm) e macroporosi (>50 nm), secondo la classificazione IUPAC [2][4];
- *Forma macroscopica*: possono presentarsi come monoliti trasparenti, granuli, polveri o film sottili, a seconda del metodo di preparazione e delle condizioni di essiccamento [6][7].

Nella Figura 1.1 è riportata una rappresentazione schematica dei principali criteri di classificazione degli aerogel [8]. Tra i vari tipi, gli *aerogel di silice* rappresentano la categoria più studiata e diffusa, sia per motivi economici (la silice è un materiale a basso costo e ampiamente disponibile) sia per le proprietà straordinarie che li rendono idonei a numerose applicazioni tecnologiche, dall'isolamento termico alla catalisi fino al rilascio controllato di farmaci [3][7].



**Figura 1.1:** Schema di classificazione degli aerogel in base alla composizione chimica, alla struttura porosa e alla forma macroscopica [8].

## 1.2 Tecnica sol-gel per la sintesi degli aerogel di silice

L'approccio sol-gel ha radici storiche che risalgono all'inizio del XX secolo, quando furono condotti i primi studi sulla trasformazione di soluzioni di silice in gel vetrosi. A partire dagli anni '30, con i lavori pionieristici di Kistler sugli aerogel, la tecnica ha iniziato a diffondersi come metodo innovativo per ottenere materiali altamente porosi [2][5]. Negli anni successivi, grazie ai contributi di Brinker e Scherer, il processo è stato codificato in termini chimici e ingegneristici, diventando un riferimento per la preparazione di ossidi inorganici e, in particolare, per la produzione di aerogel di silice [7][8].

La tecnica sol-gel rappresenta il metodo più diffuso e consolidato per la preparazione degli aerogel di silice, grazie alla sua versatilità, all'elevato controllo sui parametri di sintesi e alla possibilità di ottenere materiali con proprietà strutturali e funzionali modulabili [2][3][7][8]. Il processo è caratterizzato da una successione di fasi che portano alla formazione di una rete tridimensionale nanoporosa a partire da precursori molecolari, tipicamente alcossidi o sali di silicio, e che culminano nella produzione di un solido altamente poroso e a bassa densità.

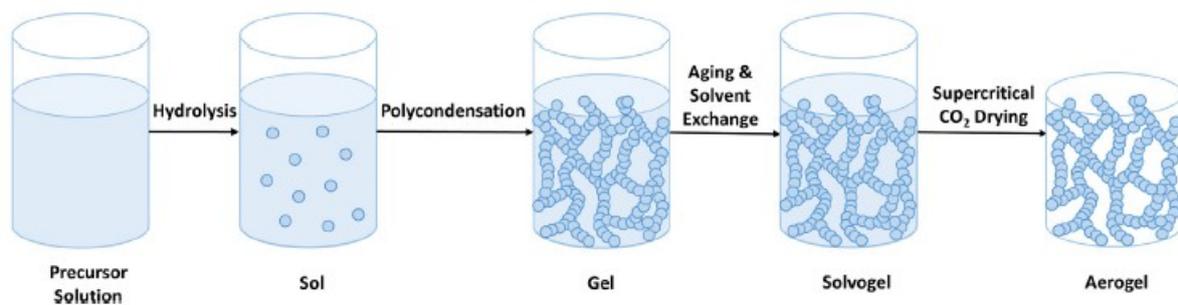
In termini generali, la sintesi di un aerogel di silice tramite approccio sol-gel può essere suddivisa in tre passaggi principali:

1. *Preparazione e gelificazione del sol*: in questa fase le molecole del precursore subiscono reazioni di idrolisi e condensazione, che portano alla formazione di un reticolo tridimensionale. La soluzione iniziale (sol) evolve quindi verso una struttura continua, dando origine a un gel [2][5];
2. *Invecchiamento (aging)*: il gel appena formato presenta una rete fragile e instabile. Durante l'invecchiamento, che avviene in presenza del solvente originale o di soluzioni specifiche, si verificano fenomeni di condensazione secondaria, accrescimento dei "colli" tra particelle e processi di dissoluzione-ricristallizzazione (Ostwald ripening), che rafforzano il reticolo e ne riducono la suscettibilità al collasso nelle fasi successive [3][6];

3. *Essiccamento*: rappresenta la fase più critica, in quanto consiste nella rimozione del solvente intrappolato nei pori del gel senza danneggiare la delicata struttura nanoporosa. Le principali tecniche impiegate comprendono l'essiccamento supercritico ad alta e bassa temperatura e l'essiccamento a pressione ambiente (APD), ognuna con vantaggi e limiti in termini di costi, resa e proprietà del materiale finale [9][10][11].

In Figura 1.2 è riportata una rappresentazione schematica delle tre fasi principali del processo sol-gel che portano alla formazione dell'aerogel di silice [6].

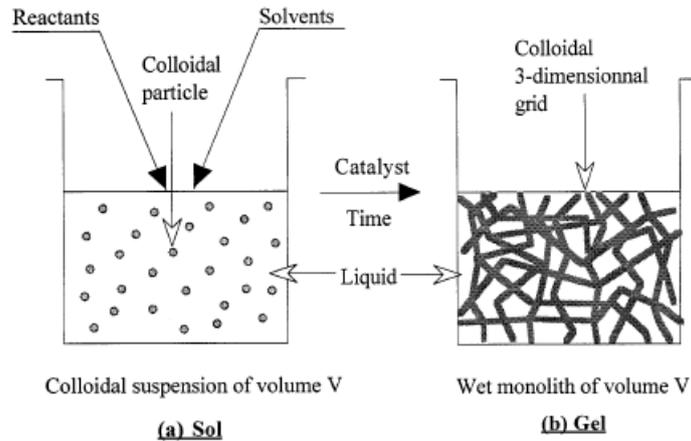
Le tre fasi del processo sol-gel rappresentano uno schema comune per la maggior parte delle sintesi di aerogel, ma le condizioni operative (precursore, catalizzatore, pH, solvente, tempi di invecchiamento e metodo di essiccamento) permettono di modulare la microstruttura e quindi le proprietà dell'aerogel [3][7]. Questa flessibilità rende il processo sol-gel adattabile alla produzione, non solo aerogel di silice puri, ma anche di sistemi ibridi e compositi con funzionalità organiche, inorganiche o polimeriche integrate già in fase sol [4][8][12]. Proprio la possibilità di adattare il processo a esigenze differenti spiega perché la tecnica sol-gel sia considerata il metodo di riferimento per la sintesi degli aerogel di silice [2][3][4].



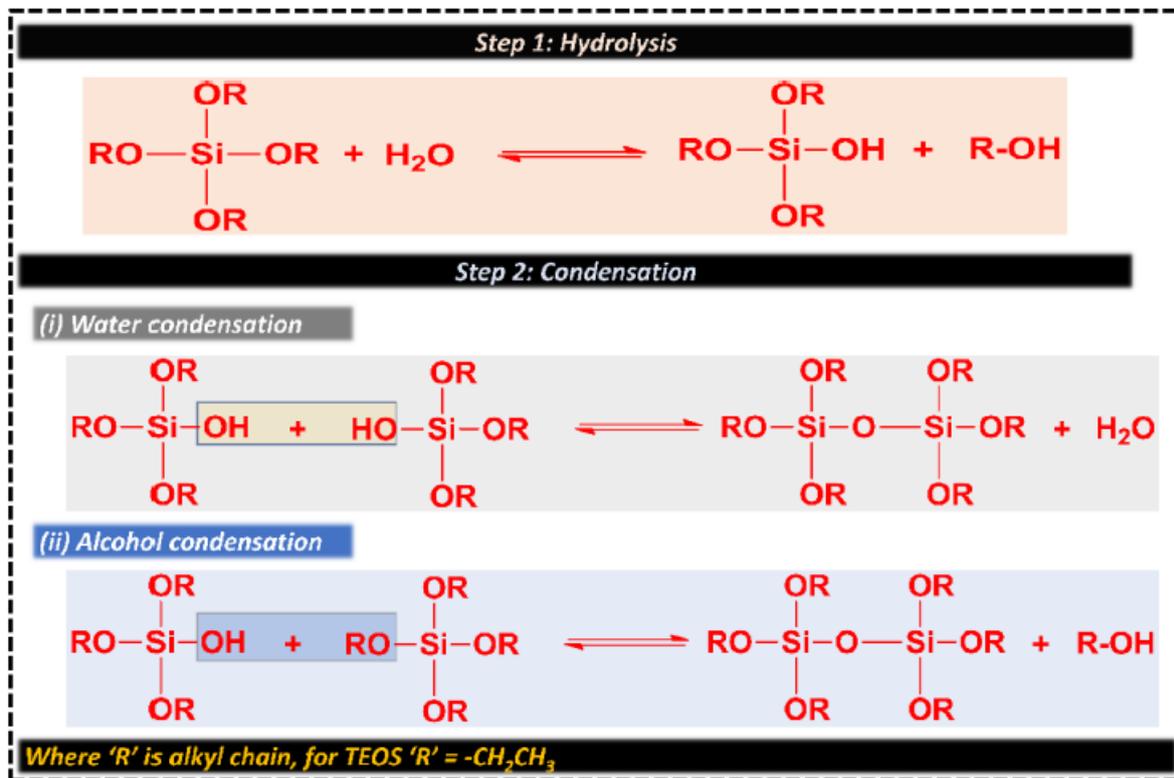
**Figura 1.2:** Schema rappresentativo delle tre fasi principali del processo sol-gel per la sintesi di aerogel di silice: gelificazione, invecchiamento ed essiccamento [6].

### 1.2.1 Gelificazione

La gelificazione rappresenta il cuore del processo sol-gel, in quanto da questa fase prende forma la struttura che condiziona le proprietà dell'aerogel di silice. A partire da un precursore della silice, solitamente un alcossido o un silicato alcalino, disciolto in un solvente alcolico appropriato, ha inizio la reazione di *idrolisi*, durante la quale i gruppi alcossilici ( $-OR$ ) del precursore vengono sostituiti da gruppi idrossilici ( $-OH$ ), formando così i gruppi silanoli ( $Si-OH$ ) e dando origine ad una dispersione colloidale denominata *sol*. Successivamente, i silanoli formati partecipano a reazioni di *condensazione*, che portano alla formazione di legami silossanici ( $Si-O-Si$ ), con rilascio di alcol o acqua a seconda del tipo di reazione di condensazione che avviene (rispettivamente *alcohol condensation* oppure *water condensation*). Durante questa reazione si ha quindi l'unione progressiva delle particelle in una *rete tridimensionale continua*. Inoltre, è in questo stadio che la soluzione perde fluidità e si trasforma in un *gel*, all'interno del quale la fase liquida rimane intrappolata nei pori della struttura. Nelle Figure 1.3 e 1.4 sono riportati, rispettivamente, il passaggio dal sol al gel ed i meccanismi di idrolisi e condensazione che portano alla formazione della rete tridimensionale di silice a partire da un precursore alcossidico [3][5]. L'equilibrio tra idrolisi e condensazione, così come la velocità con cui esse avvengono, risulta determinante per la morfologia del reticolo e per le proprietà finali dell'aerogel di silice [2][13][14].



**Figura 1.3:** Schema concettuale del processo sol-gel: transizione da sol (sospensione colloidale) a gel (reticolo tridimensionale continuo) [5].



**Figura 1.4:** Schema delle reazioni di idrolisi e condensazione nel processo sol-gel per la formazione del gel di silice da un precursore alcossido (TEOS) [3].

Il tipo di precursore utilizzato influenza in maniera significativa la cinetica e la resa della gelificazione. Gli *alcossisilani*, come il tetrametilortosilicato (TMOS) e il tetraetilortosilicato (TEOS), sono i precursori più impiegati per la produzione di aerogel ad alta purezza, in quanto garantiscono una buona reattività e permettono un ottimo controllo della microstruttura [2][13]. Tra i due, il TMOS risulta generalmente più reattivo per la maggiore miscibilità con l'acqua e per la maggiore labilità dei gruppi metossilici, mentre il TEOS, grazie alla maggiore stabilità e alla minore tossicità, è spesso preferito nelle sintesi in etanolo, specialmente quando si punta

ad ottenere aerogel monolitici trasparenti [2][3]. In alternativa, possono essere impiegati i *silicati alcalini*, come il silicato di sodio, che costituiscono una via molto più economica e sostenibile. Questi richiedono tuttavia una neutralizzazione preliminare e strategie di scambio di solvente per garantire omogeneità, risultando particolarmente adatti in combinazione con tecniche di essiccamento a pressione ambiente [9][15]. Negli ultimi anni, è cresciuto inoltre l'impiego di *silani organo-funzionalizzati*, come metiltrietossisilano (MTES) o il metiltrimetossisilano (MTMS), che consentono di introdurre gruppi organici già in fase di gelificazione, realizzando materiali ibridi di silice in cui la funzionalità organica e quella inorganica coesistono nella stessa rete [4][8][12]. In particolare, l'utilizzo di MTMS con precursori tradizionali (TEOS) permette di ridurre la fragilità dei monoliti e di limitare il ritiro volumico durante l'essiccamento [16]. Un altro esempio è rappresentato dal *bis(trietossisilile)etano (BTESE)*, un organosilano che consente di introdurre legami organici flessibili nella struttura reticolare inorganica, migliorando l'elasticità e la resistenza meccanica degli aerogel senza compromettere leggerezza e porosità [17].

Il tipo di gelificazione è strettamente legato al *pH della soluzione*, che viene regolato mediante l'aggiunta di opportuni *catalizzatori* [13][18][19]. Questi ultimi servono anche ad aumentare le cinetiche delle reazioni di idrolisi e di condensazione in quanto esse risultano molto lente [2]. In ambiente *acido*, ottenuto ad esempio con HCl, la reazione di idrolisi è favorita mentre quella di condensazione è rallentata: in queste condizioni prevale un *percorso di crescita di tipo polimerico*, caratterizzato dalla formazione di reticoli più omogenei, sebbene i tempi di gelificazione siano più lunghi [17][18][19]. In ambiente *basico*, ottenuto con catalizzatori come NH<sub>3</sub> o ammine organiche, la reazione di condensazione è invece predominante: qui si segue un *percorso di tipo colloidale*, basato sull'aggregazione di particelle primarie, che porta ad una gelificazione molto più rapida e alla formazione di reticoli con colli più robusti e porosità più elevata [13][17][18][19]. Questo regime è anche alla base della sintesi di Stöber, che porta alla formazione di particelle di silice monodisperse in alcol e ammoniacca [19]. Una strategia diffusa è l'approccio "*a due stadi*", in cui si combina una prima fase acida, utile per ottenere un reticolo più omogeneo, con una successiva fase basica che accelera la condensazione e rende la struttura più resistente [14][18]. In alcuni casi particolari vengono infine impiegati *catalizzatori fluorurati* (es. NH<sub>4</sub>F), che stimolano fortemente la condensazione e incrementano la ramificazione della struttura dell'aerogel di silice, pur richiedendo cautela per la loro elevata reattività [20].

Oltre al pH, un parametro fondamentale è il *rapporto molare acqua/silicio (H<sub>2</sub>O/Si)*, che condiziona direttamente il grado di idrolisi e i tempi di gelificazione. Rapporti elevati favoriscono un'idrolisi più completa dei precursori e accorciano i tempi di gelificazione, portando spesso a materiali più porosi; tuttavia, un eccesso di acqua può favorire fenomeni di ritiro marcato durante l'essiccamento. Rapporti troppo bassi, invece, limitano l'idrolisi e portano a reticoli meno sviluppati, con presenza di gruppi OR residui [13][14][21]. Il rapporto molare H<sub>2</sub>O/Si influenza non solo i tempi di gelificazione, ma anche la morfologia delle particelle che si formano. Nel caso del *TEOS*, l'uso di catalizzatori acidi diluiti consente di ottenere microsfele di silice con diametri di poche decine di micrometri. In particolare, valori di H<sub>2</sub>O/TEOS pari a 1–1,5 portano a particelle di dimensioni comprese tra 10 e 60 μm quando si impiegano acidi forti, mentre rapporti leggermente più elevati (1,5–4) risultano più adatti in presenza di acidi deboli. Anche con il *TMOS* si osserva una dipendenza diretta tra contenuto di acqua e proprietà del sol: un aumento progressivo dell'H<sub>2</sub>O rispetto al precursore porta, infatti, a particelle di dimensioni inferiori oltre a ridurre sensibilmente il tempo di gelificazione [7]. Per garantire la completa reazione del TMOS è necessario disporre di almeno il quadruplo di acqua rispetto al precursore [5][13].

Infine, la scelta del solvente, la concentrazione del precursore e la temperatura di reazione costituiscono variabili operative altrettanto importanti. Alcoli impiegati come solventi (etanolo o metanolo) sono preferiti per solubilizzare i precursori alcossidici e modulare la velocità di reazione. La concentrazione del precursore di silicio influenza direttamente il tempo di gelificazione: sol più diluiti portano a tempi di gelificazione più lunghi e alla formazione di reticoli meno compatti, caratterizzati da porosità più elevata, mentre concentrazioni maggiori favoriscono una gelificazione rapida ma conducono a strutture più fragili e soggette a fenomeni di cracking [13][14]. In modo analogo, un aumento controllato di temperatura accelera le reazioni di idrolisi e di condensazione, mentre valori troppo elevati possono compromettere l'omogeneità del sol e favorire separazioni di fase [13].

Per maggiore chiarezza, nella Tabella 1.1 sono sintetizzati i principali parametri che influenzano la gelificazione degli aerogel di silice e i loro effetti sulla microstruttura.

**Tabella 1.1:** Parametri chiave che influenzano la gelificazione degli aerogel di silice e loro effetti sulla microstruttura.

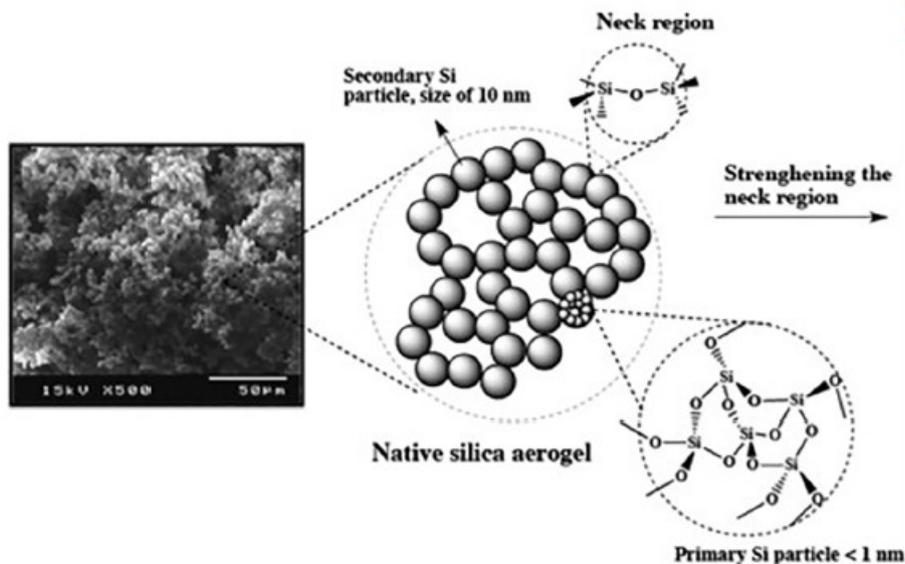
<b>Parametro</b>	<b>Effetto sulla gelificazione e sulla microstruttura</b>	<b>Riferimenti</b>
Precursori (TEOS, TMOS, MTMS)	TMOS più reattivo; TEOS più stabile e meno tossico; MTMS riduce ritiro e fragilità.	[2][3][8][13][16]
pH e catalizzatori	Ambiente acido → idrolisi favorita, reticoli più omogenei (percorso polimerico); Ambiente basico → condensazione accelerata, gelificazione rapida e reticolo più poroso (percorso colloidale); approccio “a due stadi” bilancia omogeneità e resistenza.	[13][14][17][18][19]
Rapporto H <sub>2</sub> O/Si	Rapporti elevati → idrolisi completa e tempi di gelificazione ridotti; rapporti bassi → reticoli meno sviluppati.	[2][7]
Solvente scelto, concentrazione di precursore e temperatura di reazione	Alcoli impiegati come solventi modulano la cinetica; sol diluiti → reticoli meno compatti; concentrazioni elevate → gelificazioni rapide ma reticoli fragili; aumento moderato della temperatura accelera le reazioni, eccessivo aumento genera disomogeneità.	[13][14]

## 1.2.2 Invecchiamento

La fase di *invecchiamento o aging* rappresenta un passaggio fondamentale del processo sol-gel, successivo alla gelificazione, in cui il reticolo appena formato viene lasciato maturare all'interno del solvente o in soluzioni specifiche. Subito dopo la formazione, il gel si presenta fragile e instabile: l'aging consente di consolidarne la struttura, riducendo la suscettibilità al collasso durante l'essiccamento e stabilizzando le proprietà del materiale [3][5][13].

Due sono i fenomeni principali che caratterizzano questa fase:

1. *crescita dei colli (neck growth)*, che consiste nell'ispessimento delle zone di contatto tra le particelle secondarie del gel, come mostrato in figura 1.5 [3]. Questo processo è reso possibile dal deposito della silice disciolta in prossimità di questi colli, con un conseguente aumento della rigidità del reticolo e riduzione della probabilità di fratture nella struttura [22][23].
2. *maturazione di Ostwald*, fenomeno guidato dalla termodinamica, in cui le particelle più piccole tendono a dissolversi nel solvente per poi ridepositarsi sulle particelle più grandi facendole crescere ulteriormente. Ne consegue una riduzione dell'energia superficiale complessiva del sistema ed una maggiore omogeneizzazione del reticolo [13][23].

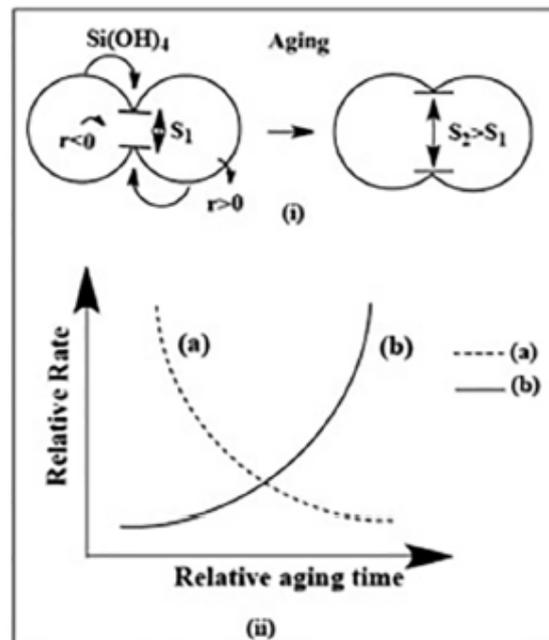


**Figura 1.5:** Schema rappresentativo del processo con cui le particelle secondarie di silice contribuiscono alla crescita dei colli [3].

Per far avvenire questi due meccanismi (crescita dei colli e maturazione di Ostwald) è necessaria l'esistenza di una forza termodinamica alla base del processo. Questa viene fornita dalla differenza di solubilità  $S$  tra regioni a diversa curvatura: le superfici con curvatura positiva, come quelle delle particelle secondarie, risultano più solubili, mentre quelle con curvatura negativa, tipiche dei colli, presentano una solubilità inferiore. Tale squilibrio di solubilità rappresenta il motore del trasferimento di materia e può essere descritto attraverso la legge di Kelvin, che mette in relazione la solubilità locale con i parametri termodinamici e geometrici del sistema:

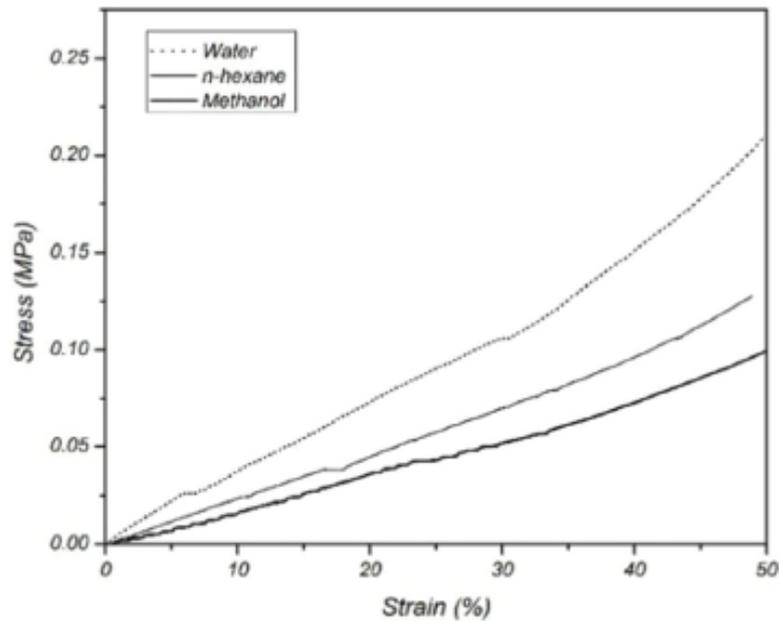
$$S = S_0 \exp\left(\frac{2\gamma_{sl}V_m}{rRT}\right) \quad (1.1)$$

in cui  $T$  rappresenta la temperatura assoluta,  $R$  è la costante universale dei gas,  $r$  definisce il raggio di curvatura della superficie,  $V_m$  indica il volume molare del solido,  $\gamma_{sl}$  corrisponde all'energia interfacciale solido-liquido e  $S_0$  denota la solubilità di una superficie piana [7][13][24][25]. Inoltre, all'inizio del processo di invecchiamento la crescita dei colli prevale, mentre a tempi di aging più elevati dominerà la maturazione di Ostwald, come mostrato in figura 1.6 [3].



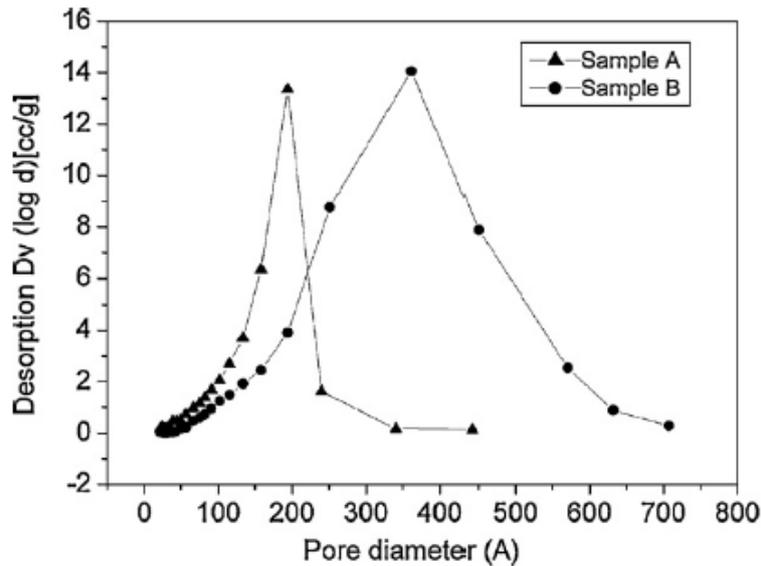
**Figura 1.6:** Variazione relativa della velocità dei due meccanismi che caratterizzano la fase di invecchiamento: la crescita dei colli (a), prevalente nelle fasi iniziali, e la maturazione di Ostwald (b), che diventa dominante con il progredire del tempo di aging [3].

Le condizioni operative dell'aging influenzano in modo determinante l'evoluzione del gel. La *scelta del solvente* è un parametro chiave: l'*etanolo* è il più utilizzato grazie al buon bilanciamento tra polarità e capacità di solubilizzare i residui organici, ma sono stati studiati anche solventi a bassa polarità come l'*n-esano*, che riduce le tensioni capillari interne e contribuisce ad ottenere una miglior resistenza meccanica [26]. Altri studi hanno valutato l'effetto di alcoli a catena corta, come *metanolo* e *2-propanolo*, rilevando che la natura del solvente condiziona la velocità di diffusione delle specie e, di conseguenza, l'efficacia della maturazione di Ostwald e della crescita dei colli [27]. In particolare, l'utilizzo del 2-propanolo durante l'aging è stato associato alla formazione di un network poroso più compatto e meno fragile, con un conseguente incremento della resistenza a compressione degli aerogel [27]. In Figura 1.7 è riportato l'effetto del solvente di invecchiamento sulla resistenza a compressione degli aerogel di silice, mettendo in evidenza l'influenza diretta del mezzo di aging sulle proprietà meccaniche finali [26]. Negli aerogel di silice ottenuti da silicati alcalini si è rivelato particolarmente utile l'utilizzo di miscele alcoliche durante la fase di invecchiamento [2].



**Figura 1.7:** Curva di compressione di aerogel di silice invecchiati in diversi solventi (n-esano, metanolo e acqua), che evidenzia la diversa resistenza meccanica in funzione del mezzo di aging [26].

Anche *temperatura* e *durata dell'aging* sono variabili importanti. A basse temperature (20–25 °C), i processi evolvono lentamente e permettono una maturazione graduale e uniforme. All'aumentare della temperatura (60–120 °C), tipicamente in autoclave, i fenomeni di riprecipitazione e di ispessimento dei colli sono molto più rapidi, riducendo i tempi necessari a consolidare la struttura. Ad esempio, aging condotti in etanolo a 100 °C hanno mostrato un significativo rafforzamento della rete ed una influenza sulla distribuzione dei pori. Quest'ultimo effetto è riportato in Figura 1.8, dove si confrontano campioni invecchiati in etanolo a temperatura ambiente e in autoclave a 100 °C: nel primo caso la distribuzione risulta più stretta, mentre nel secondo si osserva un allargamento verso pori di dimensioni maggiori [28]. Tuttavia, un incremento eccessivo della temperatura può portare a un'eccessiva densificazione, con riduzione della superficie specifica [22][28]. La durata dell'aging ha un impatto analogo: tempi troppo brevi (inferiori a poche ore) non permettono una maturazione completa, mentre tempi troppo prolungati (dell'ordine di diverse settimane) possono favorire un'eccessiva crescita delle particelle e la chiusura di parte dei pori [23][27].



**Figura 1.8:** Distribuzione delle dimensioni dei pori in aerogel di silice invecchiati in etanolo a temperatura ambiente (campione A) e in autoclave a 100 °C (campione B) [28].

Alcuni studi hanno evidenziato che l'ottimizzazione del processo di aging consente di incrementare la resistenza alla compressione fino al 50% rispetto a gel non sottoposti a questa fase [22]. Altri lavori hanno dimostrato che aging prolungati in solventi opportuni possono preservare porosità elevate e superfici specifiche superiori a 900 m<sup>2</sup>/g, anche dopo essiccamento [3][28].

Infine, recenti ricerche hanno proposto strategie di *aging modificato*, in cui al solvente tradizionale vengono aggiunti co-precursori o agenti di crosslinking che reagiscono durante la maturazione. Queste tecniche consentono di rinforzare ulteriormente il reticolo, riducendo la fragilità tipica degli aerogel e migliorandone la stabilità in condizioni operative severe. Tali approcci sono oggi oggetto di crescente interesse per la realizzazione di aerogel funzionalizzati e di materiali ibridi con proprietà meccaniche avanzate [8][28].

In sintesi, la fase di invecchiamento svolge un ruolo cruciale nel determinare le caratteristiche finali degli aerogel di silice. Attraverso i fenomeni di crescita dei colli e maturazione di Ostwald, opportunamente modulati da solvente, temperatura, durata e additivi, è possibile ottenere gel più stabili e resistenti al collasso. L'ottimizzazione di questa fase rappresenta quindi un passaggio indispensabile per la preparazione di aerogel monolitici di alta qualità, capaci di coniugare leggerezza e buone proprietà meccaniche.

### 1.2.3 Essiccamento

L'essiccamento costituisce l'ultima fase del processo sol-gel ed è cruciale per trasformare il gel in un aerogel stabile. In questa fase il liquido presente nei pori viene rimosso e sostituito con aria [2][13]. La principale difficoltà risiede nello sviluppo di pressioni capillari molto elevate all'interfaccia liquido-vapore, che possono provocare un marcato ritiro del gel. Nei mesopori, caratteristici degli aerogel di silice, tali pressioni possono raggiungere anche centinaia di MPa, valori che, se superiori alla resistenza meccanica del reticolo, ne causano il collasso [2][3][13].

La pressione capillare ( $P_c$ ) può essere descritta in forma semplificata come funzione della tensione superficiale del liquido ( $\gamma_{lv}$ ), del raggio effettivo dei pori ( $r_p$ ) e dello spessore dello strato di solvente adsorbito ( $\delta$ ) [2][7]:

$$P_c = \frac{-\gamma_{lv}}{(r_p - \delta)} \quad (1.2)$$

In questa espressione, il termine  $\delta$  tiene conto della presenza di molecole di liquido adsorbite sulla parete porosa, che riducono il raggio effettivamente libero al passaggio della fase fluida. Il raggio dei pori, a sua volta, può essere stimato indirettamente a partire dalle proprietà del gel, in particolare dal volume poroso totale ( $V_p$ ) e dalla superficie specifica ( $S_p$ ), secondo la relazione [2][7]:

$$r_p = \frac{2V_p}{S_p} \quad (1.3)$$

È proprio dal bilanciamento tra tensione superficiale, raggio dei pori e spessore dello strato adsorbito che dipende la stabilità del reticolo nella fase di rimozione del solvente [2].

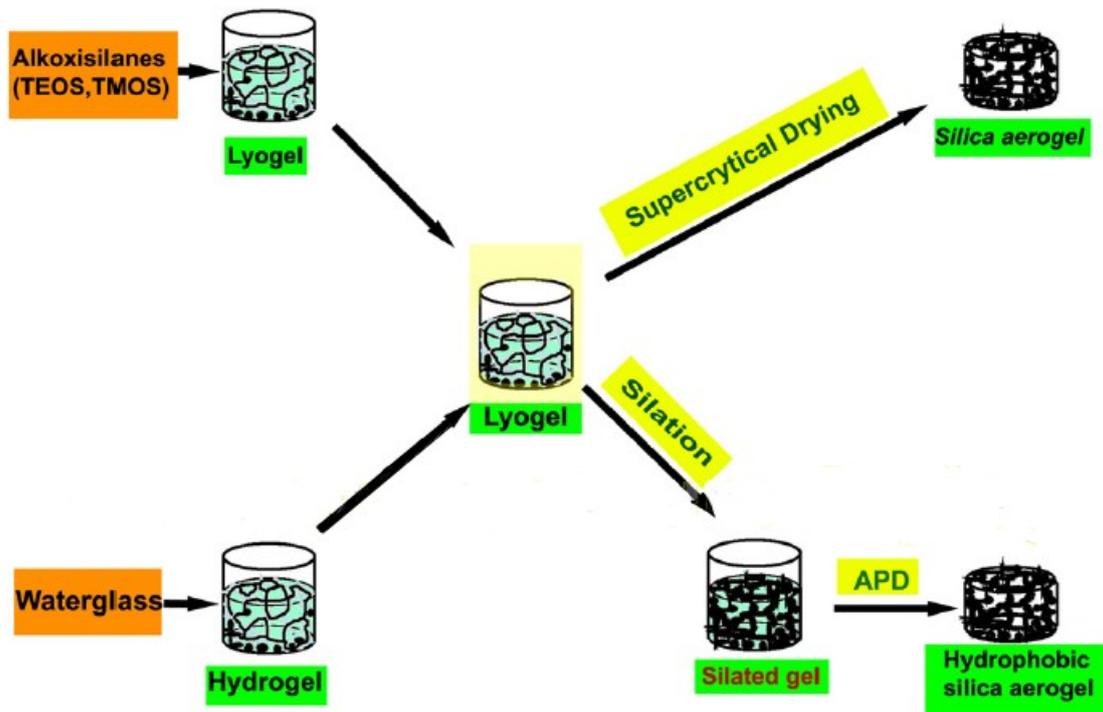
Per evitare il collasso del reticolo, sono state sviluppate diverse strategie di essiccamento. In generale, i metodi più impiegati sono suddivisi in due categorie:

1. *Essiccamento supercritico (SCD)*: è la tecnica storicamente più utilizzata e permette di rimuovere l'interfaccia liquido-vapore portando la sostanza utilizzata durante quest'ultima fase del processo sol-gel oltre il suo punto critico, dove non esiste più distinzione tra fase liquida e gassosa [5][13]. In queste condizioni, non agiscono forze capillari e il reticolo rimane intatto. Si distinguono due varianti principali:
  - a. l'essiccamento supercritico ad alta temperatura, che utilizza solventi organici come etanolo o metanolo portati in condizioni supercritiche, con il vantaggio di tempi più rapidi ma maggiori rischi di instabilità e costi elevati [2][13];
  - b. l'essiccamento supercritico a bassa temperatura, tipicamente con CO<sub>2</sub> supercritica, che è sicuro e ampiamente usato a livello industriale [2][13].
2. *Essiccamento a pressione ambiente (APD)*: più economico e facilmente scalabile rispetto al SCD, sfrutta trattamenti chimici per rendere idrofobiche le superfici dei pori e ridurre così le tensioni capillari durante l'evaporazione. È il metodo più adatto alla produzione su larga scala, ma può indurre ritiro e fessurazioni se non accuratamente controllato [2][3][13].

In Figura 1.9 sono illustrate schematicamente le tecniche di essiccamento maggiormente impiegate per gli aerogel di silice [2].

Oltre a questi, in letteratura sono stati descritti metodi alternativi, come la liofilizzazione, l'essiccamento sottovuoto o mediante microonde [8].

Nei paragrafi successivi le principali tecniche di essiccamento sono analizzate nel dettaglio.



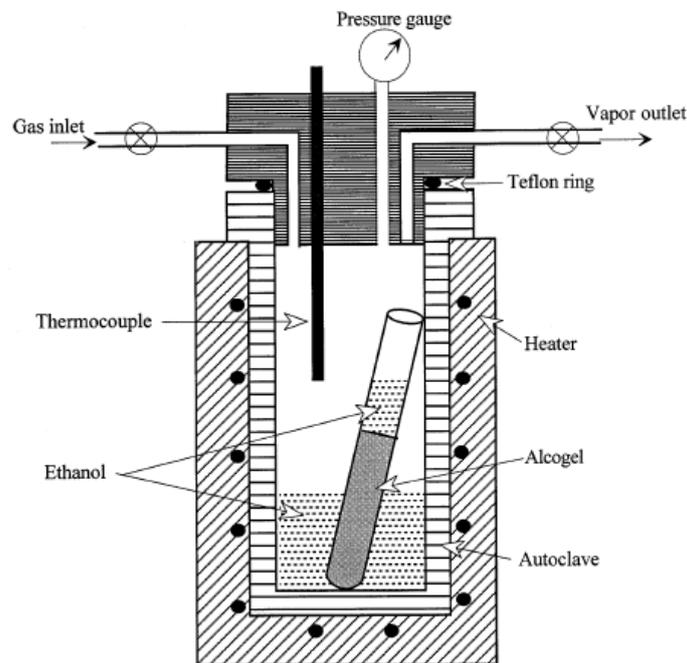
**Figura 1.9:** Schema dei principali percorsi di essiccazione per aerogel di silice: essiccazione supercritica (SCD) ed essiccazione a pressione ambiente (APD) [2].

### 1.2.3.1 Essiccazione supercritica ad alta temperatura

L'essiccazione supercritica ad alta temperatura (HTSCD) rappresenta uno dei metodi più consolidati per ottenere aerogel di silice con elevata stabilità strutturale e buona riproducibilità. A differenza dell'approccio con CO<sub>2</sub>, tipico delle basse temperature, in questo caso vengono impiegati solventi alcolici come metanolo ed etanolo, che possiedono temperature critiche intorno a 240 °C e pressioni critiche dell'ordine di 6–8 MPa [2][5].

La procedura si articola in più passaggi. Una volta ottenuto il gel, questo viene immerso in un bagno di solvente organico, ad esempio metanolo o etanolo, ed è sottoposto a ripetuti cicli di lavaggio per sostituire l'acqua e rimuovere gli eventuali sottoprodotti della reazione sol-gel [2]. Questa fase di "scambio di solvente" è fondamentale per assicurare che l'intero reticolo contenga un fluido capace di raggiungere facilmente condizioni supercritiche. Successivamente, il gel saturo di solvente viene trasferito in un'autoclave ad alta pressione, realizzata in acciaio e dotata di sistemi di riscaldamento e valvole di sicurezza. La Figura 1.10 mostra la configurazione tipica di un'autoclave impiegata per l'HTSCD con solvente alcolico, evidenziando gli elementi operativi principali e la disposizione del campione immerso nel solvente [5]. In quest'apparecchiatura, il solvente viene portato gradualmente dalle condizioni ambiente a condizioni di temperatura e pressione superiori al punto critico, in modo tale da ottenere un fluido supercritico. In questa condizione, il fluido mantiene la densità simile a quella di un liquido ma possiede proprietà di diffusione tipiche dei gas, caratteristiche che permettono al solvente di lasciare adeguatamente il reticolo. Quindi, una volta raggiunta la stabilità in condizioni supercritiche, la temperatura all'interno dell'autoclave viene mantenuta costante, mentre la pressione viene ridotta in modo controllato, permettendo la rimozione completa del solvente senza che si sviluppino tensioni dannose alla struttura [2][13][29]. Infine, quando la

pressione torna ad essere pari a quella atmosferica, viene diminuita anche la temperatura raffreddando così l'autoclave [2][3].



**Figura 1.10:** Schema dell'autoclave utilizzata per l'HTSCD con etanolo: componenti principali (ingresso gas, uscita vapore, manometro, termocoppia, riscaldatore) e posizionamento dell'alcogel immerso nel solvente [5].

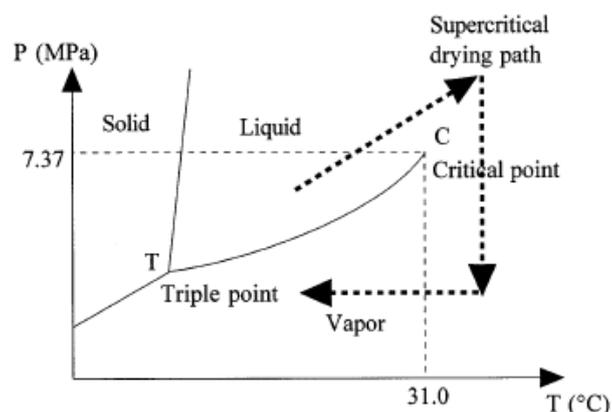
L'utilizzo di solventi alcolici in regime supercritico presenta diversi vantaggi. Da un lato, essi sono completamente miscibili con i precursori e con l'acqua, il che semplifica lo scambio di solvente e riduce i costi di processo ed i tempi di trattamento [3]. L'elevata temperatura del processo, inoltre, favorisce la rimozione quasi totale delle molecole adsorbite, portando a materiali con porosità più uniforme e minore contenuto residuo di solvente [30]. Tuttavia, questi benefici si accompagnano a limiti significativi. Le condizioni operative aggressive comportano rischi di instabilità termica, con possibile sinterizzazione delle pareti porose e conseguente riduzione della superficie specifica [31]. A ciò si aggiunge la pericolosità intrinseca di lavorare con alcoli in regime supercritico a temperature superiori ai 240 °C, che richiede autoclavi resistenti, sistemi di sicurezza complessi e un controllo molto accurato dei parametri di processo. Per questo motivo, l'essiccamento supercritico ad alta temperatura, pur garantendo aerogel di elevata qualità, è oggi meno diffuso rispetto a quello basato su CO<sub>2</sub>, più sicuro e sostenibile dal punto di vista industriale [32].

Nonostante i limiti appena discussi, studi recenti hanno mostrato come la regolazione dei parametri di riscaldamento e depressurizzazione possa diminuire la perdita di volume poroso, permettendo di ottenere aerogel con densità estremamente bassa (fino a 0,05 g/cm<sup>3</sup>) [30][31]. Inoltre, l'impiego diretto di solventi organici in regime supercritico può facilitare la preparazione di aerogel ibridi e funzionalizzati, poiché consente l'incorporazione di molecole organiche o polimeriche compatibili; tuttavia, le alte temperature richieste limitano l'applicabilità a specie non termicamente sensibili [32]. Tutti questi aspetti, quindi, rendono l'essiccamento supercritico ad alta temperatura ancora un riferimento importante in campo scientifico.

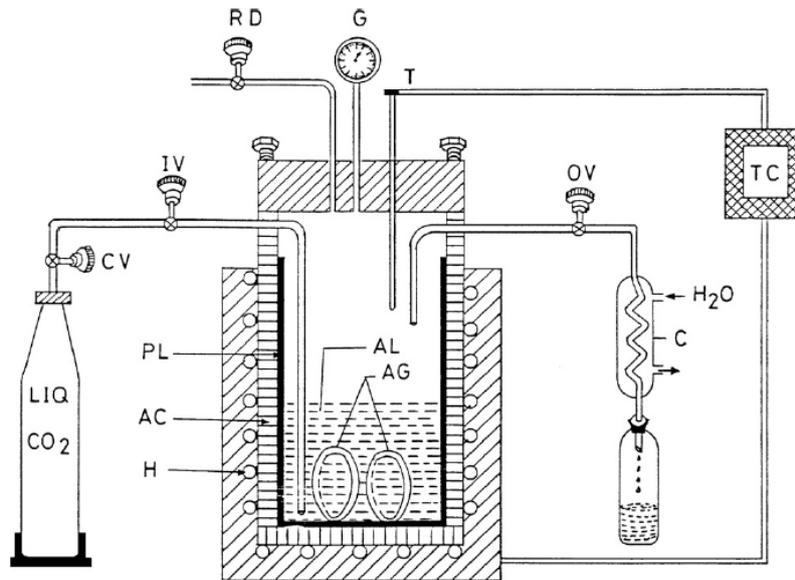
### 1.2.3.2 Essiccamento supercritico a bassa temperatura

L'essiccamento con  $CO_2$  supercritica (LTSCD) è oggi la via più diffusa per ottenere aerogel di silice monolitici, grazie alla combinazione di condizioni blande (T prossime a quella ambiente) e ottima conservazione della microstruttura. Il principio operativo è quello di portare la  $CO_2$  oltre il suo punto critico (31 °C, 7.37 MPa) [2][5]. Rispetto all'HTSCD, l'LTSCD è intrinsecamente più sicuro ( $CO_2$  non infiammabile) e compatibile con network ibridi o funzionalizzati termicamente sensibili, come quelle contenenti unità organiche o molecole di ciclodestrina [7][8].

La procedura operativa prevede anzitutto, nel caso in cui la soluzione di sintesi sia a base acquosa, la sostituzione del liquido nei pori con un solvente completamente miscibile con la  $CO_2$  (tipicamente etanolo o, in alcuni casi, acetone), così da evitare la formazione di miscele scarsamente estraibili. Lo "scambio di solvente" si realizza tramite immersioni successive del gel umido in bagni freschi di etanolo o acetone fino a che la frazione d'acqua residua diventa trascurabile. Questa fase è essenziale perché l'acqua ha un punto critico molto elevato e non viene efficacemente rimossa in  $CO_2$  supercritica [2][6]. In seguito, l'alcogel viene messo in autoclave: si pressurizza il reattore fino a 8–10 MPa a 4–10 °C e si fa scorrere  $CO_2$  liquida in continuo [7][29][33]. Successivamente, una volta raggiunto il range di pressione desiderato, si supera il punto critico portando gradualmente il sistema a 40 °C e mantenendo la pressione costante. In tali condizioni, il solvente contenuto nei pori viene estratto progressivamente per diffusione e convezione, preservando l'integrità della struttura [29][33]. In questo modo, infatti, si effettua un secondo "scambio di solvente" ottenendo un gel le cui porosità sono occupate dalla  $CO_2$  supercritica. In seguito, si procede con depressurizzazione controllata (tipicamente pochi bar/min) a temperatura costante, in modo da riportare il campione a pressione atmosferica. Infine, viene diminuita la temperatura al fine di raffreddare l'autoclave [2][5]. Nelle Figure 1.11 e 1.12 sono mostrati, rispettivamente, il percorso pressione–temperatura seguito nella tecnica LTSCD con  $CO_2$  e lo schema dell'apparecchiatura utilizzata [2][5].



**Figura 1.11:** Diagramma di fase P–T della  $CO_2$  con esempio di percorso seguito durante l'LTSCD: pressurizzazione in fase liquida, riscaldamento oltre il punto critico e rientro controllato [5].



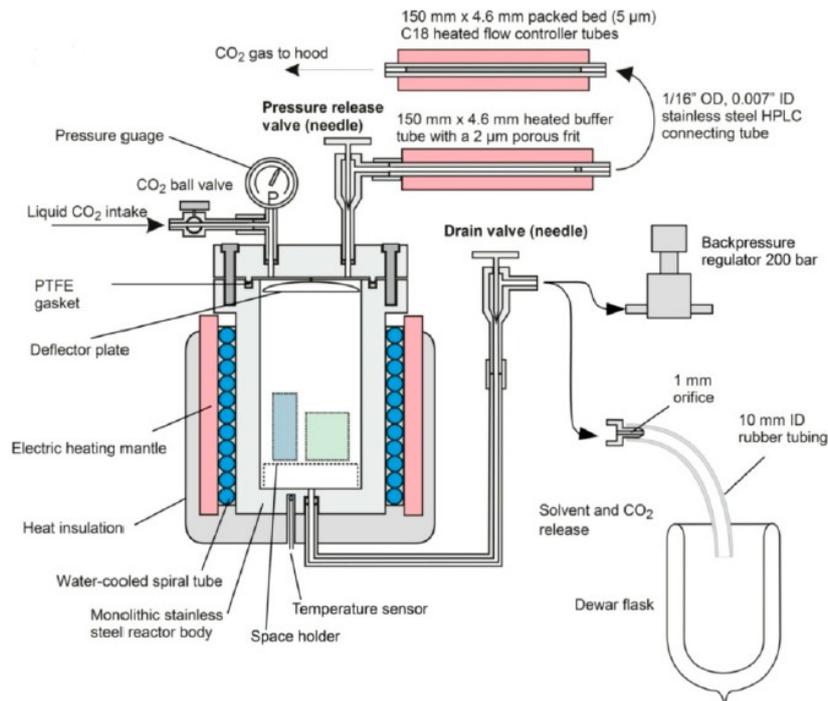
**Figura 1.12:** Schema semplificato dell'impianto per LTSCD: bombola di CO<sub>2</sub>, linea d'ingresso, valvole, autoclave con mantello riscaldante, monolite immerso nel solvente, linea di uscita con condensatore e strumenti di misura (manometro, termocoppia) [2].

L'efficienza dell'LTSCD dipende da parametri di processo ben noti. I più influenti sono:

1. *completamento dello scambio di solvente*, che determina la facilità con cui la CO<sub>2</sub> rimuove il liquido presente nel poro [29][33];
2. *dinamica di flusso e tempo di estrazione* in CO<sub>2</sub> liquida e supercritica, che governano il profilo di concentrazione all'interno del monolite [29][33];
3. *modalità di riscaldamento e di depressurizzazione*, parametro critico in quanto occorre evitare rammollimenti locali o microfratture del reticolo [29][33].

Alcuni studi mostrano che prolungare la fase di lavaggio in CO<sub>2</sub> liquida, prima del passaggio nella regione supercritica, riduce ulteriormente l'etanolo intrappolato nei pori. Meno solvente residuo significa minori gradienti interni e ciò porta al miglioramento della porosità del monolite. Il tempo ottimale di questa prima fase non è unico: si fissa monitorando la concentrazione di solvente in uscita fino al raggiungimento di un plateau [33].

Un aspetto rilevante per l'integrità dei campioni è l'*omogeneità dello scambio*: tracce d'acqua o gradienti locali di solvente possono generare tensioni differenziali durante i transitori, con esiti in fessurazione. Per questo, molte procedure adottano più cicli con CO<sub>2</sub> liquida e, quando possibile, sistemi a ricircolo che garantiscono ricambio rapido del fluido [34][35]. Negli ultimi anni sono stati proposti anche layout "pumpless", in cui non serve una pompa per la CO<sub>2</sub> liquida: il flusso è fornito dalla pressione della bombola e regolato da un riduttore e da una valvola di contropressione. Inoltre, il passaggio della CO<sub>2</sub> da liquida a supercritica fornisce un ulteriore contributo di pressione che ne facilita la circolazione attraverso l'autoclave. In questo modo l'impianto si semplifica e la manutenzione si riduce, mantenendo prestazioni dell'aerogel paragonabili a quelle dei sistemi convenzionali [34]. La Figura 1.13 riporta lo schema funzionale di un essiccatore a CO<sub>2</sub> supercritica di tipo "pumpless" [34]. Parallelamente, soluzioni di *integrazione in un'unica apparecchiatura* della fase di scambio ad alta pressione con la successiva essiccazione supercritica hanno dimostrato di ridurre i tempi di ciclo e il consumo di solvente, con vantaggi in termini di sostenibilità e di scale-up [35].



**Figura 1.13:** Schema funzionale di un essiccatore a CO<sub>2</sub> supercritica con layout “pumpless”, con evidenza dei principali componenti: mantello riscaldante, isolamento, serpentina di raffreddamento e sensori [34].

La *cinetica di trasporto* del solvente alcolico durante l’LTSCD è governata dalla combinazione di diffusione nei pori e convezione forzata. Pertanto, dimensioni del campione e tortuosità influenzano i tempi necessari per raggiungere la completa rimozione del solvente. Studi cinetici e di modellazione hanno evidenziato come l’incremento della pressione (a T fissata) aumenti la densità della CO<sub>2</sub> e acceleri l’estrazione del solvente presente nei pori. Invece, portate troppo elevate riducono il tempo di contatto e possono introdurre gradienti termici locali all’interno dell’apparecchiatura, per cui si preferiscono portate moderate con adeguato controllo termico [29][36]. Procedure ottimizzate a 40 °C hanno mostrato una completa rimozione dell’etanolo in tempi dell’ordine di 1 h per monoliti sottili, a pressioni superiori a 15–20 MPa [36][37].

Dal punto di vista delle *proprietà finali*, l’LTSCD consente di preservare porosità elevate e superfici specifiche comparabili a quelle del gel umido, con densità apparenti tipicamente comprese tra 0.05 e 0.20 g/cm<sup>3</sup>. La microstruttura ottenuta è generalmente più *omogenea e trasparente* rispetto a quanto si osserva con altri metodi di essiccazione, e il ritiro volumetrico è limitato quando lo scambio e la depressurizzazione sono correttamente eseguiti [8][33]. A livello impiantistico, l’uso di CO<sub>2</sub> consente una gestione energetica più efficiente rispetto alla tecnica HTSCD [10][36].

In sintesi, l’LTSCD rappresenta una tecnica sicura ed efficace, capace di preservare la microstruttura e le proprietà tipiche degli aerogel di silice. Il successo del processo dipende dal controllo accurato delle fasi operative e consente di ottenere materiali porosi e stabili con buona riproducibilità.

### 1.2.3.3 Essiccamento a pressione ambiente

L'essiccamento a pressione ambiente (APD) rappresenta un'alternativa economicamente ed impiantisticamente più semplice rispetto alle tecniche supercritiche, poiché evita l'uso di autoclavi ad alta temperatura e pressione e si presta bene a scale-up continui o semi-continui [2][3]. La criticità dell'APD risiede nel controllo delle tensioni capillari che si generano durante l'evaporazione. Per limitarne gli effetti, la strategia consolidata prevede due fasi chiave:

1. "scambio di solvente", in cui l'acqua nei pori viene progressivamente sostituita da alcoli e successivamente da solventi a bassa tensione superficiale  $\gamma$  (ad es. n-esano o eptano), riducendo così la pressione capillare [2][3][8][38];
2. idrofobizzazione (sililazione), condotta con reagenti come trimetilclorosilano (TMCS), HMDS o organoalcoossilani (MTES/MTMS), che convertono i gruppi silanoli in funzionalità apolari ( $-\text{Si}-\text{R}$ ), aumentando l'idrofobicità e favorendo il fenomeno di *springback*, cioè il recupero elastico del volume nella fase finale dell'essiccamento [2][3][8][38]. Il dettaglio di questa fase del processo è riportato in figura 1.14[2].

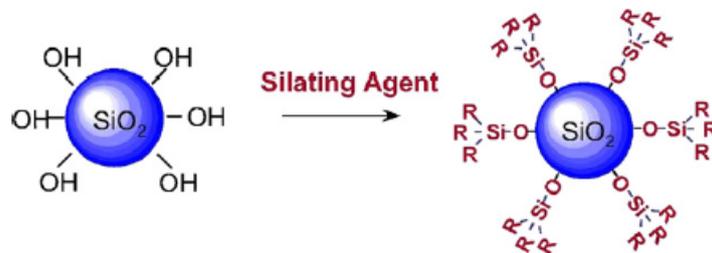
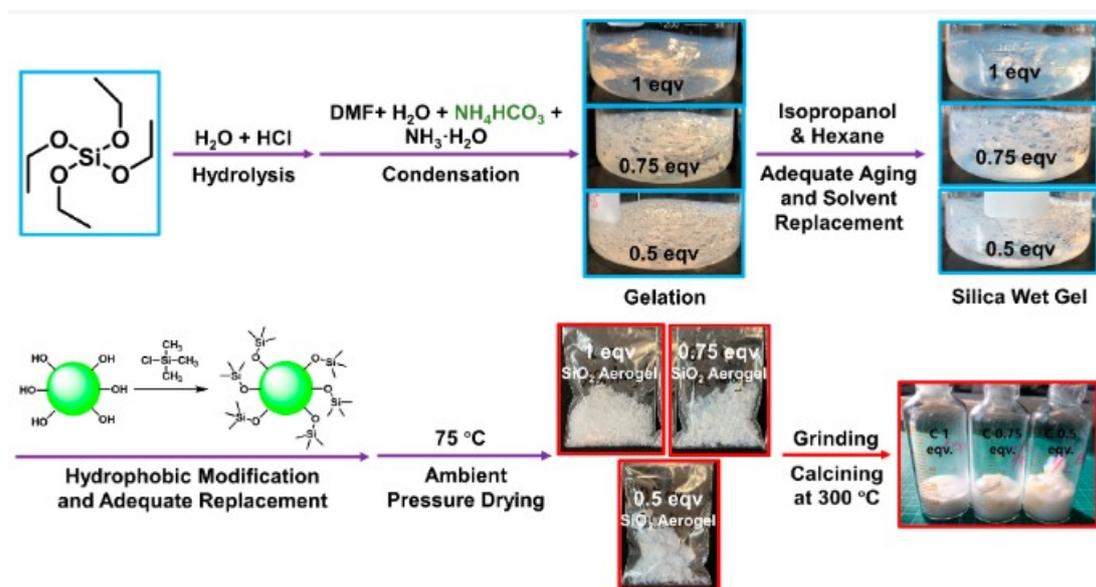


Figura 1.14: Rappresentazione schematica della sililazione di un gel di silice [2].

Il processo APD e i relativi passaggi principali sono riassunti schematicamente in Figura 1.15 [10].

La combinazione di questi passaggi, seguita da un'evaporazione controllata a pressione ambiente, costituisce il nucleo dei protocolli APD moderni. Essa consente di ottenere aerogel monolitici con ritiro volumico ridotto, preservando la microstruttura a costi e rischi inferiori rispetto all'essiccamento supercritico [2][3][38].

Parallelamente, sono stati sviluppati percorsi alternativi, come il *pin-drying*, che si basano su reti intrinsecamente più flessibili o su vincoli geometrici di essiccamento, capaci anch'essi di limitare collassi strutturali [3][8]. Nel *pin-drying*, il gel viene posto in contenitori semichiusi, con piccoli fori (pin), per indurre un gradiente di evaporazione lento e uniforme. Si minimizzano così i differenziali di pressione interna e si prevengono rotture su campioni trasparenti e relativamente voluminosi [3].



**Figura 1.15:** Schema del processo APD per aerogel di silice: dal gel umido, tramite scambio di solvente e sililazione, fino all'essiccamento controllato a pressione ambiente e formazione dell'aerogel [10].

Dal punto di vista mecano-chimico, studi recenti hanno chiarito che, durante l'APD, oltre alle classiche forze capillari possono manifestarsi *fenomeni di cavitazione del solvente* che innescano microvuoti e accelerano il ritiro volumico se la rete non è stata adeguatamente rinforzata ed idrata in modo controllato [39]. Queste osservazioni spiegano perché procedure con *evaporazione graduale, temperature moderate e completa idrofobizzazione* risultino decisivi per mantenere l'integrità della struttura [38][39]. Altre strategie includono step di essiccamento condotti a temperature superiori al punto di ebollizione del solvente a bassa  $\gamma$ , così da favorire il desorbimento e ridurre la formazione di film liquidi persistenti. In parallelo, l'uso di contenitori o supporti dedicati permette di limitare le deformazioni non uniformi del gel durante la perdita di massa [2][38].

Sul piano dei *precursori e della sostenibilità*, l'APD ha favorito l'impiego di fonti di silice *low-cost* e di sequenze scambio solvente/idrofobizzazione compatibili con impianti semplici. Sono stati ottenuti aerogel di silice, essiccati tramite APD, da *waste glass* con buone proprietà isolanti, a testimonianza del potenziale "green" del metodo [15]. Ulteriori studi mostrano aerogel ottenuti via APD con attenzione alla *compatibilità impiantistica* (riduzione di corrosione e fouling), ad esempio evitando reagenti clorurati aggressivi e ottimizzando solventi e post-trattamenti [40]. È stata persino esplorata la via APD (senza sililazione) per ottenere *aerogel idrofili*, con lo scopo di produrre aerogel adatti all'adsorbimento di sostanze [41]. In ambito progettuale, approcci APD *assistiti da foaming* consentono di aumentare il volume di mesopori e migliorare la conducibilità termica a parità di densità [10].

In termini di prestazioni, l'APD ben ottimizzato produce aerogel con *densità apparenti tipiche di 0.08–0.25 g/cm<sup>3</sup>*, porosità elevate (>80–90 %) e *superfici specifiche* spesso nell'ordine di *500–900 m<sup>2</sup>/g* [2][3][8]. Rispetto alle vie supercritiche, permangono tuttavia alcuni aspetti critici da valutare con attenzione. L'APD, infatti, richiede un controllo adeguato della sililazione e della cinetica di essiccamento, poiché è fortemente sensibile alla velocità di evaporazione del solvente, e può presentare ritiri residui se lo springback non è completo [38][39].

## 1.3 Caratteristiche tipiche

Le proprietà fisiche e chimiche degli aerogel determinano l'insieme delle loro applicazioni e spiegano perché questi materiali siano oggetto di crescente interesse [1][5]. In particolare, quattro di esse risultano fondamentali:

1. la *densità*, che riflette la leggerezza del materiale [1][3];
2. la *porosità*, che condiziona la capacità di isolamento termico e acustico [4][6];
3. la *superficie specifica*, che influenza i fenomeni di adsorbimento e catalisi [2][3];
4. i *gruppi funzionali superficiali*, che ne regolano le interazioni chimiche e la possibilità di funzionalizzazione [4][5].

Queste caratteristiche sono strettamente interconnesse: modificare una di esse può avere conseguenze sulle altre. Ad esempio ridurre la densità attraverso una diversa tecnica di essiccazione può incidere sulla porosità, sulla resistenza meccanica e sulla stabilità chimica [3][42]. Nel seguito vengono analizzate singolarmente queste proprietà.

### 1.3.1 Densità

La *densità degli aerogel di silice* è uno dei parametri più distintivi: varia in genere da  $0.03$  a  $0.35 \text{ g/cm}^3$ , valori che risultano di gran lunga inferiori rispetto a quelli della silice vetrosa compatta ( $\sim 2.2 \text{ g/cm}^3$ ) [1][2]. Grazie a processi di essiccazione supercritico è possibile ottenere campioni con densità ancora più basse, fino a  $0.005 \text{ g/cm}^3$ , pur mantenendo una struttura monolitica [9]. Altri studi hanno riportato aerogel con densità minima di circa  $0.01 \text{ g/cm}^3$ , capaci di coniugare trasparenza ottica e stabilità meccanica [42]. Nell'ambito della missione spaziale *Tanpopo* sono stati sviluppati aerogel a doppio strato, caratterizzati da una densità di circa  $0.01 \text{ g/cm}^3$  nello strato superficiale e  $0.03 \text{ g/cm}^3$  nello strato di base. Questa configurazione è stata progettata per catturare particelle di polvere cosmica mantenendole integre, grazie alla combinazione di un livello esterno estremamente leggero e di un supporto sottostante più denso [43].

La ridotta densità comporta conseguenze dirette sulle proprietà: elevata capacità isolante, trasmissione ottica notevole e superficie specifica molto estesa. Tuttavia, densità più elevate ( $\geq 0.2\text{--}0.3 \text{ g/cm}^3$ ) tendono ad aumentare la fragilità del materiale e a ridurre la porosità, compromettendo in parte le proprietà peculiari [3]. Recentemente per gli aerogel ibridi, valori intermedi di densità ( $0.15\text{--}0.20 \text{ g/cm}^3$ ) sono stati associati ad una conducibilità termica estremamente bassa ( $0.015 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ ), caratteristica che li rende promettenti per applicazioni avanzate in campo energetico e ingegneristico [12].

### 1.3.2 Porosità

La *porosità degli aerogel di silice* è tra le più elevate conosciute nei materiali solidi e si colloca in un intervallo compreso tra  $80$  e  $99.8 \%$  [4][6]. Essa rappresenta la frazione di volume occupata da vuoto o aria nella microstruttura e risulta determinante per le proprietà isolanti e per l'elevata reattività superficiale.

Dal punto di vista strutturale, la porosità degli aerogel è costituita prevalentemente da *mesopori* ( $2\text{--}50 \text{ nm}$ ), con una distribuzione che può includere anche micropori ( $<2 \text{ nm}$ ) e, in minor misura, macropori ( $>50 \text{ nm}$ ) [4]. La predominanza della mesoporosità è cruciale: essa garantisce la presenza di un ampio volume d'aria nei pori, ostacolando i moti convettivi interni e riducendo così la conducibilità termica [3][10].

Un aspetto importante è che la *porosità non dipende solo dalla natura del precursore*, ma anche dalle condizioni di sintesi: concentrazione iniziale, tipo di solvente, catalizzatori e metodo di essiccamento. Ad esempio, mediante essiccamento supercritico con CO<sub>2</sub> si ottengono aerogel con porosità tipicamente superiori al 95 % [1][9], mentre processi di essiccamento a pressione ambiente richiedono modifiche chimiche della superficie del gel in modo tale da evitarne il collasso e mantenere valori di porosità elevati [4][11].

Valori molto alti di volume poroso sono stati riportati in letteratura: in alcuni aerogel ibridi il volume dei pori raggiunge  $10.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ , associato a una porosità del 95 % ed una densità molto bassa [12]. Tecniche innovative, come *l'ambient pressure drying (APD) assistito da formazione di schiuma*, hanno permesso di ottenere aerogel di silice con un volume poroso fino a  $5.07 \text{ cm}^3/\text{g}$  e diametro medio di circa  $7 \text{ nm}$ , mantenendo al tempo stesso una conducibilità termica molto bassa ( $\sim 0.016 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ) [10].

La porosità, oltre a influenzare le proprietà termiche, riveste un ruolo fondamentale anche per applicazioni di tipo *adsorbente e catalitico*, in quanto i mesopori ed i micropori forniscono una grande area accessibile alle molecole reattive [3]. Proprio per questo, la modulazione della distribuzione dei pori rappresenta oggi un obiettivo strategico nello sviluppo di aerogel avanzati per il settore energetico, ambientale e farmaceutico.

In sintesi, la porosità degli aerogel è il parametro che più di ogni altro definisce le loro eccezionali proprietà isolanti e li distingue da altri materiali porosi tradizionali come le schiume polimeriche o i materiali ceramici.

### 1.3.3 Superficie specifica

La *superficie specifica* è un parametro cruciale per gli aerogel di silice, dato che la sua ampiezza influisce direttamente sulle capacità di adsorbimento, reazione catalitica e interazione con l'ambiente. Gli aerogel di silice possono raggiungere valori molto elevati di *area superficiale*, tipicamente compresa tra  $500$  e  $900 \text{ m}^2/\text{g}$  nei campioni molto leggeri [44]. Questi valori sono nettamente superiori rispetto a materiali porosi convenzionali come schiume polimeriche o isolanti fibrosi. L'origine di questa caratteristica risiede nella microstruttura "a collana di perle", formata da nanoparticelle di silice ( $3\text{--}5 \text{ nm}$ ) collegate in un reticolo tridimensionale, che genera una fitta rete di pori interconnessi [1].

In studi su aerogel ibridi a base di silice, si osservano massimi ancora superiori: uno studio ha riportato una superficie specifica fino a  $1283 \text{ m}^2/\text{g}$ , con strutture rafforzate da componenti organici che mantengono un elevato volume di pori [45]. Anche nel contesto della produzione più convenzionale con soluzione di silicato, sono stati ottenuti valori attorno ai  $700 \text{ m}^2/\text{g}$  con densità di circa  $0.04 \text{ g}/\text{cm}^3$ , impiegando il processo di Stöber ed un essiccamento con CO<sub>2</sub> supercritica [46].

Un'analisi successiva di aerogel di silice riporta una superficie specifica di  $591 \text{ m}^2/\text{g}$ , con diametri medi dei pori tra  $3.2$  e  $4.9 \text{ nm}$ , impiegando un metodo semplice ed economico che consiste nella sintesi sol-gel da silicato di sodio seguita da un essiccamento con CO<sub>2</sub> supercritica [9]. Invece, un lavoro su aerogel di silice applicati per celle solari ha evidenziato una superficie specifica di solo  $115 \text{ m}^2/\text{g}$ , con porosità dell'77.9 %, ed è stato verificato che la nanostruttura favorisce comunque l'assorbimento ottico e l'efficienza fotovoltaica [47].

Altre indagini mostrano che aerogel di silice con elevata stabilità termica possono mantenere una superficie specifica di  $903 \text{ m}^2/\text{g}$  e un volume di pori di  $6.81 \text{ cm}^3/\text{g}$  anche dopo trattamenti a temperature fino a  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  [48]. In aerogel di silice idrofobici modificati con ossidi dopanti si è ottenuta una superficie specifica compresa tra  $899$  e  $1006 \text{ m}^2/\text{g}$ , associata ad una porosità del

93.4–96.1 % [49]. Anche strategie di economia circolare hanno dato risultati promettenti: utilizzando vetro di scarto come sorgente di silice è stato prodotto un aerogel con superficie specifica di  $608 \text{ m}^2/\text{g}$ , densità di  $0.121 \text{ g}/\text{cm}^3$  e conducibilità termica pari a  $0.026 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$  [15].

In conclusione, la superficie specifica degli aerogel di silice non è un parametro statico, ma una proprietà che può essere *modulata* attraverso scelte mirate di precursori, tecniche di essiccazione e strategie di funzionalizzazione. Questo conferma l'idoneità degli aerogel di silice per applicazioni che vanno dall'isolamento termico e acustico alla catalisi, fino al fotovoltaico e alla sensoristica.

### 1.3.4 Gruppi funzionali superficiali

La superficie degli aerogel di silice è dominata da due categorie di gruppi: i *gruppi silanoli* ( $\text{Si-OH}$ ) e i *legami silossanici* ( $\text{Si-O-Si}$ ) [5]. I primi conferiscono una marcata *idrofilia*, mentre i secondi rappresentano lo scheletro strutturale della rete di silice e garantiscono la stabilità meccanica del materiale [4].

I silanoli costituiscono i siti superficiali più reattivi e possono presentarsi in tre configurazioni principali:

- *isolati*, ossia singoli gruppi  $-\text{OH}$  liberi da interazioni;
- *geminali*, due  $-\text{OH}$  legati allo stesso atomo di silicio, che aumentano la reattività locale;
- *vicinali*, gruppi  $-\text{OH}$  in prossimità che possono formare legami a idrogeno intramolecolari, stabilizzando la superficie [3].

La concentrazione dei silanoli dipende dalle condizioni di sintesi e dai trattamenti post-sintesi. Aerogel essiccati a basse temperature presentano elevate quantità di silanoli, che rendono il materiale fortemente idrofilo, mentre trattamenti oltre i  $400\text{--}500 \text{ }^\circ\text{C}$  causano *deidrossilazione*, con diminuzione progressiva dei gruppi  $-\text{OH}$  e formazione di ulteriori legami  $\text{Si-O-Si}$  [3][10].

I legami silossanici sono presenti sia all'interno del reticolo tridimensionale che sulla superficie del materiale. Essi si formano durante la fase di *condensazione sol-gel*, quando i gruppi silanoli reagiscono tra loro eliminando molecole di acqua o alcol, e successivamente per trasformazione dei silanoli residui in connessioni stabili  $\text{Si-O-Si}$  [5]. In superficie, i legami silossanici riducono l'affinità con l'acqua e migliorano la resistenza dell'aerogel in condizioni ambientali di moderata umidità, aumentando la stabilità e la rigidità del reticolo [4]. Questa combinazione di *silanoli* e *silossani* definisce il comportamento degli aerogel di silice non modificati.

Per superare i limiti legati all'elevata idrofilicità, vengono adottate strategie di *funzionalizzazione superficiale*, che prevedono la sostituzione parziale dei gruppi  $-\text{OH}$  con funzionalità organiche. L'introduzione di gruppi  $-\text{Si-CH}_3$ , ottenuta tramite precursori come metiltrimetossisilano (MTMS) o agenti sililanti quali esametildisilazane (HMDS), consente di conferire idrofobicità, stabilizzare la rete porosa e migliorare la resistenza meccanica, evitando il collasso durante l'essiccazione a pressione ambiente [4][12].

La funzionalizzazione non serve solo a ridurre l'affinità con l'acqua: mediante opportuni precursori organici è possibile introdurre *gruppi amminici, tiolici o carbossilici*, che permettono interazioni selettive con molecole organiche o ioni metallici complessi. Ad esempio, aerogel modificati con  $-\text{SH}$  (*tioli*) hanno mostrato un'efficienza di rimozione superiore al 99 % per ioni  $\text{Cu(II)}$  e  $\text{Hg(II)}$ , grazie all'elevata disponibilità di siti chimici attivi e alla grande area superficiale [49][50].

Un altro aspetto rilevante riguarda il ruolo dei gruppi superficiali nel *trasporto termico*. Studi recenti hanno evidenziato che superfici metilate non solo rendono il materiale idrofobico, ma

aumentano anche la *conducibilità termica interfacciale* fino a otto volte rispetto a campioni idrofili, migliorando l'efficienza in applicazioni di isolamento avanzato [51]. Al contrario, la funzionalizzazione con *catene alchiliche* ha permesso di ridurre la conducibilità termica complessiva nei nanocompositi, mantenendo un compromesso ottimale tra stabilità e prestazioni isolanti [49].

In sintesi, i *gruppi funzionali superficiali* degli aerogel di silice comprendono i *silanoli* (isolati, geminali e vicinali), che caratterizzano i materiali non modificati, oltre alle funzionalità introdotte successivamente mediante modificazioni chimiche (metilici, tiolici, amminici, carbossilici). La possibilità di modulare i gruppi funzionali superficiali consente di adattare gli aerogel a esigenze applicative molto diverse, persino nella bonifica ambientale ed in campo biomedico.

In conclusione, per riassumere le proprietà descritte, nella Tabella 1.2 sono riportati i range di valori tipici delle principali caratteristiche degli aerogel di silice.

**Tabella 1.2:** Range tipici dei principali parametri caratteristici degli aerogel di silice

<b>Parametro</b>	<b>Range tipico</b>	<b>Fonti</b>
Densità (g/cm <sup>3</sup> )	0.003 – 0.35	[1], [2], [3], [7]
Porosità (%)	80 – 99.8	[1], [2], [7]
Superficie specifica (m <sup>2</sup> /g)	500 – 1200	[1], [2], [3]
Volume dei pori (cm <sup>3</sup> /g)	1 – 10	[2], [3], [7]
Diametro medio dei pori (nm)	5 – 50	[1], [2]
Conducibilità termica (W/(m*K))	0.013 – 0.030	[1], [3], [7]
Angolo di contatto (°)	0 - 150	[3]
Indice di rifrazione (-)	1.01 – 1.24	[4]
Modulo di Young (Mpa)	0.01 – 100	[4]
Velocità del suono (m/s)	20 – 1300	[4]

## 1.4 Applicazioni aerogel di silice

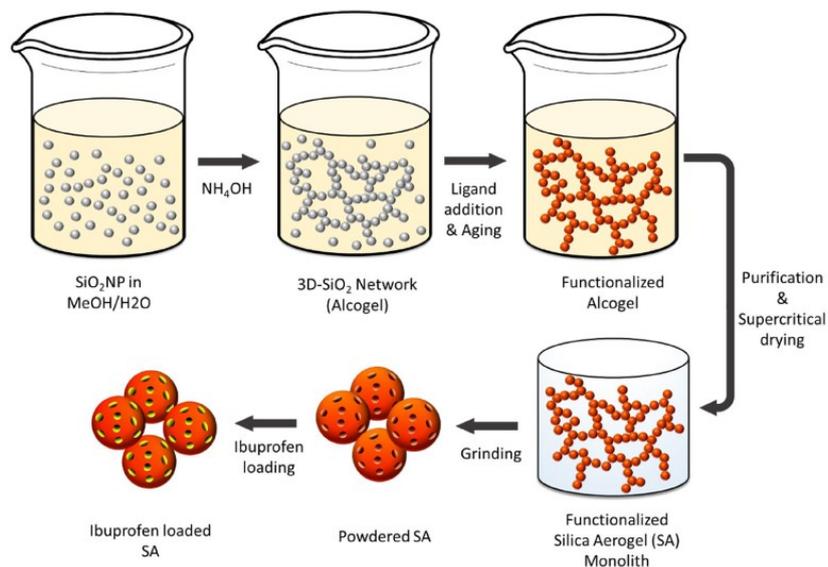
Dalla loro introduzione negli anni '30 ad oggi, gli aerogel di silice hanno progressivamente superato la dimensione della semplice curiosità scientifica per affermarsi come materiali di grande interesse tecnologico. La combinazione unica delle proprietà strutturali rende questi materiali adatti a una gamma molto diversificata di applicazioni, favorendone la diffusione in ambiti consolidati, come l'isolamento termico e l'adsorbimento di inquinanti, e in settori emergenti quali il rilascio controllato di farmaci e la catalisi eterogenea [2][3][8].

L'ampiezza delle applicazioni è tale che gli aerogel di silice vengono oggi considerati materiali "piattaforma" [8][52]. Nelle sezioni seguenti verranno analizzati i più significativi contesti applicativi degli aerogel di silice.

### 1.4.1 Ambito farmaceutico

Gli aerogel di silice stanno assumendo un ruolo di crescente interesse in campo farmaceutico poiché uniscono un'elevata superficie specifica, una struttura altamente porosa e una chimica superficiale facilmente modificabile. Queste caratteristiche permettono sia di intrappolare i principi attivi all'interno della matrice, sia di legarli selettivamente mediante opportuni trattamenti. Inoltre, la compatibilità con tecniche di preparazione poco aggressive, come quelle basate su CO<sub>2</sub> supercritica, li rende materiali promettenti per migliorare la solubilità e la biodisponibilità dei farmaci, per formulazioni a rilascio controllato (drug delivery) e per dispositivi destinati alla cura delle ferite ed all'emostasi [8][52].

Sul fronte *drug delivery*, l'impregnazione di farmaci scarsamente solubili nei mesopori e la loro *confinazione in stato amorfo* accelerano la dissoluzione e stabilizzano la forma non cristallina. La *microstruttura* e la *chimica superficiale* (gruppi apolari o polari) modulano profilo e cinetica di rilascio [8][52]. Studi con farmaci modello (es. ibuprofene) mostrano che l'aerogel consente *amorfizzazione* post-sintesi e rilascio regolabile al variare del metodo di caricamento e il tipo di funzionalizzazione (–NH<sub>2</sub>, –CH<sub>3</sub>), portando a formulazioni fisicamente stabili anche per alcuni mesi a temperatura ambiente. Un esempio del processo multi-step di sintesi sol-gel e caricamento di ibuprofene in aerogel di silice è illustrato in Figura 1.16, che mostra le fasi principali dalla formazione del network fino al caricamento del farmaco e alla produzione di polveri funzionalizzate [53]. In un altro studio dedicato agli aerogel ibridi silice–gelatina (3%<sub>w</sub>t di gelatina) è stato osservato che il meccanismo di rilascio dei farmaci non dipende solo dalla diffusione, ma viene influenzato anche dalle interazioni tra il principio attivo e la matrice. Tali differenze sono legate al grado di idrofilia dei pori e alla compattezza del reticolo [54]. Anche parametri di processo come il solvente di post-caricamento influenzano la distribuzione del farmaco nei pori e quindi il profilo di rilascio [55].



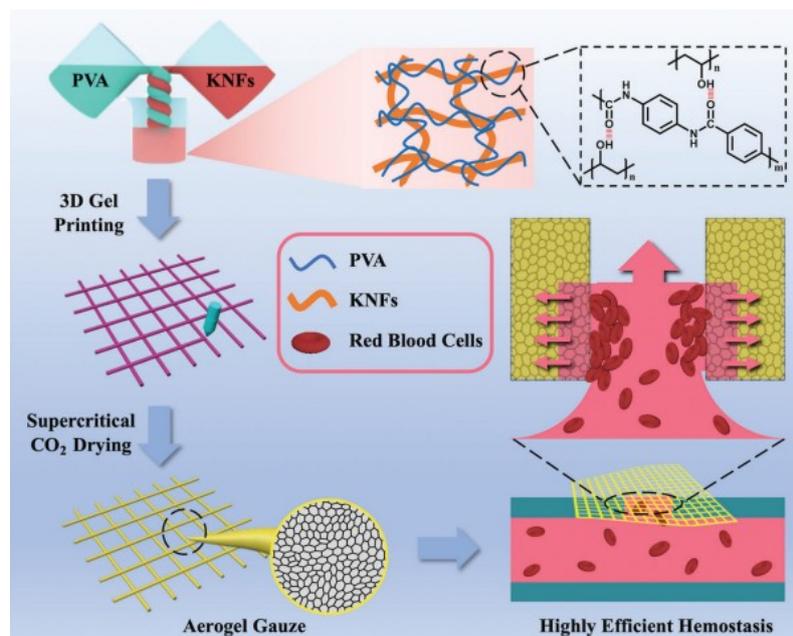
**Figura 1.16:** Schema del processo multi-step di sintesi e caricamento di ibuprofene in aerogel di silice [53].

Per le *terapie locali su ferita*, gli aerogel di silice combinano *assorbimento rapido dei fluidi*, *permeabilità ai gas* e possibilità di *integrare antimicrobici o coagulanti*. Durante l'*emostasi*, gli aerogel favoriscono una rapida rimozione dell'acqua dal sangue: questo effetto concentra

piastine e fattori della coagulazione sulla loro superficie e, grazie anche alla carica superficiale del materiale, accelera l'attivazione della via intrinseca della coagulazione [8][52]. In questo ambito, uno studio ha evidenziato che microsfeere di silice mesoporosa con ampi pori (diametro medio di 24 nm) e superficie ricca in gruppi silanoli riducono in modo significativo i tempi di coagulazione, mantenendo una buona compatibilità con il sangue e confermando il potenziale della silice mesoporosa come nuovo materiale emostatico [56].

Parallelamente, dispositivi di ultima generazione a base di aerogel per l'arresto del sanguinamento includono *garze aerogel ibride stampate in 3D con emostasi rapida e buona adattabilità* alla ferita [57], nonché *garze rivestite con nano-aerogel di silice idrofobico* che uniscono *emostasi efficace, proprietà antimicrobiche e autopulizia* della superficie [58]. Un esempio del design e della fabbricazione di garze aerogel ibride tramite stampa 3D è illustrato in Figura 1.17, che mostra la composizione chimica, la struttura fisica e il principio di funzionamento emostatico del materiale [57]. In chiave più strettamente inorganica, *aerogel nanofibrosi di silice dopati con ioni stronzio ( $Sr^{2+}$ )* hanno evidenziato una migliore adesione al sito di sanguinamento e la capacità di favorire la cicatrizzazione, mantenendo al tempo stesso la leggerezza e la porosità caratteristiche degli aerogel [59].

Nel complesso, gli aerogel di silice rappresentano materiali versatili che trovano applicazione in ambito farmaceutico, dagli approcci orali fino a bendaggi e dispositivi emostatici.

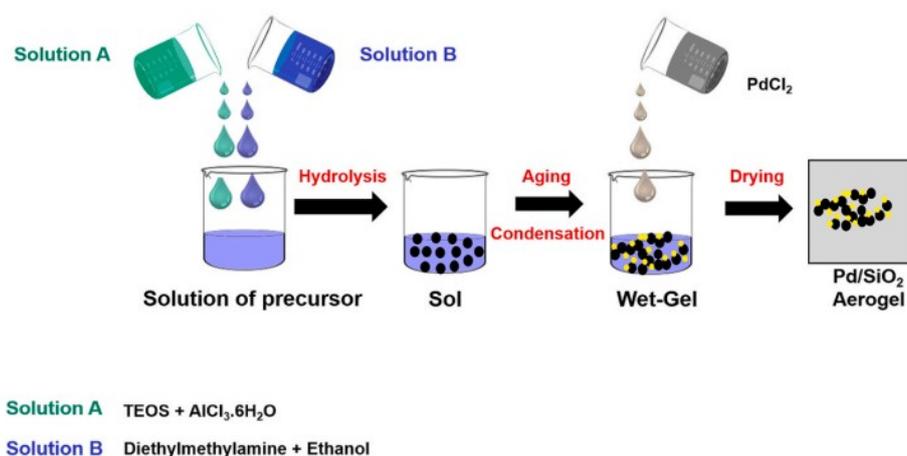


**Figura 1.17:** Schema di progettazione e fabbricazione di garze aerogel ibride stampate in 3D [57].

## 1.4.2 Catalisi

Gli aerogel di silice si sono affermati come *supporti catalitici* particolarmente efficaci, in grado di favorire una dispersione fine delle specie attive (metalli, complessi, enzimi) e, se necessario, di introdurre gruppi funzionali capaci di partecipare direttamente alla catalisi [60]. In termini applicativi, questo si traduce in *alta accessibilità dei siti attivi*, buona stabilità contro sinterizzazione ed agglomerazione e possibilità di adattare idrofilia o idrofobicità del supporto alla reazione target [60].

Un filone consolidato riguarda i *metalli nobili su aerogel di silice*. Esempio classico è l'ossidazione preferenziale del monossido di carbonio (CO): catalizzatori al platino (Pt) su aerogel di silice attivati con cobalto (Co) mostrano attività specifica elevata e stabilità superiore rispetto a supporti convenzionali, grazie alla migliore dispersione del metallo e alla microstruttura che agevola il trasporto di massa nei mesopori [61]. Anche il *palladio (Pd) su aerogel di silice mesoporosa* risulta competitivo per l'ossidazione del CO, con il vantaggio aggiuntivo di favorire l'adsorbimento di CO<sub>2</sub>. Ciò dimostra come lo stesso supporto possa essere ottimizzato per diverse finalità e condizioni operative. Per chiarire meglio le fasi di preparazione di questi sistemi catalitici a base di metalli nobili, la Figura 1.18 riporta in forma schematica il processo di sintesi di un aerogel Pd/SiO<sub>2</sub> [62].



**Figura 1.18:** Schema delle principali fasi di sintesi di un aerogel catalitico Pd/SiO<sub>2</sub>: idrolisi e condensazione del precursore, invecchiamento del gel e successivo caricamento con PdCl<sub>2</sub> prima dell'essiccamento [62].

Oltre alla funzione di semplice supporto, la *superficie silanolica* degli aerogel può essere adattata per *catalisi acido-base* tramite trattamenti termici o funzionalizzazioni (ad es. organosilani), con applicazioni in *esterificazione*, *transesterificazione* ed altre reazioni organiche che richiedono controllo di selettività e buona resistenza ad acqua e altri solventi [60]. L'inserimento di *funzioni organiche* direttamente nel reticolo consente di ottenere catalizzatori *bifunzionali*, nei quali il supporto e le specie ancorate agiscono in modo sinergico sul meccanismo di reazione [60].

Un secondo ambito in forte crescita è la *biocatalisi su aerogel*. L'*intrappolamento enzimatico* all'interno della rete porosa degli aerogel di silice consente il loro riutilizzo e ne permette l'impiego in condizioni di processo più severe rispetto a quelle tollerabili dall'enzima libero. L'aerogel agisce come un *nanoreattore* con microambiente poroso che modula diffusione e polarità, con ricadute positive su resa e selettività [63][64]. Queste caratteristiche rendono gli aerogel di silice adatti anche all'impiego in *processi continui*: la stabilità dell'enzima immobilizzato e la ridotta caduta di pressione nei monoliti porosi facilitano l'adozione in microreattori a flusso, con miglioramenti di *produttività e controllo termico* rispetto al reattore batch [65].

Infine, in un'ottica di sostenibilità, gli aerogel di silice sono interessanti sia per applicazioni ambientali sia per processi industriali, grazie alla loro capacità di mantenere stabilità anche dopo cicli ripetuti di riscaldamento e raffreddamento o in presenza di solventi aggressivi.

Questa resistenza operativa consente di ridurre la perdita di attività nel tempo e di prolungare la vita utile del catalizzatore [60].

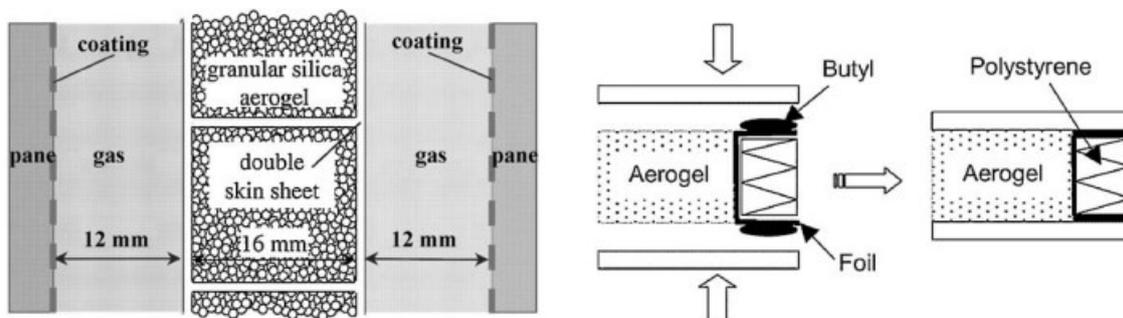
In sintesi, gli aerogel di silice si confermano come catalizzatori di nuova generazione, in grado di coniugare alte prestazioni e sostenibilità nei processi chimici ed ambientali.

### 1.4.3 Isolante termico

Gli aerogel di silice si distinguono per avere una delle più basse conducibilità termiche tra i materiali solidi, merito della loro struttura mesoporosa che riduce contemporaneamente i tre contributi al trasferimento del calore: conduzione nel reticolo solido, conduzione del gas confinato nei pori ed il passaggio di calore per irraggiamento [7][66][67]. Nei materiali isolanti convenzionali, come le schiume polimeriche e la lana di roccia, una riduzione della conducibilità si ottiene solo aumentando lo spessore; al contrario, gli aerogel offrono prestazioni superiori già a parità di spessore, con valori tipici di conducibilità di  $12\text{--}18 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , persino inferiori a quelli dell'aria [2][67].

Il comportamento peculiare deriva in gran parte dall'effetto Knudsen: nei mesopori degli aerogel il diametro risulta comparabile o più piccolo del cammino libero medio delle molecole d'aria, che tendono quindi ad urtare le pareti dei pori anziché collidere tra loro, con il risultato di una limitazione della conduzione gassosa [5][66][67]. Il contributo della fase solida è molto limitato, poiché lo scheletro dell'aerogel è formato da particelle molto piccole collegate da colli sottili e poco numerosi, che interrompono la continuità del reticolo ed ostacolano la propagazione del calore [5][7][67]. Infine, la componente radiativa può diventare significativa a temperature elevate, ma può essere mitigata introducendo opacizzanti come  $\text{TiO}_2$  [67].

L'interesse applicativo si è concentrato soprattutto nel settore dell'edilizia, dove pannelli ed intonaci a base di aerogel sono stati valutati per ridurre i consumi energetici e le emissioni associate. Uno studio recente ha dimostrato che l'applicazione di sottili strati di aerogel (circa 1.3 cm) su pareti e serramenti consente di ridurre in media del 21 % i consumi energetici di un'abitazione monofamiliare, principalmente grazie alla diminuzione delle dispersioni termiche attraverso le finestre [68]. La possibilità di integrare gli aerogel in malte, intonaci e rivestimenti trasparenti li rende particolarmente adatti per la riqualificazione energetica di edifici storici, dove è necessario contenere gli spessori senza compromettere l'estetica [67]. Un esempio dell'impiego degli aerogel di silice in edilizia è riportato nella Figura 1.19, che mostra diverse configurazioni di vetrate isolanti basate su pannelli granulari e monolitici [69].



**Figura 1.19:** Sezioni di vetrate isolanti basate su aerogel: a sinistra, configurazione con aerogel granulare e doppia lastra di PMMA; a destra, schema di un sistema monolitico sotto vuoto con aerogel come riempitivo [69].

Accanto alle costruzioni, un altro settore di grande rilievo è quello aerospaziale, dove la combinazione di leggerezza, non infiammabilità e resistenza fino a temperature elevate rende gli aerogel candidati ideali per protezioni termiche [70]. Inoltre, sono stati valutati anche per la protezione termica di dispositivi elettronici sensibili alle variazioni di temperatura [2].

Per superare la fragilità intrinseca dei monoliti, sono stati sviluppati *compositi fibra-aerogel*, nei quali vetro, aramidi, cellulosa o fibre ceramiche fungono da rinforzo. Questi materiali combinano basse conducibilità termiche con resistenze meccaniche nettamente superiori, permettendo un uso più agevole in pannelli isolanti flessibili o rivestimenti su larga scala [69][71].

Un'ulteriore direzione emergente riguarda l'integrazione di materiali a cambiamento di fase (Phase Change Materials o PCM) negli aerogel: ad esempio, è stato sviluppato un composito a base di aerogel di silice impregnato con  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , capace di mantenere la propria stabilità e di accumulare calore in modo efficace. Questo risulta utile per la gestione dell'energia negli edifici [72].

In sintesi, gli aerogel di silice si confermano materiali isolanti di eccellenza, capaci di coniugare prestazioni termiche uniche con versatilità d'impiego in edilizia, aerospazio ed energia.

#### 1.4.4 Adsorbente

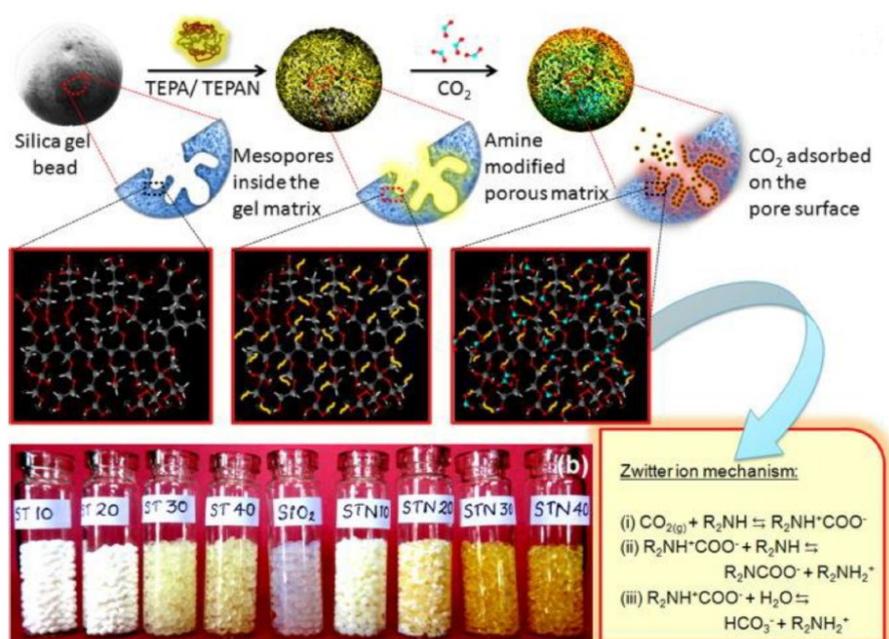
Gli aerogel di silice si sono progressivamente affermati come materiali adsorbenti di nuova generazione, grazie alla loro versatilità e alle possibilità di adattamento a diversi contesti applicativi. In funzione della distribuzione dei pori e della presenza di gruppi superficiali reattivi, possono essere progettati per adsorbire acqua, composti organici o specie inorganiche come metalli pesanti. Un ulteriore vantaggio è la possibilità di rigenerarli con cicli a bassa energia, mantenendo intatte le prestazioni anche dopo numerosi utilizzi [2][3][8][67]. Un'applicazione consolidata riguarda la gestione dell'umidità negli impianti di riscaldamento, ventilazione e condizionamento dell'aria (HVAC). In questo caso, l'adsorbimento avviene sia per interazione con i gruppi silanoli sia per condensazione capillare nei micro e mesopori ad alte umidità relative [2][73]. Studi dinamici, come il Dynamic Vapor Sorption (DVS), hanno mostrato che alcuni parametri di sintesi influenzano la continuità dei pori e lo spessore dei colli, modulando così i coefficienti di diffusione del vapore acqueo e la velocità di deumidificazione. Materiali con network più robusto favoriscono trasporti più rapidi e cicli di rigenerazione efficienti a basse temperature, caratteristiche che li rendono ideali per le ruote entalpiche usate nella climatizzazione [3][73].

La rimozione di inquinanti organici ed inorganici è un altro settore di forte interesse. La compatibilità tra superficie e soluto è il parametro chiave: aerogel idrofobici, ad esempio quelli basati su reti di polimetilsilsesquiossano (PMSQ) ottenute da precursori MTMS, mostrano alta affinità per oli e solventi apolari, con buona capacità e rigenerazione semplice tramite riscaldamento leggero. Per molecole polari, l'introduzione di gruppi amminici, carbossilici o altre funzioni polari permette interazioni specifiche (elettrostatiche o tramite legami a idrogeno), aumentando la selettività e la capacità di adsorbimento rispetto alla silice nativa [3][8][74].

Particolare attenzione è stata dedicata alla rimozione di metalli pesanti da acque di processo e reflue. Le funzionalizzazioni tioliche ( $-\text{SH}$ ) risultano molto efficaci nei confronti di ioni come  $\text{Hg(II)}$  e  $\text{Cu(II)}$ , con rese di rimozione superiori al 99% grazie alla chelazione selettiva favorita dall'elevata area accessibile [50]. Più in generale, la progettazione degli aerogel di silice come adsorbenti si basa su due fattori chiave:

1. la natura e la quantità dei gruppi funzionali presenti in superficie, che costituiscono i siti attivi di interazione;
2. le caratteristiche della rete porosa (dimensione, tortuosità e connettività dei pori), che influenzano la diffusione delle molecole o ioni da rimuovere e la probabilità che essi incontrino i siti attivi [2][3][8].

Anche la cattura selettiva della CO<sub>2</sub> ha ricevuto notevole attenzione. In questo ambito, l'aggiunta di gruppi amminici alla superficie dell'aerogel, ottenuta mediante opportuni precursori organici, permette di creare siti basici capaci di legarsi in modo reversibile alla CO<sub>2</sub>. Questo garantisce un'elevata capacità di adsorbimento e prestazioni cicliche stabili, rendendo questi materiali particolarmente adatti per l'impiego in letti fissi o moduli compatti per la cattura della CO<sub>2</sub> [3][8]. La Figura 1.20 illustra il meccanismo di adsorbimento della CO<sub>2</sub> in aerogel di silice funzionalizzati con gruppi amminici, evidenziando struttura porosa e reazioni superficiali [3].



**Figura 1.20:** Meccanismo di adsorbimento della CO<sub>2</sub> in aerogel di silice funzionalizzati con gruppi amminici [3].

Dal punto di vista operativo, la robustezza ai cicli è fondamentale. L'adsorbimento di acqua o di altre sostanze può infatti indurre ritiro volumico o isteresi se i pori sono troppo piccoli o scarsamente connessi [2][3]. La bassa densità e la possibilità di modellare gli aerogel in diverse forme ne facilita anche l'integrazione in filtri a cartuccia ed in membrane [8][74].

Infine, sono stati recentemente sviluppati aerogel organo-modificati con basi di Schiff che mostrano una spiccata selettività verso ioni Ni(II). In questi sistemi, la combinazione tra siti funzionali specifici e porosità elevata consente di unire alta capacità di adsorbimento e selettività chimica, ampliando le opportunità di applicazione nel trattamento mirato delle acque [75].

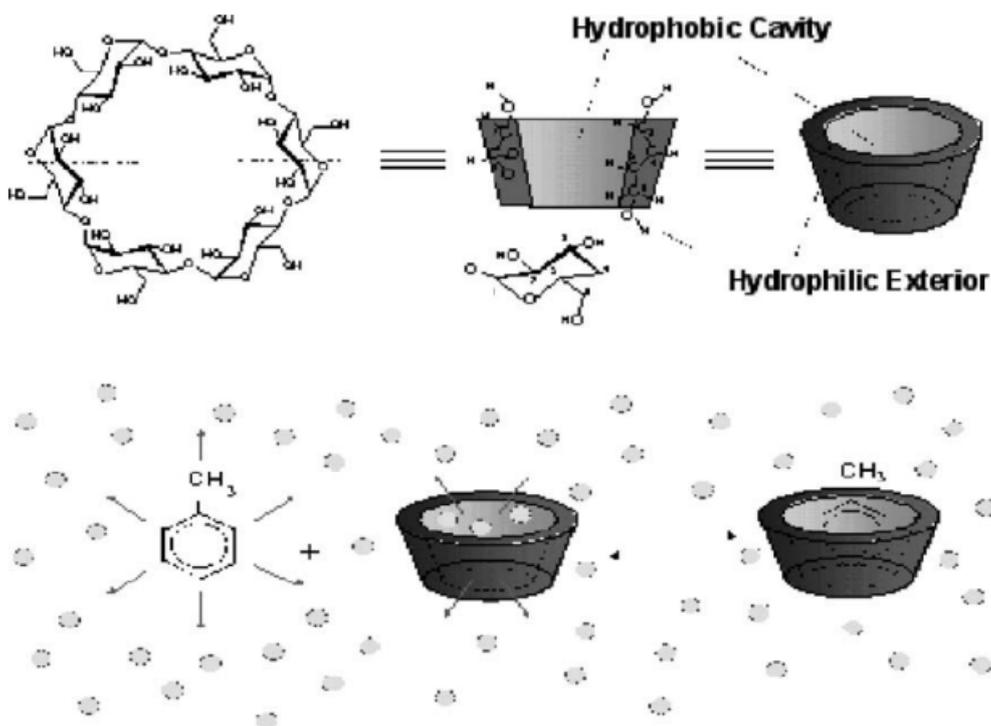
In sintesi, gli aerogel di silice rappresentano una soluzione promettente per applicazioni di adsorbimento avanzato, con prospettive concrete sia nel settore ambientale che in quello industriale.

## 2. Ciclodestrine

### 2.1 Definizione e proprietà chimico-fisiche delle ciclodestrine

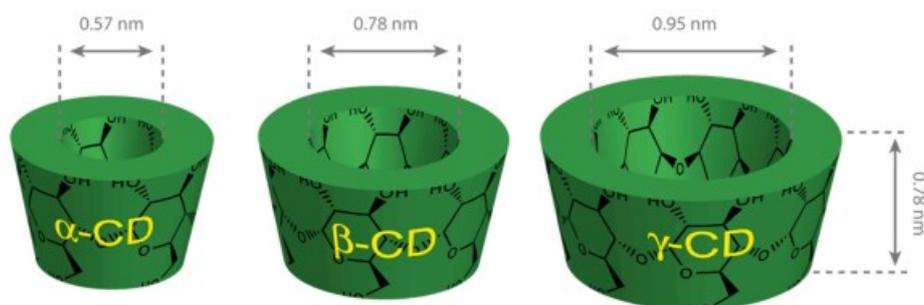
Le ciclodestrine sono oligosaccaridi ciclici che derivano dalla degradazione dell'amido attraverso l'azione di enzimi specifici, come le glicosiltransferasi, capaci di promuovere la formazione di anelli glucosidici chiusi. La loro scoperta risale al 1891, quando Antoine Villiers isolò per la prima volta un solido cristallino, da lui chiamato "cellulosina" [7]. Pochi anni più tardi, Franz Schardinger identificò le principali forme naturali, che ancora oggi vengono indicate con il suo nome come "ciclodestrine di Schardinger". Negli anni Trenta, Freudenberg chiarì la natura ciclica di queste molecole, riuscì ad isolare la  $\gamma$ -ciclodestrina ed ipotizzò la possibile esistenza di ciclodestrine con anelli di dimensioni maggiori [76]. Nel corso del XX secolo, lo sviluppo di metodiche enzimatiche e cromatografiche ha consentito di caratterizzarne la struttura e di rendere disponibile la produzione su scala industriale, ponendo le basi per il loro impiego in numerosi settori applicativi [77].

Dal punto di vista strutturale, le ciclodestrine sono costituite da unità di D-glucopiranosio collegate tra loro tramite legami glicosidici di tipo  $\alpha$ -(1,4), analogamente a quanto avviene nell'amilopectina, ma con una chiusura ciclica che conferisce la tipica geometria toroidale [78]. Ogni unità di glucosio presenta la conformazione "chair", che conferisce rigidità locale, mentre la disposizione complessiva di queste molecole genera una struttura a tronco di cono, con il diametro interno della cavità che aumenta all'aumentare del numero di unità [76]. Gli ossidrili sono rivolti verso l'esterno, rendendo la superficie esterna idrofilica, mentre i gruppi R-O-R', disposti lungo il bordo interno, definiscono una cavità relativamente idrofobica. Questa particolare dualità chimico-fisica rende le ciclodestrine capaci di inglobare molecole ospiti meno polari nella cavità interna tramite interazioni non covalenti, quali forze di van der Waals, legami a idrogeno ed effetti idrofobici, mantenendo al contempo una buona solubilità in acqua grazie agli ossidrili esterni [77][78]. In Figura 2.1 è rappresentata la geometria toroidale delle ciclodestrine ed il meccanismo di inclusione di molecole ospiti [77].



**Figura 2.1:** Struttura delle ciclodestrine e formazione di complessi di inclusione [77].

Le tre ciclodestrine naturali più comuni sono l' $\alpha$ -ciclodestrina ( $\alpha$ -CD), composta da sei unità di glucopiranosio, la  $\beta$ -ciclodestrina ( $\beta$ -CD), formata da sette unità, e la  $\gamma$ -ciclodestrina ( $\gamma$ -CD), costituita da otto unità [77]. Esse si distinguono principalmente per le dimensioni della cavità centrale, rispettivamente di circa 0.57 nm, 0.78 nm e 0.95 nm di diametro interno, come mostrato in Figura 2.2 [79]. La  $\beta$ -CD è quella più ampiamente utilizzata, nonostante presenti la solubilità in acqua più bassa (1.8 g/100 mL a 25 °C), mentre  $\alpha$ - e  $\gamma$ -CD risultano più solubili grazie ad una struttura meno compatta e quindi più favorevole all'interazione con il solvente [78]. Nella  $\beta$ -CD, infatti, i legami a idrogeno intramolecolari formano un reticolo rigido che riduce l'accessibilità al solvente [76][77][78]. Per contro, l' $\alpha$ -CD possiede una cavità più piccola e tendenzialmente rigida, adatta solo a molecole ospiti di dimensioni ridotte, mentre la  $\gamma$ -CD mostra una maggiore *flessibilità conformazionale*, che le permette di ospitare molecole più voluminose o, in alcuni casi, di interagire con più di una molecola ospite contemporaneamente [76][77].



**Figura 2.2:** Rappresentazione delle dimensioni geometriche della cavità interna delle tre principali tipologie di ciclodestrine [79].

Le ciclodestrine hanno suscitato un interesse crescente non solo per le loro proprietà chimico-fisiche, ma anche per la possibilità di modificarle chimicamente ed ottenere derivati con caratteristiche migliorate. Tra le più studiate vi sono la 2-idrossipropil- $\beta$ -ciclodestrina e la  $\beta$ -metil-ciclodestrina, entrambe ottenute tramite sostituzioni parziali degli ossidrili presenti sull'anello glucosidico. Queste modifiche aumentano sensibilmente la solubilità in acqua rispetto alla  $\beta$ -CD non modificata ed ampliano la gamma di molecole ospitabili, rendendole strumenti fondamentali nel campo farmaceutico ed alimentare [80]. Tra i possibili derivati delle ciclodestrine vi sono anche forme anioniche, che mostrano particolare affinità per cationi metallici ed aprono prospettive interessanti nella depurazione delle acque e nella rimozione selettiva di contaminanti [79].

Un altro aspetto di rilievo è rappresentato dalle proprietà cristallografiche. Le ciclodestrine possono organizzarsi in reticoli cristallini ordinati, spesso denominati "*channel type*" o "*cage type*", in base al modo in cui le molecole ospiti vengono inglobate nella cavità o tra le unità cicliche. Queste configurazioni influiscono sulla stabilità dei complessi di inclusione e sulla possibilità di modulare il rilascio controllato delle molecole intrappolate [81][82]. Studi recenti basati su tecniche di diffrazione a raggi X e simulazioni computazionali hanno evidenziato come le interazioni intermolecolari tra le ciclodestrine e le molecole ospiti siano guidate non solo dalla geometria della cavità, ma anche dalla dinamica degli anelli glucosidici, che consente un adattamento adeguato alla molecola inclusa [83].

Oltre alla solubilità, altre proprietà chimico-fisiche sono strettamente connesse alla loro architettura molecolare. Le ciclodestrine sono molecole relativamente stabili dal punto di vista chimico, ma possono subire degradazione termica o idrolisi acida, mentre risultano resistenti in soluzioni neutre o debolmente basiche [7]. Questa caratteristica è alla base delle loro applicazioni nei settori farmaceutico, ambientale ed alimentare [76][77]. A completamento della descrizione, la Tabella 2.1 riporta i principali parametri chimico-fisici delle ciclodestrine naturali, mettendo in evidenza le differenze tra  $\alpha$ -,  $\beta$ - e  $\gamma$ -CD [77].

**Tabella 2.1:** Parametri chimico-fisici comparativi delle ciclodestrine naturali [77].

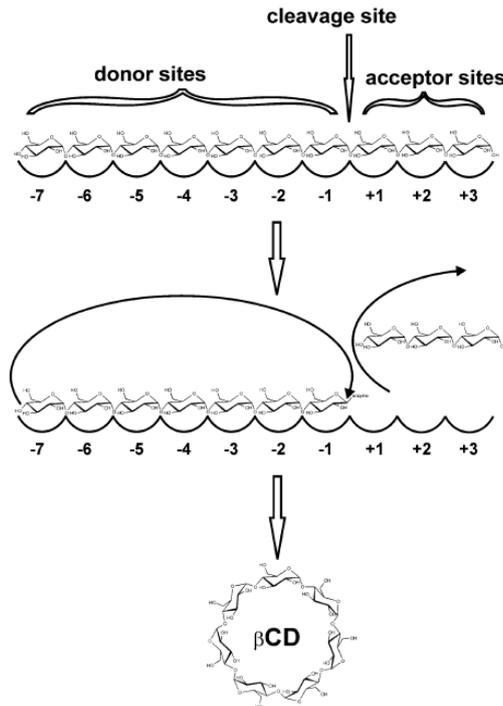
<b>Proprietà</b>	<b><math>\alpha</math>-CD</b>	<b><math>\beta</math>-CD</b>	<b><math>\gamma</math>-CD</b>
Numero unità glucopiranosio	6	7	8
Peso molecolare (g/mol)	972	1135	1297
Solubilità in acqua a 25°C (% w/v)	14.5	1.85	23.2
Diametro esterno (Å)	14.6	15.4	17.5
Diametro cavità (Å)	4.7-5.3	6.0-6.5	7.5-8.3
Altezza toro (Å)	7.9	7.9	7.9
Volume cavità (Å <sup>3</sup> )	174	262	427

In sintesi, le ciclodestrine sono macroanelli di glucosio biocompatibili, caratterizzati da cavità idrofobica e superficie idrofilica, in grado di formare complessi di inclusione e di dare origine a numerosi derivati funzionali. Queste peculiarità ne spiegano il ruolo crescente come materiali di riferimento in diversi ambiti applicativi.

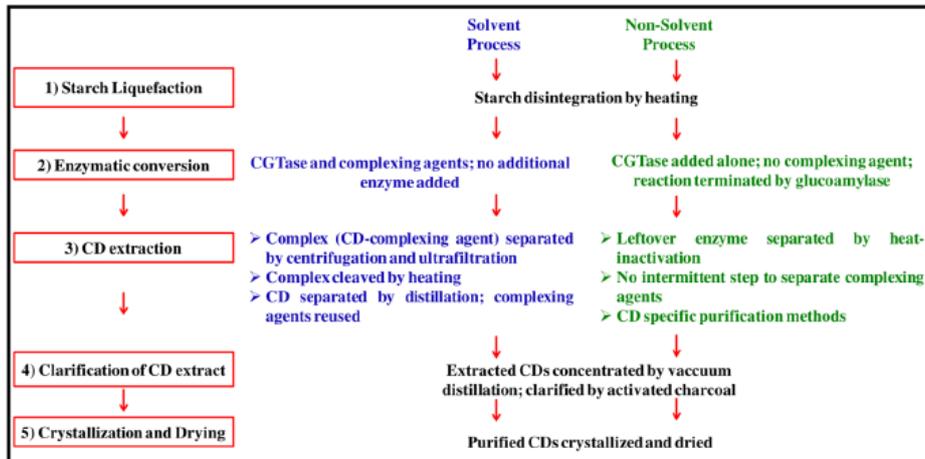
## 2.2 Metodologie di sintesi delle ciclodestrine

La produzione delle ciclodestrine si basa prevalentemente sulla *via enzimatica*, che rappresenta oggi il metodo principale ed industrialmente consolidato. In questo processo, l'*amido* viene prima *liquefatto* e successivamente sottoposto all'azione della *cyclodextrin glycosyltransferase (CGTasi)*, un enzima appartenente alla famiglia delle  $\alpha$ -amilasi capace di catalizzare una reazione di *transglicosilazione intramolecolare*. In questo modo l'amido viene *idrolizzato* in catene più corte e, attraverso una reazione di *ciclizzazione*, alcune parti lineari della catena dell'amido vengono trasformate in anelli contenenti sei, sette o otto unità di glucopiranosio, che corrispondono rispettivamente ad  $\alpha$ -,  $\beta$ - e  $\gamma$ -CD [7][76][84]. La *distribuzione relativa dei tre prodotti* dipende da vari fattori, tra cui la specie utilizzata per produrre la CGTasi, le condizioni operative (pH, temperatura, concentrazione di amido) e la presenza di complessanti (solventi organici) che possono spostare l'equilibrio verso una determinata tipologia di ciclodestrina [77][85].

Una volta ottenuta la *miscela enzimatica*, contenente anche sottoprodotti, è necessario *separare e purificare* le ciclodestrine. Le *fasi di separazione* possono essere condotte secondo due approcci distinti: in presenza di solvente oppure in assenza di solvente. Nel *processo con solvente*, ampiamente utilizzato a livello industriale, si ricorre ad un *agente complessante organico* che forma selettivamente *inclusioni* con la ciclodestrina desiderata. Questo consente di ottenere una prima separazione dei prodotti enzimatici, seguita da *centrifugazione o ultrafiltrazione* per isolare il complesso solido. Dopo una fase di *purificazione*, che può includere *lavaggi e trattamenti con carbone attivo*, il complesso viene *scisso mediante distillazione a vapore o estrazione con solventi appropriati*. La ciclodestrina libera viene quindi *concentrata* (spesso con distillazione sotto vuoto), *crystallizzata, filtrata e lavata*, prima dell'*essiccamento finale*. Tale strategia, pur richiedendo l'impiego di sostanze organiche, garantisce *elevate rese* ed un grado di *purezza compatibile con gli standard richiesti in ambito farmaceutico e alimentare* [77][84]. Il *processo senza solvente* si configura invece come un'alternativa più *sostenibile*. Dopo la *conversione enzimatica*, il *residuo di amido non idrolizzato* può essere ulteriormente trattato con *glucoamilasi* per ridurre impurità lineari. Seguono un *trattamento con carbone attivo* ed una *concentrazione sotto vuoto*, volti ad eliminare sottoprodotti indesiderati e migliorare il colore e la qualità del prodotto. La ciclodestrina viene quindi *crystallizzata e ricristallizzata*, sottoposta a *centrifugazione e lavaggi ripetuti*, fino a ottenere il materiale purificato, che viene infine *essiccato*. Pur essendo meno consolidata a livello industriale, questa via elimina l'uso di *agenti organici* e rappresenta un'opzione più compatibile con i principi della *chimica verde*, anche se con rese e selettività generalmente inferiori rispetto al processo con solvente [84][85]. Nelle Figure 2.3 e 2.4 sono riportati rispettivamente il meccanismo di formazione delle ciclodestrine mediato dalla CGTasi ed il confronto schematico tra i processi di separazione condotti con e senza solvente [85][86].



**Figura 2.3:** Schema del meccanismo di formazione delle ciclodestrine catalizzato dalla CGTasi, con evidenza dei siti di taglio e di ricombinazione della catena glucidica [85].



**Figura 2.4:** Confronto schematico tra i passaggi principali dei processi di separazione delle ciclodestrine in presenza di solvente ed in assenza di solvente [86].

Negli ultimi decenni, numerosi sforzi sono stati rivolti al miglioramento di questa tecnologia. In particolare, il continuo studio delle CGTasi ha permesso di sviluppare *varianti enzimatiche* con *maggiore stabilità operativa o selettività* per una determinata ciclodestrina (CD), come la  $\beta$ -CD. Un ruolo importante è giocato anche dall'*immobilizzazione enzimatica*, che consente di operare in *reattori continui* riducendo i costi associati all'enzima e migliorando la *produttività del processo*. Dal punto di vista molecolare, analisi di cristallografia a raggi X hanno permesso di chiarire le modalità con cui la CGTasi catalizza la reazione: dal legame del substrato alla formazione dell'intermedio covalente fino alla chiusura ciclica dell'anello glucidico. Questi studi hanno inoltre evidenziato che modifiche mirate nei residui catalitici della CGTasi possono

alterare il meccanismo di ciclizzazione, influenzando così la proporzione relativa di  $\alpha$ -,  $\beta$ - e  $\gamma$ -ciclodestrine prodotte [87].

Accanto a questa via biotecnologica, esistono anche approcci alternativi. La *sintesi chimica totale*, basata su sequenze “*stepwise*” di *glicosilazione* e successiva *formazione dell’anello ciclico*, è stata sviluppata in laboratorio per ottenere varianti di ciclodestrine poco comuni o molecole con caratteristiche specifiche. Tuttavia, si tratta di un metodo estremamente *complesso, costoso e con rese limitate*, motivo per cui non trova applicazione industriale e rimane confinato ad *ambiti di ricerca* [88][89]. Un ulteriore approccio è rappresentato dalle *modificazioni post-sintesi*, che trasformano le ciclodestrine naturali in derivati funzionalizzati con proprietà mirate. Questo passaggio, ormai integrato nei processi produttivi, consente di ampliare le possibilità applicative senza alterare la logica di base della produzione enzimatica [79][80].

In conclusione, la sintesi enzimatica con CGTasi rimane la via di riferimento per efficienza e sostenibilità, mentre le altre metodologie offrono opzioni complementari utili per ampliare il ventaglio di derivati disponibili.

## 2.3 Campi di applicazione delle ciclodestrine

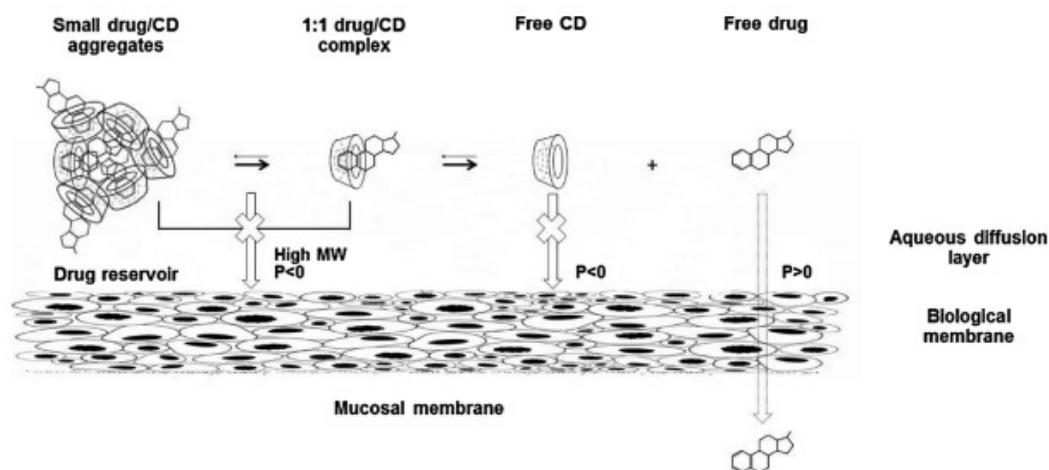
Negli ultimi decenni le ciclodestrine hanno conosciuto un’evoluzione significativa, passando da composti di interesse prevalentemente accademico a sostanze di riferimento in diversi settori industriali. La loro progressiva introduzione in ambiti regolamentati, come quello *farmaceutico e alimentare*, ha sancito il valore strategico di queste molecole, aprendo la strada ad un ventaglio di applicazioni che oggi spaziano dalla biomedicina alla cosmetica, fino al settore ambientale [77][79].

Il settore farmaceutico rappresenta senza dubbio l’ambito di applicazione più consolidato e strategico. Le ciclodestrine vengono impiegate per migliorare la *solubilità* in acqua di principi attivi scarsamente idrosolubili, incrementandone la *biodisponibilità* e quindi l’efficacia terapeutica [78][90]. Parallelamente, la formazione di complessi di inclusione riduce la volatilità e la sensibilità alla luce o al calore di molti farmaci, garantendo una maggiore *stabilità* durante lo stoccaggio e la somministrazione [77][90]. In questo contesto, la  $\beta$ -CD ed i suoi derivati, come la 2-idrossipropil- $\beta$ -ciclodestrina e la  $\beta$ -metil-ciclodestrina, sono tra le più utilizzate: la prima è già presente in diversi farmaci somministrati per iniezione, grazie alla sua elevata solubilità in acqua e biocompatibilità, mentre la seconda trova impiego in formulazioni da assumere per via orale o da applicare sulla pelle [80][90].

Un aspetto altrettanto rilevante è la riduzione della *tossicità sistemica* di alcuni farmaci. L’inclusione di molecole attive all’interno della cavità delle ciclodestrine permette infatti di mascherare gruppi chimici potenzialmente reattivi, limitando interazioni indesiderate con i tessuti e migliorando il profilo di sicurezza [90][91]. Questo principio è stato sfruttato, ad esempio, per corticosteroidi, anestetici locali e farmaci antitumorali, dove l’uso di ciclodestrine ha consentito di ridurre gli effetti collaterali e di ottimizzare la distribuzione nel sito d’azione [77][92].

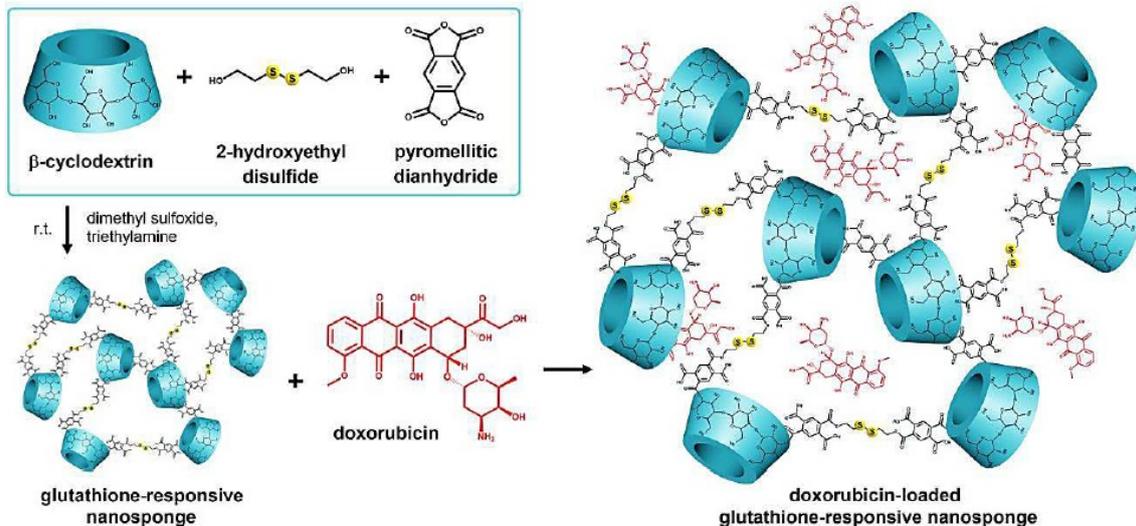
Accanto ai sistemi convenzionali, negli ultimi anni sono stati sviluppati approcci innovativi basati su ciclodestrine funzionalizzate per la *somministrazione mirata* e controllata di farmaci. Tra questi rientrano i sistemi nasali ed oculari, in cui le ciclodestrine aumentano la permeabilità delle membrane biologiche e prolungano la permanenza locale del principio attivo [90]. La Figura 2.5 mostra il meccanismo attraverso cui i complessi farmaco-ciclodestrina favoriscono il rilascio e la successiva permeazione del principio attivo attraverso una membrana biologica

[90]. Studi clinici hanno mostrato come la 2-idrossipropil- $\beta$ -ciclodestrina possa migliorare la biodisponibilità di farmaci, rendendola una piattaforma promettente per la terapia di patologie neurodegenerative [90][91]. Nel campo delle infezioni virali, le ciclodestrine sono state impiegate come agenti antivirali indiretti: derivate opportunamente, possono estrarre il colesterolo dalle membrane cellulari, inibendo l'ingresso di virus come HIV e SARS-CoV-2 [93][94]. Un altro ambito emergente è quello vaccinale, dove le ciclodestrine vengono utilizzate come stabilizzanti di antigeni proteici ed adiuvanti, contribuendo a migliorare la risposta immunitaria e la shelf-life dei vaccini [94]. Grazie a queste caratteristiche le ciclodestrine sono oggi considerate tra i più versatili *drug delivery systems* [77][90][91]. A questa prospettiva si affiancano anche i processi basati sulla CO<sub>2</sub> supercritica per la preparazione di complessi farmaco-ciclodestrina, i quali permettono di evitare l'impiego di solventi organici, di preservare l'integrità di principi attivi termolabili o chimicamente instabili e di ottenere particelle solide con morfologia controllata, con benefici in termini di solubilità e cinetica di rilascio [95].



**Figura 2.5:** Schema del processo di permeazione di un farmaco da una soluzione acquosa contenente ciclodestrine attraverso una membrana biologica [90].

L'applicazione delle ciclodestrine non si limita al settore farmaceutico, ma si estende anche al campo biomedico. Derivati funzionalizzati vengono oggi integrati in biomateriali per la rigenerazione tissutale, medicazioni avanzate e sistemi di rilascio per molecole bioattive [96]. Le cosiddette “nanospugne” a base di  $\beta$ -CD sono state utilizzate con successo per la somministrazione mirata di farmaci antitumorali: versioni sensibili al glutatione hanno mostrato un'efficace attività contro tumori in studi in vitro ed in vivo, mentre sistemi di co-somministrazione di doxorubicina ed N,N-bis (5-etil-2-idrossibenzil) metilammina hanno evidenziato un'azione anticancro sinergica con maggiore selettività verso cellule tumorali [97] [98]. La Figura 2.6 illustra il processo di preparazione ed il meccanismo di rilascio della doxorubicina [97]. Inoltre, grazie alla loro struttura porosa e biocompatibile, queste nanospugne si prestano anche alla rimozione di tossine e alla gestione di sovradosaggi [99].



**Figura 2.6:** Schema del processo preparativo e del rilascio controllato della doxorubicina da nanospugne di  $\beta$ -ciclodestrina sensibili al glutatione, impiegate per la terapia antitumorale [97].

Per quanto riguarda l'*industria cosmetica*, le ciclodestrine sono utilizzate per incapsulare fragranze e molecole volatili, consentendo un rilascio prolungato e controllato e migliorando la stabilità dei prodotti. Sono state introdotte in formulazioni di deodoranti e creme solari per mascherare odori indesiderati o migliorare la resistenza dei filtri ultravioletti (UV) [77].

Nel *settore alimentare*, le ciclodestrine vengono impiegate per stabilizzare vitamine, aromi e acidi grassi insaturi, proteggendoli dall'ossidazione e migliorandone la shelf-life [79]. Un esempio è l'uso della  $\beta$ -CD per la rimozione di colesterolo dal latte e da altri derivati lattiero-caseari, applicazione che ha riscosso successo commerciale [76][77].

Anche il *campo industriale e quello ambientale* hanno beneficiato delle proprietà uniche delle ciclodestrine. Esse sono impiegate nella detergenza per intrappolare composti idrofobici responsabili di odori o macchie, e nei rivestimenti polimerici per conferire resistenza all'acqua, consentire il rilascio controllato di additivi e regolare la viscosità in rivestimenti emulsionati come le vernici [77]. In campo ambientale, le ciclodestrine vengono impiegate come agenti di rimozione di inquinanti, in particolare metalli pesanti e composti organici persistenti presenti nelle acque. La formazione di complessi di inclusione stabili permette di ridurre la mobilità e la tossicità di queste sostanze, aprendo prospettive per processi di depurazione più selettivi ed ecosostenibili [79][96]. Più recentemente, *sistemi basati su ciclodestrine* sono stati applicati per il trasporto e la stabilizzazione di nanoparticelle, con prospettive interessanti per catalisi e sensoristica [79][83].

In sintesi, le ciclodestrine si confermano molecole di riferimento non solo per la ricerca, ma anche per lo sviluppo industriale, grazie alla loro capacità di migliorare prestazioni, sicurezza e sostenibilità di prodotti in diversi ambiti applicativi.

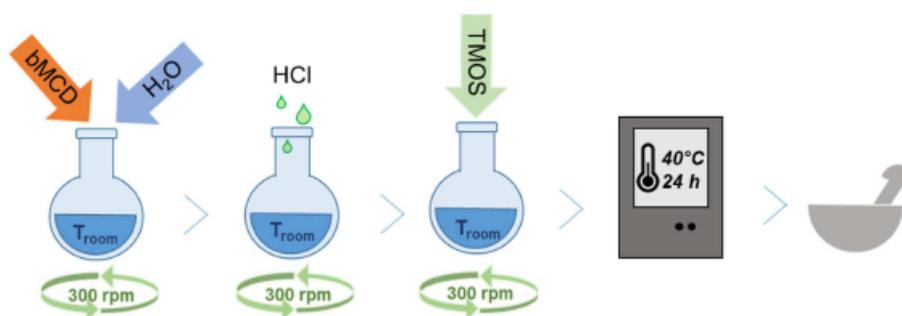
## 3. Aerogel ibridi silice-ciclodestrina

### 3.1 Approcci di sintesi e proprietà degli aerogel ibridi silice-ciclodestrina

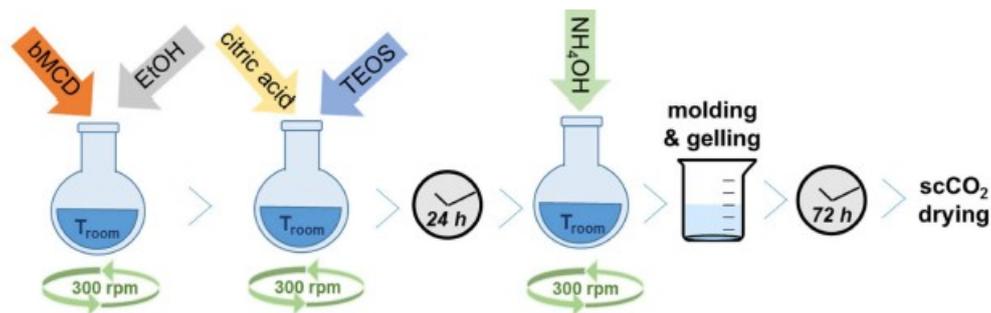
La letteratura disponibile sugli aerogel ibridi silice-ciclodestrina è ancora limitata se confrontata con quella sugli aerogel di sola silice. Solo negli ultimi anni alcuni gruppi di ricerca hanno esplorato sistematicamente la possibilità di integrare le proprietà uniche delle ciclodestrine all'interno del network formato dalla silice, aprendo nuove prospettive sia sul piano delle metodologie di sintesi sia sulle proprietà risultanti.

Uno studio recente ha riportato la sintesi e il confronto tra *materiali ibridi silice-ciclodestrina* in forma densa ed in forma di aerogel, ottenuti mediante processo sol-gel, come mostrato nelle Figure 3.1 e 3.2 [100]. In entrambi i casi, l'incorporazione della ciclodestrina avviene tramite un approccio di co-condensazione, che consente di integrarla direttamente nel network silicico [101]. I *materiali densi* presentano una struttura compatta e continua, in cui è possibile inglobare quantità relativamente elevate di ciclodestrina, fino a circa il 45% in peso. Questa configurazione conferisce al materiale una *buona stabilità meccanica* e permette un'elevata dispersione della componente organica all'interno della matrice inorganica [100]. Tuttavia, la densità della struttura comporta una superficie specifica ridotta ed una porosità limitata, condizioni che ostacolano l'accesso alle cavità interne della ciclodestrina [100]. Gli *aerogel*, al contrario, pur mostrando un contenuto di ciclodestrina inferiore (generalmente compreso tra il 10 e il 15% in peso), possiedono valori di superficie specifica molto più elevati (fino a 550 m<sup>2</sup>/g), volumi porosi significativamente maggiori (1.2 cm<sup>3</sup>/g) e densità molto basse (0.12-0.16 cm<sup>3</sup>/g). La presenza di un fitto network mesoporoso, preservato grazie al processo di essiccazione con CO<sub>2</sub> supercritica, conferisce a questi materiali una morfologia altamente permeabile, che favorisce un migliore accesso alle cavità della ciclodestrina, con conseguente incremento dell'efficacia nei processi di interazione con molecole ospiti [100][102].

Il confronto tra le due tipologie mette quindi in evidenza come la *scelta delle condizioni di sintesi* influisca in modo decisivo non solo sul grado di incorporazione della ciclodestrina, ma anche sulla microstruttura e sulle proprietà chimico-fisiche del materiale finale [100][103].

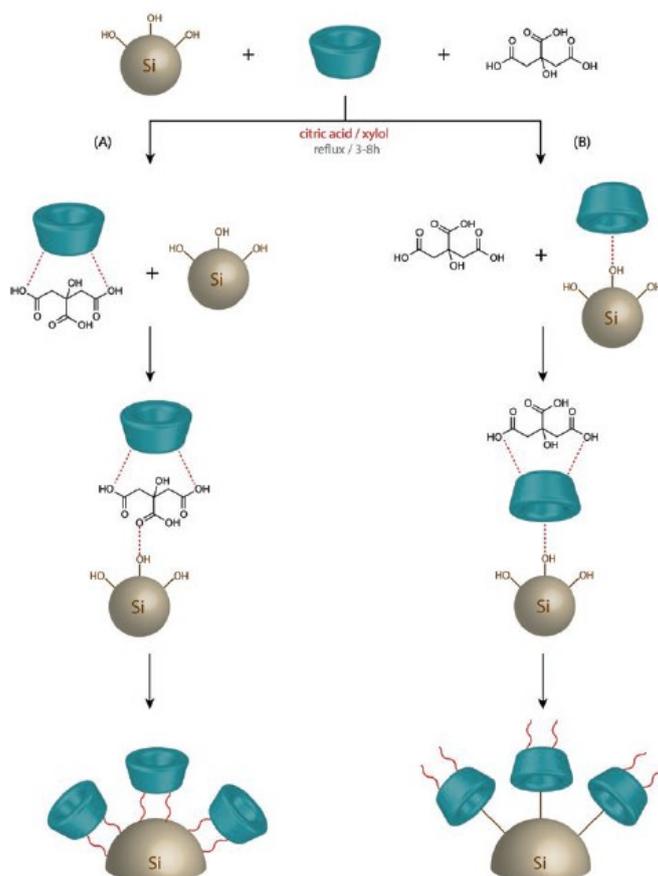


**Figura 3.1:** Schema della procedura di sintesi del materiale denso ibrido silice- $\beta$ -metilciclodestrina, ottenuto in ambiente acido e successivo trattamento termico [100].



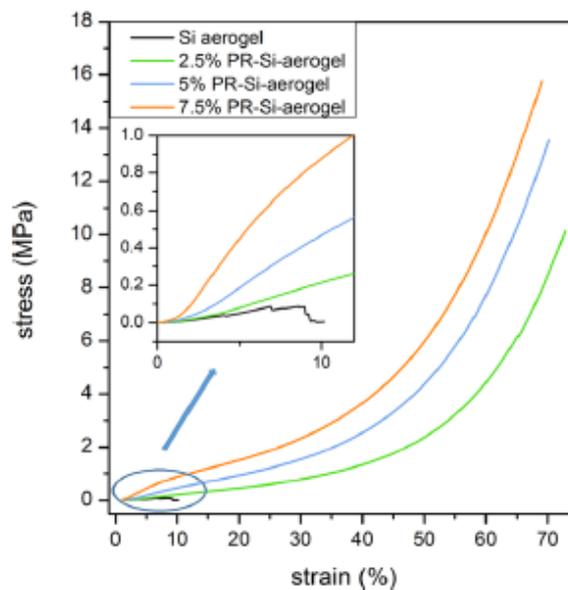
**Figura 3.2:** Schema della procedura di sintesi degli aerogel ibridi silice-β-metilciclodestrina, realizzati mediante processo sol-gel e successiva essiccazione con CO<sub>2</sub> supercritica [100].

È stato inoltre condotto uno studio sugli *aerogel di silice modificati in superficie con β-ciclodestrine* tramite approcci di grafting post-sintesi. In questi sistemi la combinazione dei precursori MTMS e TMOS consente di modulare l'idrofobicità della matrice, mantenendo al tempo stesso la bassa densità e l'elevata porosità tipiche degli aerogel. La funzionalizzazione è stata ottenuta attraverso legami chimici tra la ciclodestrina e la superficie della silice, realizzati con l'impiego di agenti di collegamento come l'acido citrico, garantendo così una stabilità duratura, come illustrato in figura 3.3 [102]. Questa modifica incrementa sensibilmente la capacità di adsorbimento dei composti fenolici, evidenziando il ruolo sinergico tra l'elevata area specifica degli aerogel e le proprietà di inclusione della ciclodestrina [102].



**Figura 3.3:** Schema della funzionalizzazione di un aerogel di silice con molecole di ciclodestrina, utilizzando l'acido citrico come agente di collegamento [102].

Un'altra linea di ricerca ha sviluppato *aerogel ibridi basati su polirotaxani*, in cui catene polimeriche lineari penetrano nelle cavità delle ciclodestrine e restano successivamente incorporate nella matrice di silice. Per questa tipologia di aerogel ibridi è stato inoltre sviluppato un approccio sol-gel one-pot che permette di ottenere materiali trasparenti, dotati di buona stabilità termica e di proprietà meccaniche superiori rispetto agli aerogel di sola silice, presentando densità e conducibilità termica inferiori ed una miglior resistenza alla compressione, come mostrato in Figura 3.4 [104].



**Figura 3.4:** Curve sforzo–deformazione di aerogel di silice e aerogel ibridi silice-polirotaxano, che mostrano il miglioramento della resistenza meccanica all’aumentare del contenuto di polirotaxano [104].

In sintesi, gli studi sugli aerogel ibridi silice–ciclodestrina mostrano come differenti approcci di sintesi influenzino in maniera decisiva microstruttura e proprietà, delineando un panorama ancora in evoluzione ma ricco di potenzialità.

### 3.2 Applicazioni degli aerogel ibridi silice-ciclodestrina

Le potenzialità applicative degli *aerogel ibridi silice–ciclodestrina* sono state finora esplorate in modo mirato, soprattutto in relazione alla capacità di *adsorbire inquinanti organici* e di fungere da *sistemi di rilascio controllato*.

Un primo ambito riguarda il *trattamento delle acque*: è stato dimostrato che aerogel funzionalizzati con  $\beta$ -ciclodestrine sono in grado di rimuovere inquinanti aromatici, con elevata selettività verso composti fenolici e pesticidi [102][103]. Di conseguenza possono risultare particolarmente efficaci in contesti in cui è richiesto un adsorbimento rapido ed efficiente dei contaminanti [100].

Accanto al settore ambientale, alcune ricerche hanno evidenziato l’interesse di questi aerogel come *sistemi di rilascio di molecole bioattive (drug delivery systems)*, aprendo scenari applicativi in campo biomedico e farmaceutico [101]. In questo contesto, possono risultare

promettenti anche per applicazioni che richiedono un rilascio immediato del farmaco, utile in caso di sintomi acuti [100].

In conclusione, le applicazioni finora indagate per gli aerogel ibridi silice–ciclodestrina ne evidenziano la capacità di rispondere ad esigenze specifiche e di aprire nuove prospettive di utilizzo.

### **3.3 Obiettivi della tesi**

Alla luce delle promettenti prospettive applicative degli aerogel ibridi silice–ciclodestrina, questa tesi intende approfondire la stretta correlazione esistente tra le condizioni di sintesi e le proprietà finali del materiale, fattore determinante per il loro potenziale utilizzo. In particolare, l'attenzione è stata rivolta ad investigare in che modo alcuni parametri di sintesi possano influenzare le caratteristiche strutturali e funzionali degli aerogel e ad individuare le strategie più adeguate per ottimizzarne il processo.

Nei capitoli successivi verranno quindi descritti i materiali e le metodologie adottate, le diverse sintesi realizzate e, infine, i risultati ottenuti con le relative analisi.

## 4. Materiali e metodi

### 4.1 Materiali impiegati

Le sintesi e le successive caratterizzazioni degli aerogel ibridi silice–ciclodestrina sono state condotte utilizzando i seguenti materiali:

- Acido citrico ( $C_6H_8O_7$ , in polvere,  $\geq 99.5\%$ ), Thermo Scientific Chemicals®;
- Acqua per cromatografia (LC-MS Grade), Merck®;
- Etanolo ( $C_2H_5OH$ , “EtOH”), Fluka®;
- $\beta$ -metil-ciclodestrina ( $C_{54}H_{94}O_{35}$ , “ $\beta$ -MCD”), in polvere), Merck®;
- Tetraetossisilano ( $SiC_8H_{20}O_4$ , “TEOS”,  $\geq 99.995\%$ ), Sigma-Aldrich®;
- Idrossido di ammonio ( $NH_4OH$ ), Sigma-Aldrich®;
- 2-propanolo ( $C_3H_7OH$ ), Fluka®;
- 2-butanolo ( $C_4H_9OH$ ), Emplura®.

### 4.2 Sintesi degli aerogel ibridi silice-ciclodestrina

Le sintesi sviluppate in questa tesi si basano sul lavoro di Rao et al. [105], che è stato adattato alle esigenze sperimentali. Nella procedura originaria, gli aerogel di silice vengono ottenuti mediante un processo sol–gel a due stadi, in cui il TEOS funge da precursore della silice e l’etanolo svolge il ruolo di solvente, favorendo l’idrolisi e garantendo un ambiente di reazione omogeneo. La prima fase prevede l’impiego dell’acido ossalico (0.001 M) come catalizzatore acido, il quale promuove l’idrolisi del TEOS e facilita la formazione dei silanoli [105]. Dopo un intervallo di circa 24 ore, necessario affinché la reazione proceda in modo uniforme, viene introdotto l’idrossido di ammonio (1 M) come catalizzatore basico, che favorisce le reazioni di condensazione e porta alla formazione del reticolo tridimensionale di silice (fase di gelificazione). L’impiego sequenziale di catalizzatori acidi e basici consente di ridurre sensibilmente i tempi di gelificazione, che passano da diversi giorni (nel caso della sola catalisi acida) a pochi minuti [105].

Un parametro cruciale è rappresentato dal rapporto molare tra i reagenti, che secondo Rao et al. [105] risulta ottimale quando TEOS:EtOH:soluzione\_acida:soluzione\_basica = 1:6.9:3.5:2.2. Con queste condizioni si ottengono aerogel monolitici e trasparenti, caratterizzati da densità molto bassa ( $\sim 0.11 \text{ g/cm}^3$ ), ritiro volumico contenuto ( $\sim 10\%$ ) e trasmissione ottica elevata (fino al 90%). Inoltre, poiché la sintesi è condotta direttamente in etanolo, non è necessario alcun passaggio di scambio di solvente prima dell’essiccamento supercritico, semplificando notevolmente la procedura [105].

In questa tesi, tali condizioni sono state riprese ed opportunamente adattate: l’acido ossalico è stato sostituito con acido citrico come catalizzatore acido ed è stata introdotta la  $\beta$ -metil-ciclodestrina (10% in peso) all’interno del network silicico, al fine di ottenere materiali ibridi con proprietà funzionali aggiuntive. Per determinare la quantità esatta di  $\beta$ -metil-ciclodestrina da incorporare è stato adottato lo stesso approccio riportato da Turco [7], calcolando il valore sulla base della massa di silice che si ottiene ipotizzando la completa reazione del TEOS. In questo modo è stato possibile fissare la percentuale in peso di ciclodestrina desiderata rispetto alla silice teorica prodotta. Un’ulteriore modifica rispetto al lavoro di Rao et al. [105] ha riguardato l’impiego di una soluzione di idrossido di ammonio a concentrazione 0.5 M, che ha consentito di ottenere tempi di gelificazione dell’ordine di un’ora ed una formazione più

graduale ed omogenea del network, con potenziali benefici sulla stabilità meccanica dell'aerogel. Inoltre, al termine della preparazione del sol, il sistema è stato predisposto per la gelificazione inserendo alcuni cilindretti di vetro, impiegati come stampi, nel becher contenente la miscela di reazione. Infine, sono stati mantenuti i rapporti molari individuati da Rao et al. [105] come ottimali, adattando tuttavia le quantità dei reagenti alle condizioni operative di laboratorio, secondo quanto riportato da Turco [7].

Per i dettagli operativi relativi alle singole sintesi si rimanda al capitolo successivo.

#### 4.2.1 Invecchiamento

Dopo la gelificazione, gli alcogel sono stati sottoposti a un processo di invecchiamento al fine di consolidare il network silicico e migliorarne la stabilità durante le successive fasi di essiccamento.

Nell'ambito di questa tesi, sono stati adottati due diversi intervalli temporali di invecchiamento, pari a 3 e 7 giorni, con l'obiettivo di valutare l'influenza della durata di questa fase sulla microstruttura degli aerogel ibridi silice- $\beta$ -metil-ciclodestrina. Inoltre, sono stati impiegati tre differenti solventi di aging: nelle prime quattro sintesi è stata utilizzata una soluzione di etanolo precedentemente saturata con  $\beta$ -metil-ciclodestrina, in quanto la ciclodestrina è solubile in etanolo e, di conseguenza, durante l'invecchiamento la frazione incorporata nel gel tenderebbe a dissolversi nel solvente alcolico se questo non fosse già stato saturato. Nelle sintesi successive è stato invece adottato il 2-propanolo ed infine il 2-butanolo, con l'obiettivo di valutare l'influenza del solvente di invecchiamento sulle proprietà finali degli aerogel. Questa variazione è stata introdotta anche con l'intento di ridurre il consumo di reagenti, in particolare della  $\beta$ -metil-ciclodestrina, che risulta insolubile nel 2-propanolo e nel 2-butanolo e pertanto non richiede la precedente saturazione dei solventi, ottimizzando così l'utilizzo delle sostanze impiegate. I campioni così invecchiati sono stati quindi sottoposti alla fase di essiccamento supercritico, descritta nel paragrafo seguente.

#### 4.2.2 Essiccamento con CO<sub>2</sub> supercritica

L'essiccamento dei campioni è stato condotto con CO<sub>2</sub> in condizioni supercritiche, mantenendo la medesima procedura per tutte le sintesi effettuate. A tal fine, l'anidride carbonica liquida è stata convogliata mediante una pompa volumetrica all'interno di un'autoclave posta in una stufa termostata, così da raggiungere e mantenere le condizioni operative desiderate. Per gli aerogel ibridi silice- $\beta$ -metil-ciclodestrina si è adottata una pressione di 100 bar ed una temperatura di 40 °C, valori tipici di un essiccamento supercritico a bassa temperatura. Lo schema del sistema utilizzato in questa tesi per l'essiccamento supercritico è riportato in Figura 4.1 [106].

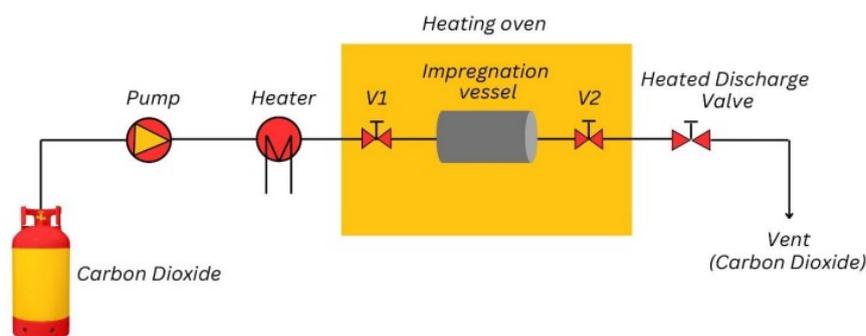


Figura 4.1: Schema dell'impianto per l'essiccamento supercritico con CO<sub>2</sub> [106].

La procedura sperimentale ha seguito passaggi ben definiti. In primo luogo, i campioni in forma di alcogel sono stati collocati nell'autoclave, separati mediante lana di polipropilene in modo da evitare contatti diretti. L'autoclave è stata quindi collegata alla linea di alimentazione della CO<sub>2</sub> e, una volta chiuso il sistema, l'anidride carbonica è stata compressa e scaldata, in modo da superare le condizioni critiche, stabilizzando pressione e temperatura al valore prefissato. È quindi seguito un breve flussaggio (circa 5 min, portata ~10 mL/min) con lo scopo di rimuovere eventuali tracce di solvente non intrappolato all'interno del network poroso.

Nella fase successiva la portata è stata regolata a circa 1 mL/min e ha avuto luogo la diffusione del solvente contenuto nel gel. Tale condizione è stata mantenuta per circa 4 ore, così da consentire alla CO<sub>2</sub> supercritica di penetrare progressivamente all'interno della matrice porosa e sostituire il solvente residuo, fino a raggiungere un'efficienza di scambio prossima al 99 %. Infine, il processo si è concluso con la depressurizzazione controllata dell'autoclave, effettuata con un decremento graduale della pressione (5 bar/min) fino a riportare il sistema alle condizioni iniziali, seguita dal raffreddamento spontaneo fino a temperatura ambiente.

Questa sequenza ha permesso di ottenere aerogel essiccati in modo uniforme, preservando la struttura porosa e limitando i fenomeni di collasso del reticolo.

## 4.3 Caratterizzazione: le tecniche

Per la determinazione delle proprietà chimico-fisiche degli aerogel ibridi silice-ciclodestrina è stata svolta una fase di caratterizzazione sui campioni ottenuti. Le tecniche impiegate a tale scopo comprendono l'analisi termogravimetrica, l'analisi di adsorbimento e desorbimento di azoto, la spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier e la microscopia elettronica a scansione ad emissione di campo. Una descrizione dettagliata di ciascuna tecnica è riportata nei paragrafi seguenti.

### 4.3.1 Analisi termogravimetrica (TGA)

La TGA è una tecnica termoanalitica ampiamente utilizzata nello studio di materiali avanzati, in quanto consente di registrare in continuo la variazione di massa di un campione sottoposto ad un riscaldamento controllato in atmosfera definita (aria, azoto, argon), fenomeno che può derivare da evaporazione, degradazione o reazioni di ossidazione [107]. In alcuni casi, oltre a riduzioni di massa, possono verificarsi anche incrementi, ad esempio per l'adsorbimento di ossigeno o altre specie gassose sulla superficie del materiale. In questo modo si ottiene una curva termogravimetrica, dalla quale è possibile ricavare informazioni sulla stabilità termica del materiale e sulla presenza di componenti volatili [107].

Nel caso specifico degli aerogel ibridi silice-ciclodestrina, la TGA riveste un ruolo fondamentale per distinguere il contributo organico da quello inorganico nella struttura. La ciclodestrina degrada a temperature intermedie (150–600 °C), mentre la silice rimane stabile fino a circa 1000°C [1][7][100]. La variazione di massa associata a questa decomposizione consente di ricavare in modo diretto la quantità di componente organica presente nei materiali sintetizzati. Tale parametro risulta particolarmente importante per correlare la quantità di ciclodestrina incorporata con le *proprietà chimico-fisiche* e le potenzialità applicative degli aerogel.

La *frazione massica complessiva persa durante l'analisi* ( $x_{loss}$ ) può essere calcolata dalla curva TGA mediante la seguente espressione:

$$x_{loss} = \frac{m_{in} - m_{fin}}{m_{in}} \cdot 100 \quad (3.1)$$

dove  $m_{in}$  rappresenta la massa iniziale del campione e  $m_{fin}$  la massa residua a fine analisi.

Dal punto di vista *operativo*, la misura viene effettuata introducendo nel crogiolo dello strumento (generalmente in allumina) una quantità ridotta di campione in polvere, tipicamente compresa tra 5 e 10 mg. Il crogiolo viene quindi calato in una *fornace* controllata termicamente e collegata ad una piccola *bilancia ad alta sensibilità*, capace di registrare variazioni di massa in tempo reale [107]. In questa tesi è stato impiegato lo *strumento STA Linsesis*, illustrato in figura 4.2, che integra fornace e microbilancia in un'unica apparecchiatura, garantendo una buona precisione nella valutazione dei fenomeni di degradazione termica. Il campione viene sottoposto ad un programma di riscaldamento, la cosiddetta *rampa termica*: in questo lavoro, seguendo la procedura già adottata da Turco [7], è stata scelta una rampa di  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  fino a  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , utilizzando un flusso di aria come atmosfera ossidante.

In sintesi, la TGA rappresenta una tecnica cruciale per valutare il contenuto organico e la stabilità termica degli aerogel ibridi silice-ciclodestrina, parametri fondamentali per comprenderne il comportamento complessivo.



**Figura 4.2:** Strumento STA Linsesis utilizzato per le TGA dei campioni di aerogel.

### 4.3.2 Analisi di adsorbimento e desorbimento di azoto

L'analisi di adsorbimento di azoto rappresenta una tecnica fondamentale per la caratterizzazione dei materiali porosi, in quanto consente di ricavare parametri quali la *superficie specifica*, il *volume poroso* e la *distribuzione delle dimensioni dei pori*. La metodologia si basa sul modello di Brunauer–Emmett–Teller (BET), sviluppato come

estensione del modello di Langmuir, e descrive la formazione di più strati di molecole adsorbite fisicamente su una superficie solida [108][109]. Applicando tale modello alle isoterme di adsorbimento dei gas è possibile correlare la quantità di azoto adsorbito con la pressione relativa, ottenendo informazioni quantitative sulla superficie specifica del campione.

Oltre al modello BET, per l'analisi dettagliata della distribuzione dei pori è possibile utilizzare approcci più avanzati, come il *Barrett-Joyner-Halenda (BJH)* o la *Density Functional Theory (DFT)*, che consentono di determinare con maggiore accuratezza la dimensione e la distribuzione dei pori anche nei materiali microporosi [110].

Secondo le raccomandazioni IUPAC, le isoterme di adsorbimento/desorbimento si suddividono in sei tipologie principali, che riflettono le diverse classi di materiali [108]. Per gli aerogel ibridi silice–ciclodestrina l'analisi di adsorbimento di azoto mette in evidenza un comportamento tipico dei *materiali mesoporosi*. In particolare, le isoterme di tipo IV rappresentano il caso più comune: esse mostrano un andamento inizialmente simile a quello dei materiali microporosi (isoterme di tipo II), seguito dalla formazione di un multilayer e dalla comparsa di un ciclo di isteresi a pressioni relative intermedie. Quest'ultimo fenomeno è legato alla condensazione capillare all'interno dei pori, e la sua forma consente di trarre informazioni sulla geometria e sul grado di interconnessione del network poroso. Più nel dettaglio, le isoterme di tipo IV possono essere ulteriormente classificate (H1–H4) in base all'ampiezza e alla forma del ciclo di isteresi: l'isteresi H1 è tipica di pori cilindrici ben definiti, l'H2 indica sistemi più disordinati, mentre le forme H3 e H4 sono associate rispettivamente a pori simili a fessure ed a materiali microporosi [108]. Le *isoterme di tipo V*, meno frequenti, possono anch'esse comparire in sistemi mesoporosi ma si distinguono per la presenza di interazioni relativamente deboli tra adsorbente ed adsorbato. In questi casi, la porosità è comunque ben sviluppata, ma l'affinità del materiale per la molecola adsorbita risulta ridotta, aspetto che si riflette nella forma del ciclo di isteresi [108].

In questa tesi l'analisi è stata condotta con lo strumento ASAP 2020 Plus Micromeritics, mostrato in figura 4.3. Una piccola quantità prestabilita di campione ( $\approx 100$  mg) è stata inserita in una buretta e sottoposta inizialmente a degasaggio a  $70$  °C in flusso di azoto, sotto pressione ridotta (circa  $10$   $\mu$ mHg), al fine di rimuovere eventuali specie volatili o molecole adsorbite sulla superficie. Completata questa fase, è stata effettuata la misura a  $77$  K con azoto liquido, registrando l'isoterma di adsorbimento/desorbimento in funzione della pressione relativa. I dati sperimentali ottenuti sono stati elaborati tramite modello BET per la determinazione della superficie specifica e mediante il metodo BJH per la valutazione delle caratteristiche porose, quali il volume e la distribuzione dimensionale.

Nel complesso, le isoterme di adsorbimento di azoto si confermano un metodo consolidato e largamente riconosciuto per la caratterizzazione dei materiali porosi, risultando fondamentali per l'acquisizione di parametri quantitativi indispensabili nello studio degli aerogel ibridi silice–ciclodestrina.



**Figura 4.3:** Strumento ASAP 2020 Plus Micromeritics utilizzato per le analisi di adsorbimento-desorbimento di azoto.

### 4.3.3 Spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FT-IR)

La FT-IR è una tecnica largamente impiegata per la caratterizzazione dei campioni, poiché consente di identificare i gruppi funzionali presenti e di evidenziare eventuali interazioni molecolari attraverso l'analisi delle vibrazioni dei legami chimici. Ogni legame assorbe infatti radiazione infrarossa a frequenze caratteristiche, generando bande nello spettro la cui distribuzione è tipica della sostanza analizzata e permette di distinguerla dalle altre [111]. Rispetto agli spettrometri dispersivi tradizionali, gli strumenti FT-IR si basano sull'utilizzo di un interferometro di Michelson, che permette di raccogliere simultaneamente tutte le frequenze della radiazione incidente. Il segnale così ottenuto, denominato interferogramma, viene trasformato matematicamente tramite algoritmo di Fourier per ottenere lo spettro di assorbimento in funzione del numero d'onda [111]. Questo approccio consente di ridurre significativamente i tempi di acquisizione e di migliorare il rapporto segnale/rumore, garantendo una risoluzione elevata e rendendo la tecnica adatta allo studio di sistemi complessi [111][112].

Le vibrazioni molecolari responsabili degli assorbimenti infrarossi si distinguono principalmente in *stretching*, che corrispondono a variazioni della lunghezza di legame e possono avvenire in forma simmetrica o asimmetrica, e *bending*, che consiste in distorsioni dell'angolo di legame. Una vibrazione diventa attiva all'infrarosso quando è accompagnata da una variazione del momento dipolare della molecola [112][113].

Lo spettro IR copre generalmente l'intervallo compreso tra  $4000$  e  $400\text{ cm}^{-1}$ , espresso in termini di numero d'onda, e può essere suddiviso in due zone principali: la regione dei gruppi funzionali ( $4000\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ ), caratterizzata da assorbimenti ben definiti riconducibili alle vibrazioni di stretching di O-H, N-H, C-H e C=O, e la regione delle impronte digitali ( $1300\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ ), che presenta segnali più complessi e difficilmente attribuibili singolarmente, ma altamente specifici per ciascuna sostanza [111].

In questa tesi i campioni sono stati analizzati utilizzando lo strumento *Bruker Equinox 55*, riportato nella figura 4.4. Il materiale solido, dopo essere stato macinato finemente con mortaio e pestello, è stato compresso in una pastiglia mediante pressa idraulica, applicando una pressione di circa 3 bar per 10 secondi. La pastiglia ottenuta è stata successivamente collocata in un portacampione forato realizzato in lamina d'oro, inserito a sua volta all'interno della cella di quarzo (con finestra in KBr) destinata all'analisi. Prima della registrazione degli spettri, la cella è stata collegata ad una linea a vuoto (pressione residua pari a 0.1 Pa) e mantenuta in queste condizioni per almeno 60 minuti, in modo da consentire il degasaggio del campione. Infine, le misure sono state condotte nell'intervallo spettrale 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ , con particolare attenzione alla regione 4000-1500  $\text{cm}^{-1}$ , più rappresentativa per i campioni analizzati. Per ogni campione sono state effettuate più scansioni in condizioni e zone diverse (per verificarne la ripetibilità), selezionando quella caratterizzata dal minore livello di rumore.

In conclusione, la FT-IR rappresenta dunque un tassello fondamentale per integrare la comprensione delle proprietà degli aerogel ibridi silice-ciclodestrina, fornendo elementi qualitativi che completano le informazioni ricavate con le altre tecniche sperimentali adottate.



**Figura 4.4:** Strumento Bruker Equinox 55 utilizzato per l'analisi FT-IR dei campioni di aerogel.

#### **4.3.4 Microscopia elettronica a scansione ad emissione di campo (FESEM)**

La FESEM è una tecnica di indagine morfologica che consente di ottenere immagini della superficie dei materiali solidi con risoluzioni estremamente elevate, fornendo informazioni dettagliate sulla loro micro e nanostruttura. Il principio di funzionamento si basa sull'impiego di una sorgente ad emissione di campo, capace di generare un fascio di elettroni primari accelerati ed estremamente focalizzato, che, interagendo con gli atomi superficiali del campione, consente di visualizzarne la morfologia con elevata profondità di campo e risoluzione spaziale inferiore al nanometro [114]. L'interazione tra il fascio primario e la superficie del campione genera diversi segnali utili all'acquisizione delle immagini, tra cui gli

elettroni secondari e quelli retrodiffusi. I primi vengono impiegati per la formazione delle immagini ad alto contrasto morfologico, mentre i secondi forniscono indicazioni sulla distribuzione degli elementi più pesanti presenti nel campione. Inoltre, dalla stessa interazione, possono originarsi raggi X caratteristici, che, se analizzati mediante spettroscopia a dispersione di energia dei raggi X (EDX), permettono di ottenere informazioni sulla composizione elementare del materiale [114][115].

Nel caso degli aerogel di sola silice e di quelli ibridi silice- $\beta$ -MCD, la FESEM rappresenta una tecnica fondamentale per l'osservazione diretta della morfologia e della struttura del network poroso. Infatti, essa consente di valutare la continuità e l'omogeneità della matrice, la dimensione dei domini strutturali e l'eventuale presenza di fessurazioni o collassi derivanti dalle fasi di aging ed essiccamento. Quindi, le micrografie permettono di evidenziare la morfologia caratteristica di queste tipologie di aerogel, definita da una rete tridimensionale di particelle interconnesse e da una struttura porosa ben sviluppata.

In questa tesi, dal punto di vista operativo, l'analisi FESEM è stata condotta utilizzando il microscopio *ZEISS Merlin*, mostrato in figura 4.5. Prima dell'acquisizione delle immagini, i campioni sono stati metallizzati con un sottile film di Pt, al fine di aumentare la conducibilità degli aerogel e garantire una corretta dissipazione della carica superficiale. Il microscopio impiegato è dotato di una colonna "Gemini" ad alta risoluzione e consente l'acquisizione di immagini mediante diversi rivelatori (ad esempio InLens), ottimizzando il contrasto e la profondità di campo in funzione del tipo di campione analizzato. Le osservazioni, che vengono realizzate con questo dispositivo, sono generalmente effettuate a tensioni di accelerazione comprese tra 0.1 e 20-30 kV, con correnti del fascio dell'ordine di pochi picoampere, in modo da minimizzare i fenomeni di carica superficiale e preservare l'integrità dei campioni.

In sintesi, la FESEM rappresenta una tecnica essenziale per la caratterizzazione morfologica degli aerogel di silice e di quelli ibridi silice- $\beta$ -MCD, permettendo di correlare la struttura osservata con le proprietà chimico-fisiche delle altre analisi.



**Figura 4.5:** Microscopio elettronico ad emissione di campo ZEISS Merlin utilizzato per le analisi FESEM degli aerogel sintetizzati.

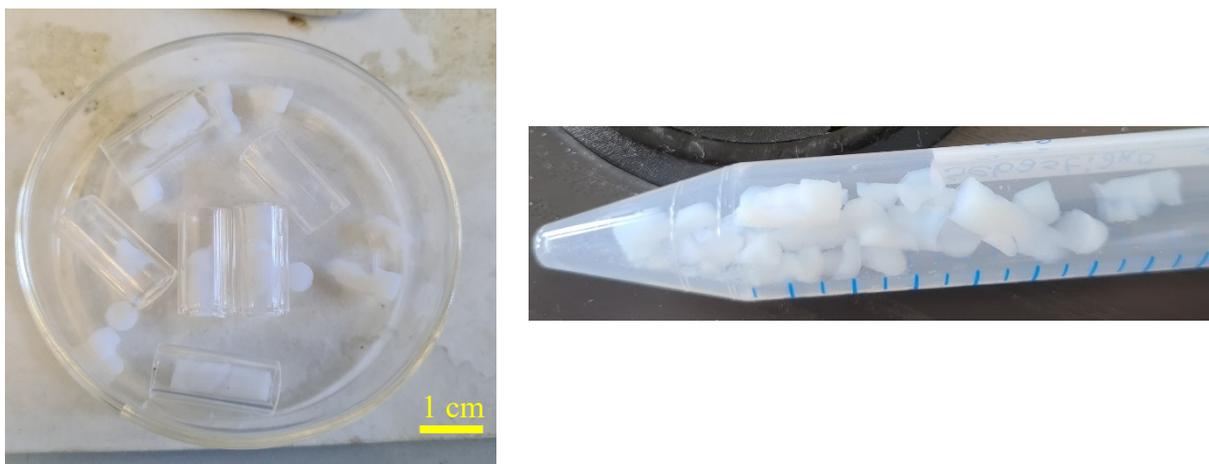
## 5. Risultati: sintesi effettuate

### 5.1 Sintesi 3gg\_no\_CD

Per la realizzazione della prima sintesi di aerogel di sola silice è stata preliminarmente preparata una soluzione di acido citrico 0.001 M. A tale scopo, all'interno di un matraccio sono stati disciolti 0.0019 g di acido citrico in 10 mL di acqua demineralizzata. In un becher separato sono stati quindi pesati 6.5 g di EtOH, ai quali sono stati aggiunti 4.2 g di TEOS; la miscela è stata posta in agitazione magnetica a circa 300 rpm per 5 minuti, al fine di favorire una corretta omogeneizzazione tra EtOH e precursore siliceo. Sono stati quindi aggiunti 1.3 g della soluzione di acido citrico precedentemente preparata, la quale viene utilizzata come catalizzatore acido. Successivamente il sistema è stato coperto con uno strato di parafilm ed è stato posto in agitazione a circa 300 rpm per 24 ore a temperatura ambiente, così da consentire il corretto svolgimento della reazione di idrolisi del TEOS. Il giorno successivo è stata preparata una soluzione di  $\text{NH}_4\text{OH}$  0.5 M, utilizzata come catalizzatore basico. A tale scopo, in un matraccio sono stati disciolti 0.53 g di  $\text{NH}_4\text{OH}$  (30%) in 10 mL di acqua demineralizzata. Il pH della soluzione è stato successivamente misurato per verificarne la basicità, che risultava pari a circa 11.5. Nel becher contenente TEOS, EtOH e acido citrico sono stati quindi aggiunti 0.8 g della soluzione di  $\text{NH}_4\text{OH}$  0.5 M ed il sistema è stato posto in agitazione magnetica per 5 minuti a circa 300 rpm. Al termine di questa fase, nel becher sono stati inseriti alcuni cilindretti di vetro (diametro interno di 0.7 cm e lunghezza prossima ai 2 cm), con lo scopo di raccogliere porzioni di gel in volumi definiti e regolari, così da facilitarne la successiva operazione di essiccazione. Il becher è stato successivamente posto in un bagno d'acqua termostato a 25 °C, condizione che ha permesso di avviare la gelificazione a temperatura controllata. La durata di questa fase è risultata di circa 70 minuti, al termine dei quali il gel appariva consolidato. Completata la gelificazione, si è proceduto con la fase di invecchiamento, aggiungendo uno strato di etanolo al di sopra del gel, utilizzato come solvente di aging. Il sistema è stato sigillato con un doppio strato di parafilm, in modo da limitare l'evaporazione del solvente. In questo caso, l'invecchiamento è stato condotto a temperatura ambiente per una durata di 3 giorni. Trascorso tale periodo, i cilindretti contenenti il gel sono stati estratti dal becher e sottoposti al processo di essiccazione mediante  $\text{CO}_2$  supercritica, condotto a 100 bar e 40 °C, al termine del quale si sono ottenuti monoliti di aerogel di silice successivamente destinati alle fasi di caratterizzazione. Le Figure 5.1 e 5.2 illustrano alcune delle fasi principali della sintesi sol-gel adottata.



**Figura 5.1:** A sinistra, il sistema al termine della fase di gelificazione; a destra, i cilindretti di vetro con il gel al termine della fase di invecchiamento.



**Figura 5.2:** A sinistra, i cilindretti di vetro contenenti i monoliti al termine dell'essiccamento supercritico; a destra, i campioni di aerogel raccolti in provetta per le successive fasi di caratterizzazione.

Come si evince dalla Figura 5.2, i monoliti di aerogel risultano frammentati dopo l'essiccamento. Tale comportamento può essere attribuibile alla fragilità intrinseca del materiale, accentuata dalle variazioni di pressione e temperatura che si effettuano durante il processo di essiccamento supercritico. È stato inoltre determinato il ritiro volumico di ciascun campione, calcolato a partire dal diametro interno ( $d_i$ ) e dalla lunghezza ( $L_i$ ) dei cilindretti di vetro utilizzati come stampo, nonché dalle misure di diametro ( $d_f$ ) e lunghezza ( $L_f$ ) dei monoliti ottenuti dopo l'essiccamento in  $\text{CO}_2$  supercritica. Il valore di tale grandezza è stato ottenuto applicando la seguente equazione:

$$\text{ritiro volumico} = \frac{\pi \frac{d_i^2}{4} L_i - \pi \frac{d_f^2}{4} L_f}{\pi \frac{d_i^2}{4} L_i} * 100 \quad (5.1)$$

Per il campione "3gg\_no\_CD", il ritiro volumico calcolato risulta pari al 20.9 %.

## 5.2 Sintesi 3gg\_10%\_CD

Per la prima sintesi degli aerogel ibridi silice–ciclodestrina è stata seguita una procedura analoga a quella usata per il campione "3gg\_no\_CD". Le due principali differenze hanno riguardato l'aggiunta della  $\beta$ -MCD ad inizio sintesi e l'utilizzo di una soluzione di EtOH satura di  $\beta$ -MCD per l'aging. Nel dettaglio, la sintesi è stata avviata con la preparazione di una soluzione di acido citrico 0.001 M. A tale scopo, all'interno di un matraccio sono stati disciolti 0.0019 g di acido citrico in 10 mL di acqua demineralizzata. In un becher dedicato sono stati quindi introdotti 0.14 g di  $\beta$ -MCD, corrispondenti al 10% in peso, insieme a 6.5 g di EtOH. La miscela è stata posta in agitazione magnetica a circa 300 rpm per 5 minuti, così da ottenere la completa dissoluzione della  $\beta$ -MCD in EtOH. Successivamente sono stati aggiunti 4.2 g di TEOS ed il sistema è stato agitato nuovamente per altri 5 minuti a circa 300 rpm, in modo da garantire una corretta omogeneizzazione tra precursore siliceo, solvente e componente organica. A questo punto sono stati aggiunti 1.3 g della soluzione di acido citrico precedentemente preparata, utilizzata come catalizzatore acido. Il becher è stato chiuso con parafilm e mantenuto in agitazione per 24 ore a circa 300 rpm a temperatura ambiente, condizione necessaria per consentire il completo svolgimento della reazione di idrolisi del TEOS. Il giorno successivo è stata preparata, in un matraccio, una soluzione basica di  $\text{NH}_4\text{OH}$  0.5 M, inserendo 0.53 g di idrossido di ammonio (30%) in 10 mL di acqua demineralizzata. Il

pH della soluzione è stato verificato e risultava pari a circa 11.5. Dal matraccio sono stati quindi prelevati 0.8 g della soluzione basica di  $\text{NH}_4\text{OH}$  0.5 M ed aggiunti al becher, riportando successivamente il sistema in agitazione per 5 minuti a circa 300 rpm. Terminata questa fase, sono stati inseriti alcuni cilindretti di vetro (diametro interno pari a 0.7 cm e lunghezza di circa 2 cm) nel becher, con lo scopo di raccogliere porzioni di gel in volumi definiti e regolari, così da agevolare la successiva fase di essiccamento. Il becher è stato poi trasferito in un bagno d'acqua termostata a 25 °C, condizione che ha permesso di avviare la gelificazione in maniera controllata. Dopo circa 60 minuti il gel appariva consolidato. Conclusa la gelificazione, è stata avviata la fase di invecchiamento. A tal fine è stata preparata una soluzione di EtOH saturo di  $\beta$ -MCD disciogliendo 0.3 g di ciclodestrina in 7.9 g di EtOH. Questo passaggio risulta necessario in quanto, altrimenti, la  $\beta$ -MCD, che è solubile in etanolo, diffonderebbe dal gel al solvente. La soluzione così ottenuta è stata versata al di sopra del gel ed il becher è stato sigillato con un doppio strato di parafilm, al fine di ridurre al minimo l'evaporazione del solvente. L'invecchiamento è stato condotto a temperatura ambiente per una durata di 3 giorni. Trascorso questo intervallo, i cilindretti contenenti il gel sono stati rimossi dal becher e sottoposti al processo di essiccamento mediante  $\text{CO}_2$  supercritica, condotto a 100 bar e 40 °C. Al termine si sono ottenuti monoliti di aerogel ibridi silice-ciclodestrina, successivamente destinati alle fasi di caratterizzazione. Le Figure 5.3 e 5.4 mostrano alcune delle fasi principali della prima sintesi degli aerogel ibridi silice- $\beta$ -MCD.



**Figura 5.3:** Fasi della sintesi sol-gel “3gg\_10%\_CD”: a sinistra la fine della gelificazione, a destra i cilindretti contenenti il gel al termine della fase di invecchiamento.

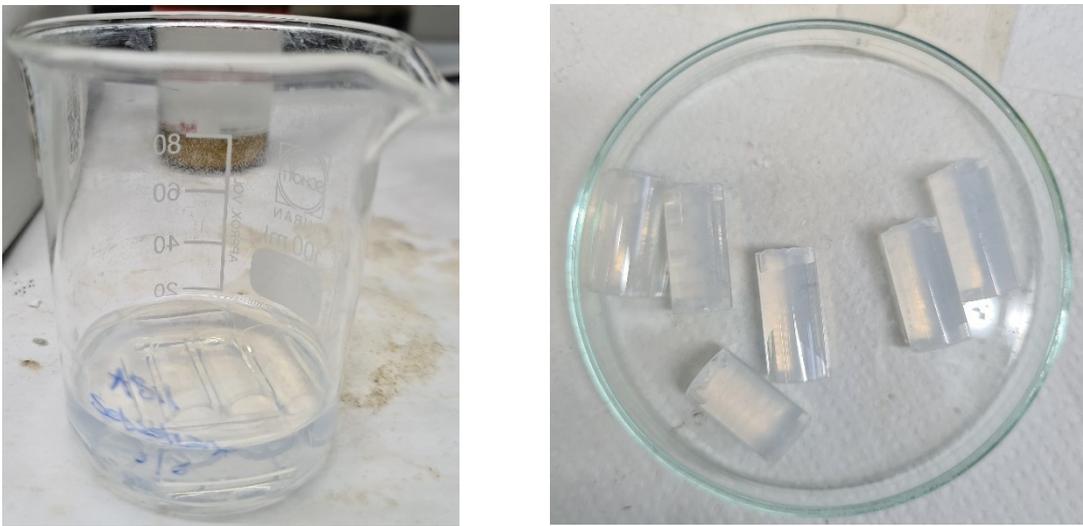


**Figura 5.4:** Fasi conclusive della sintesi sol-gel “3gg\_10%\_CD”: a sinistra i monoliti ottenuti all'interno dei cilindretti al termine dell'essiccamento supercritico, a destra i campioni di aerogel trasferiti in provetta e destinati alle successive analisi di caratterizzazione.

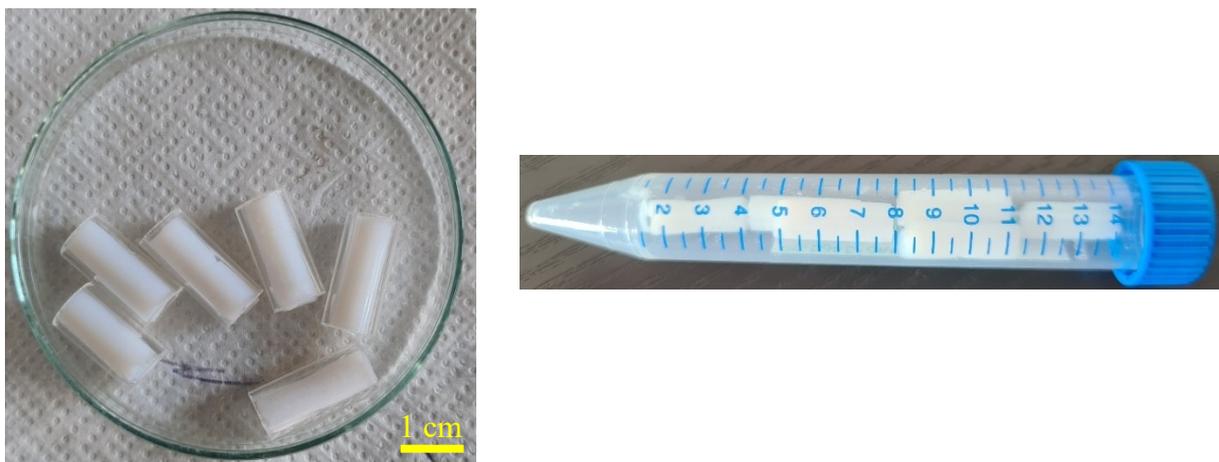
Come evidenziato in Figura 5.4, i monoliti di aerogel ibridi silice–ciclodestrina appaiono ben definiti e presentano una buona integrità strutturale. Tale risultato potrebbe essere ricondotto a condizioni di sintesi più favorevoli, che hanno favorito una gelificazione più uniforme, nonché alla fase di essiccamento supercritico, la quale ha contribuito a preservare la morfologia dei monoliti. Infine, il campione “3gg\_10%\_CD” presenta un ritiro volumico del 15.9 %.

### 5.3 Sintesi 7gg\_no\_CD

La procedura seguita è la stessa descritta per la sintesi “3gg\_no\_CD”, con la differenza che la fase di invecchiamento è stata prolungata a 7 giorni. Inoltre, il processo di gelificazione ha richiesto un tempo leggermente superiore, pari a circa 80 minuti. Nelle Figure 5.5 e 5.6 sono riportati i passaggi più significativi eseguiti in questa sintesi.



**Figura 5.5:** A sinistra, il sistema una volta conclusa la gelificazione; a destra, i cilindretti di vetro contenenti il gel conclusa la fase di invecchiamento.

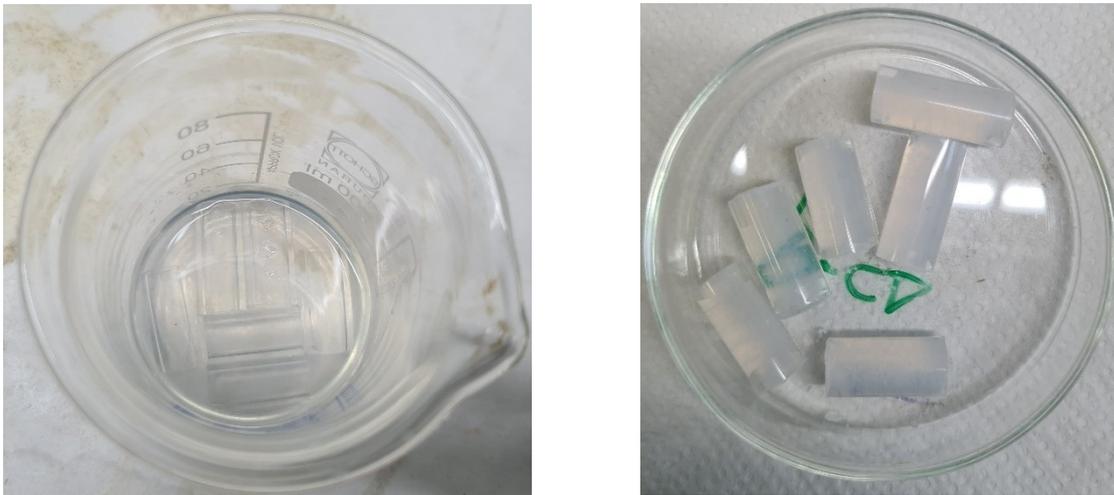


**Figura 5.6:** A sinistra sono mostrati i monoliti formati all’interno dei cilindretti al termine della fase di essiccamento supercritico; a destra, gli aerogel trasferiti in provetta in vista delle prove di caratterizzazione.

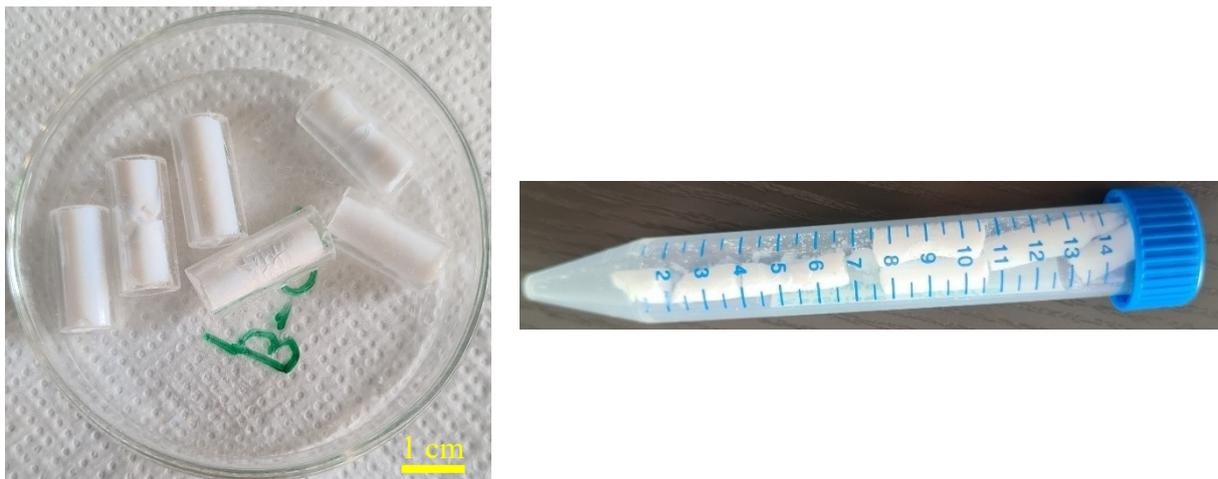
Come mostrato in Figura 5.6, i monoliti appaiono integri dal punto di vista strutturale. Questo risultato è coerente con l'allungamento della fase di invecchiamento, che contribuisce a migliorare le proprietà meccaniche degli aerogel [24]. Inoltre, l'aerogel "7gg\_no\_CD" mostra un ritiro volumico pari al 24.5 %.

## 5.4 Sintesi 7gg\_10%\_CD

La metodologia impiegata ricalca quella adottata per la sintesi "3gg\_10%\_CD", ad eccezione del fatto che il periodo di invecchiamento è stato esteso a 7 giorni. La gelificazione ha richiesto un tempo leggermente più lungo, pari a circa 90 minuti. Le Figure 5.7 e 5.8 forniscono una rappresentazione degli step essenziali di questa sintesi.



**Figura 5.7:** A sinistra è visibile il sistema al completamento della fase di gelificazione; a destra, i cilindretti con il gel una volta terminato l'invecchiamento.



**Figura 5.8:** A sinistra, i monoliti di aerogel presenti all'interno dei cilindretti al termine dell'essiccamento supercritico; a destra, i campioni trasferiti in provetta per essere sottoposti alle prove di caratterizzazione.

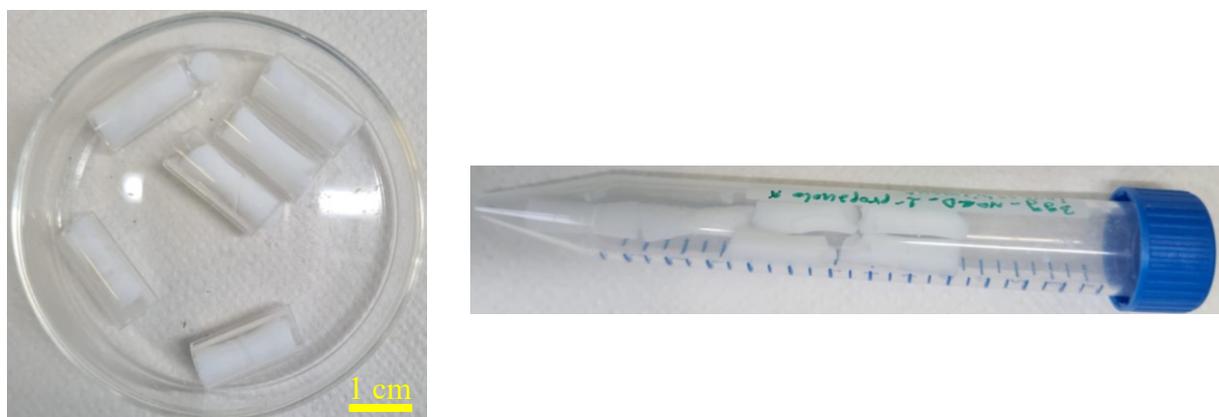
Come si osserva in Figura 5.8, i monoliti ottenuti presentano una maggiore integrità rispetto a quelli derivanti dalla sintesi “3gg\_10%\_CD”, in quanto il prolungamento della fase di invecchiamento favorisce un più completo svolgimento dei processi di condensazione, migliorando così le proprietà meccaniche del materiale [24]. Tuttavia, se confrontati con i campioni della sintesi “7gg\_no\_CD”, si riscontra una maggiore fragilità in alcuni monoliti, attribuibile alla presenza della  $\beta$ -MCD nella rete porosa. Quest’ultima, infatti, interrompe la continuità del network silicico, riducendo la densità dei legami silossanici (Si–O–Si), i quali rappresentano i principali responsabili della robustezza meccanica dell’aerogel. Infine, per il campione “7gg\_10%\_CD” è stato ottenuto un ritiro volumico del 26.1 %.

## 5.5 Sintesi 3gg\_no\_CD\_2-propanolo

La procedura sperimentale replica quella utilizzata nella sintesi “3gg\_no\_CD”, differendo per il solvente di invecchiamento, sostituito in questo caso con 2-propanolo. Il tempo di gelificazione è stato di circa 60 minuti, mentre il pH della soluzione di  $\text{NH}_4\text{OH}$  0.5 M impiegata come catalizzatore basico è risultato pari a circa 11.6. Nelle Figure 5.9 e 5.10 sono riportate le fasi salienti di questa sintesi.



**Figura 5.9:** A sinistra, il sistema osservato alla conclusione della gelificazione; a destra, i cilindretti contenenti il gel dopo il periodo di invecchiamento condotto in 2-propanolo.

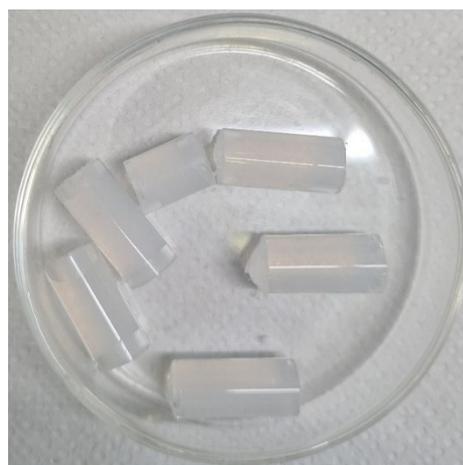


**Figura 5.10:** A sinistra, i monoliti di aerogel visibili all’interno dei cilindretti al completamento dell’essiccamento supercritico; a destra, i campioni successivamente collocati in provetta per le analisi di caratterizzazione.

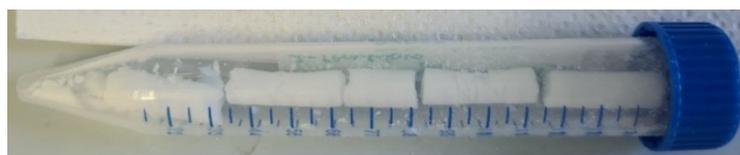
Come si nota in Figura 5.10, i monoliti invecchiati in 2-propanolo appaiono più integri rispetto a quelli della sintesi “3gg\_no\_CD”. Tale evidenza suggerisce che il solvente di invecchiamento eserciti un’influenza sulle proprietà meccaniche degli aerogel: in particolare, il 2-propanolo sembra contribuire a ridurre la fragilità dei monoliti, un effetto che potrebbe essere associato alla sua tensione superficiale inferiore rispetto a quella dell’etanolo [26]. Per quanto riguarda invece il ritiro volumico, alcuni campioni mostrano una contrazione più pronunciata rispetto a quelli delle altre sintesi con durata della fase di aging pari a 3 giorni, conseguenza negativa che può essere attribuita alla diversa scelta del solvente di invecchiamento. Infatti, il valore di ritiro volumico relativo all’aerogel “3gg\_no\_CD\_2-propanolo” è risultato pari al 25.8 %.

## 5.6 Sintesi 3gg\_10%\_CD\_2-propanolo

La metodologia adottata in questa sintesi è analoga a quella descritta per la sintesi “3gg\_10%\_CD”, con la modifica riguardante il solvente di invecchiamento, sostituito in questo caso con il 2-propanolo puro. Il pH della soluzione di  $\text{NH}_4\text{OH}$  0.5 M è stato rilevato pari a circa 12.2 e, poiché più elevato rispetto a quello registrato nella sintesi “3gg\_10%\_CD”, il tempo necessario alla gelificazione è risultato inferiore, attestandosi intorno ai 70 minuti. Le Figure 5.11 e 5.12 presentano i momenti caratteristici di questa sintesi.



**Figura 5.11:** A sinistra è mostrato il sistema al termine della gelificazione; a destra, i cilindretti contenenti il gel dopo la fase di invecchiamento in 2-propanolo.

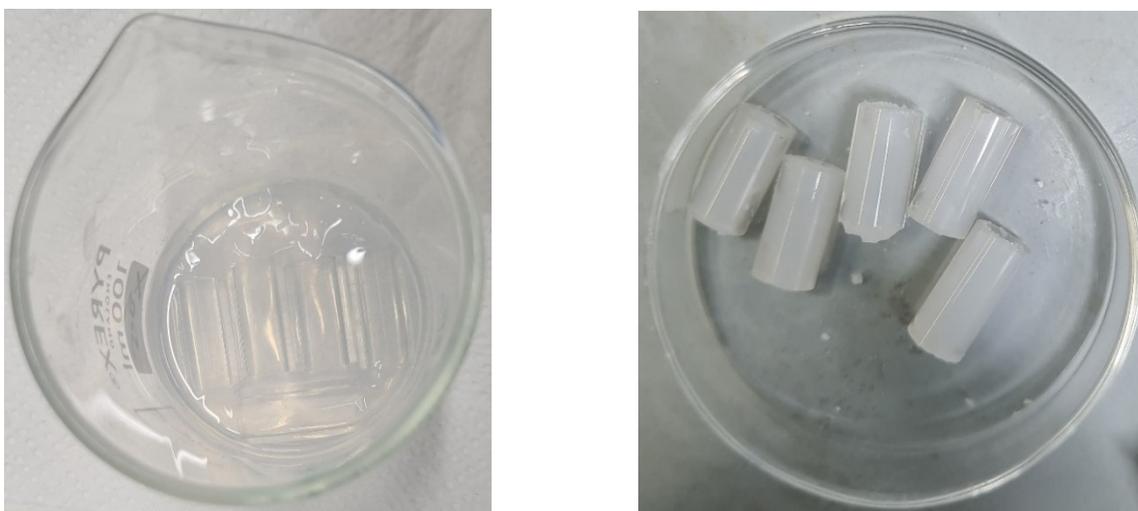


**Figura 5.12:** A sinistra, i monoliti di aerogel contenuti nei cilindretti dopo la conclusione dell’essiccamento supercritico; a destra, i campioni sistemati in provetta destinati alle analisi di caratterizzazione.

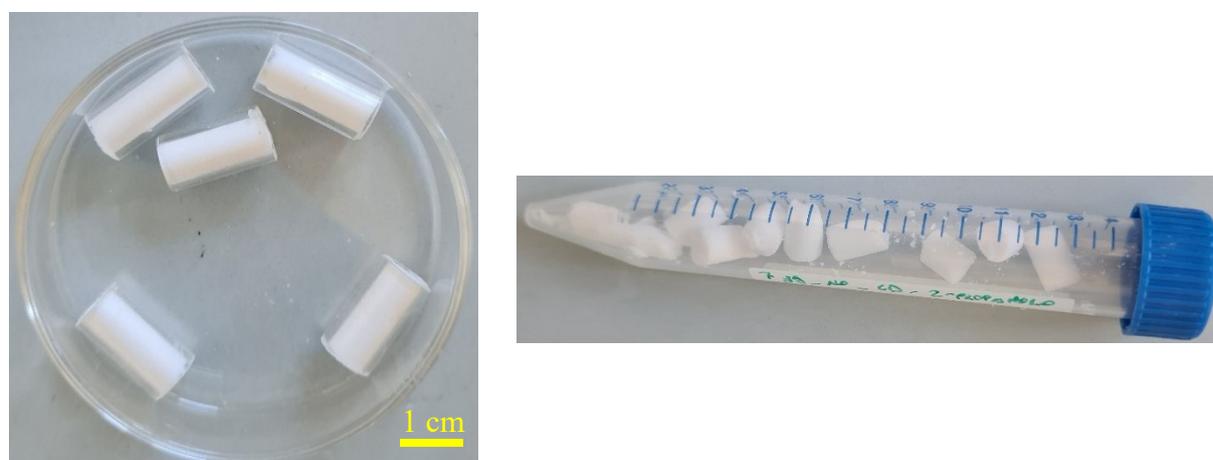
Come emerge dalla Figura 5.12, i monoliti ottenuti mostrano un livello di integrità paragonabile a quello riscontrato nella sintesi “3gg\_10%\_CD”. In questa sintesi si rileva nuovamente un ritiro volumico più accentuato in alcuni campioni, con un comportamento simile a quello riscontrato nella sintesi “3gg\_no\_CD\_2-propanolo” e probabilmente legato al diverso solvente di invecchiamento adottato. Infatti, per il campione “3gg\_10%\_CD\_2-propanolo” è stato rilevato un ritiro volumico del 21.8 %, valore superiore rispetto al 15.9 % del “3gg\_10%\_CD”.

## 5.7 Sintesi 7gg\_no\_CD\_2-propanolo

L’approccio sperimentale adottato in questa sintesi è lo stesso impiegato per la prova “3gg\_no\_CD”, con alcune modifiche nelle condizioni operative. In particolare, il solvente di invecchiamento è stato sostituito con 2-propanolo e la durata dell’aging è stata estesa a 7 giorni. Il pH della soluzione di  $\text{NH}_4\text{OH}$  0.5 M in questa prova è stato determinato pari a circa 11.7. La formazione di un gel stabile si è completata in circa 70 minuti e le Figure 5.13 e 5.14 mettono in evidenza le fasi rappresentative di questa sintesi.



**Figura 5.13:** A sinistra, il sistema alla conclusione della fase di gelificazione; a destra, i cilindretti contenenti il gel dopo il successivo periodo di invecchiamento.

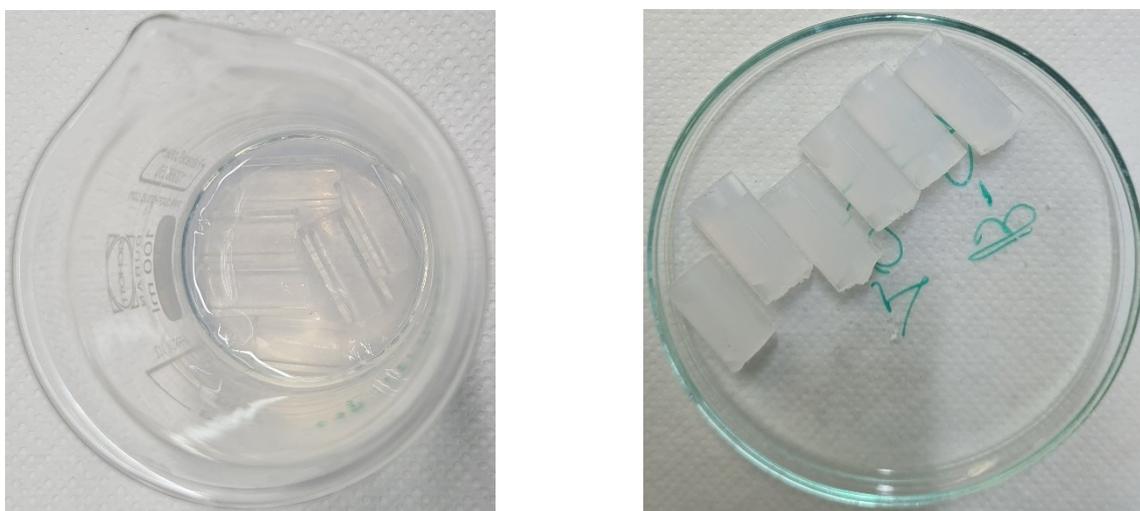


**Figura 5.14:** A sinistra sono mostrati i monoliti di aerogel mantenuti nei cilindretti al termine del trattamento di essiccazione supercritico; a destra, gli stessi campioni dopo il trasferimento in provetta per la successiva caratterizzazione.

Dalle Figure 5.13 e 5.14 si nota un'evidente variazione cromatica dei campioni, che appaiono di colore bianco più intenso rispetto allo stato iniziale. Tale comportamento suggerisce un'evoluzione della microstruttura dell'aerogel, probabilmente legata all'impiego del 2-propanolo come solvente durante la fase di invecchiamento. Inoltre, il ritiro volumico risulta confrontabile con quello osservato nella sintesi "7gg\_no\_CD", ma inferiore rispetto a quello rilevato nella "3gg\_no\_CD\_2-propanolo". Questo risultato può essere attribuito all'estensione del periodo di aging a sette giorni, che consente un maggior completamento delle reazioni di condensazione e, di conseguenza, una minore contrazione del materiale durante l'essiccamento supercritico [24]. Tale andamento trova conferma anche nei valori di ritiro volumico, che risultano pari al 22.7 % per il campione "7gg\_no\_CD\_2-propanolo", al 24.5 % per il "7gg\_no\_CD" ed al 25.8 % per il "3gg\_no\_CD\_2-propanolo".

## 5.8 Sintesi 7gg\_10%\_CD\_2-propanolo

Per la sintesi in esame è stato seguito lo stesso schema operativo già utilizzato nella sintesi "3gg\_10%\_CD", introducendo però alcune variazioni nelle condizioni sperimentali. In particolare, il 2-propanolo puro è stato scelto come solvente di invecchiamento e la durata di questa fase è stata portata a 7 giorni. Poiché questa sintesi è stata condotta nello stesso giorno di quella "7gg\_no\_CD\_2-propanolo", è stata impiegata la medesima soluzione di  $\text{NH}_4\text{OH}$  0.5 M, per la quale è stato misurato un pH di circa 11,7. La trasformazione del sol in gel si è completata dopo circa 70 minuti e le Figure 5.15 e 5.16 illustrano le fasi operative principali relative a questa sintesi.



**Figura 5.15:** A sinistra è riportato il sistema al raggiungimento della gelificazione; a destra, i cilindretti contenenti il gel ottenuti al termine dell'invecchiamento.

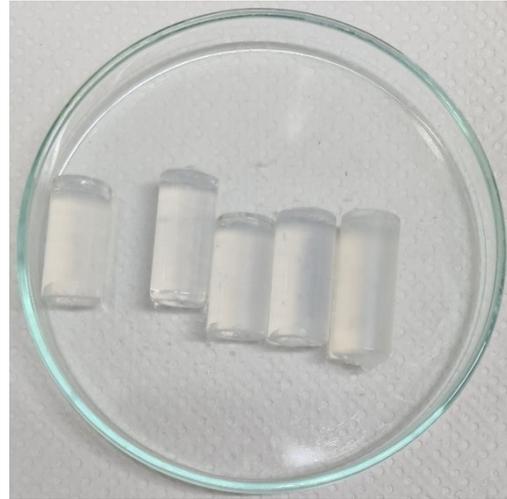
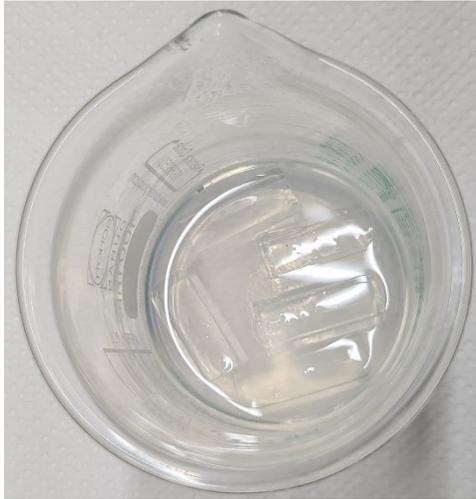


**Figura 5.16:** A sinistra compaiono i monoliti di aerogel all'interno dei cilindretti al completamento dell'essiccamento supercritico; a destra, i campioni raccolti in provetta e destinati alle analisi di laboratorio.

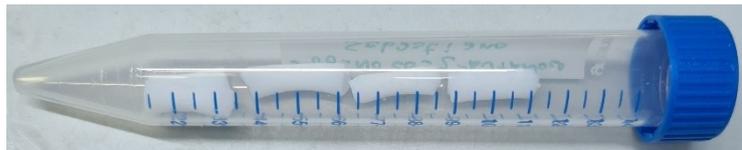
Dall'analisi delle Figure 5.15 e 5.16 emerge che i campioni di aerogel presentano una tonalità di bianco più intensa, analogamente a quanto riscontrato nella sintesi "7gg\_no\_CD\_2-propanolo". Tale variazione cromatica può essere ricondotta a una modificazione della microstruttura del materiale, probabilmente influenzata dall'impiego del 2-propanolo come solvente di aging. L'integrità dei monoliti risulta complessivamente superiore rispetto a quella dei campioni ottenuti nelle sintesi "3gg\_10%\_CD" e "3gg\_10%\_CD\_2-propanolo", effetto attribuibile all'estensione del periodo di invecchiamento a sette giorni, che contribuisce a migliorare le proprietà meccaniche degli aerogel [24]. Si evidenzia tuttavia, in alcuni campioni, un ritiro volumico leggermente più pronunciato rispetto a quanto osservato nella sintesi "7gg\_10%\_CD", fenomeno che potrebbe essere anch'esso correlato al differente solvente impiegato nella fase di invecchiamento. Infatti, l'aerogel "7gg\_10%\_CD\_2-propanolo" presenta un ritiro volumico pari al 28.3 %, leggermente superiore rispetto al 26.1 % rilevato per il campione "7gg\_10%\_CD".

## 5.9 Sintesi 3gg\_no\_CD\_2-butanolo

In questa prova è stato seguito un procedimento analogo a quello applicato nella sintesi "3gg\_no\_CD", con la variazione rappresentata dall'impiego del 2-butanolo come solvente di invecchiamento. Inoltre, la soluzione di  $\text{NH}_4\text{OH}$  0.5 M utilizzata come catalizzatore basico presentava un pH leggermente più elevato rispetto a quello registrato nella prova di riferimento, pari a circa 11.7. Il processo di gelificazione si è completato in un tempo di circa 50 minuti e le Figure 5.17 e 5.18 documentano le fasi più rilevanti di questa sintesi.



**Figura 5.17:** A sinistra, il sistema osservato al completamento della gelificazione; a destra, i cilindretti contenenti il gel al termine del periodo di invecchiamento in 2-butanolo.



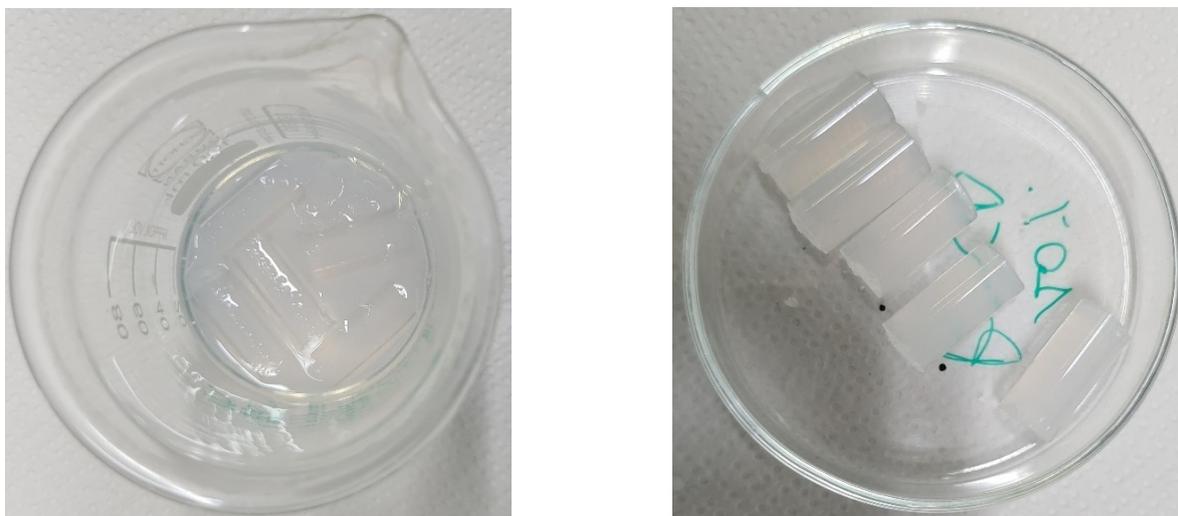
**Figura 5.18:** A sinistra, i monoliti di aerogel ancora presenti nei cilindretti al termine del processo di essiccamento supercritico; a destra, i campioni successivamente raccolti in provetta per le attività di caratterizzazione.

Come risulta evidente dalla Figura 5.18, i campioni di aerogel mostrano una buona integrità strutturale, paragonabile a quella osservata nella sintesi “3gg\_no\_CD\_2-propanolo” e superiore rispetto alla “3gg\_no\_CD”. Si osserva tuttavia un ritiro volumico nettamente più marcato rispetto alle due sintesi appena citate, fenomeno che potrebbe essere ricondotto all’impiego del 2-butanolo come solvente di invecchiamento. Infatti, il campione “3gg\_no\_CD\_2-butanolo” presenta un ritiro volumico di circa 40.9 %, valore significativamente più elevato rispetto al 20.9 % del “3gg\_no\_CD” ed al 25.8 % del “3gg\_no\_CD\_2-propanolo”.

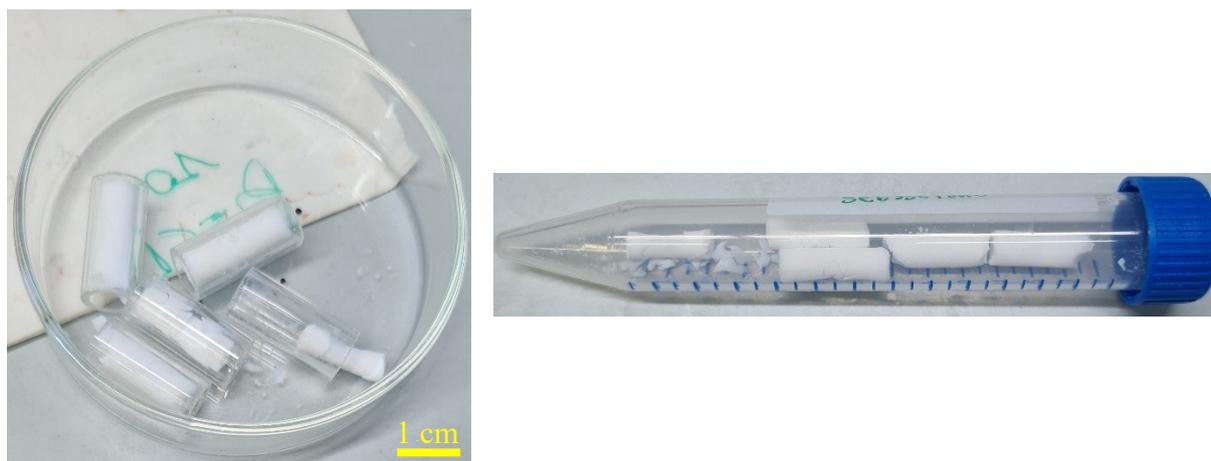
## 5.10 Sintesi 3gg\_10%\_CD\_2-butanolo

Il procedimento adottato in questa prova si basa su quello già impiegato nella sintesi “3gg\_10%\_CD”, con la differenza che il solvente di invecchiamento è stato sostituito con 2-butanolo puro. Dal momento che l’esperimento è stato condotto nello stesso giorno di quello “3gg\_no\_CD\_2-butanolo”, è stata utilizzata la medesima soluzione di  $\text{NH}_4\text{OH}$  0.5 M,

caratterizzata da un pH di circa 11.7. La fase di gelificazione si è conclusa in circa 90 minuti e le Figure 5.19 e 5.20 rappresentano i passaggi chiave del percorso sperimentale seguito.



**Figura 5.19:** A sinistra, il sistema al termine della gelificazione; a destra, i cilindretti contenenti il gel dopo l'invecchiamento svolto in 2-butanolo.



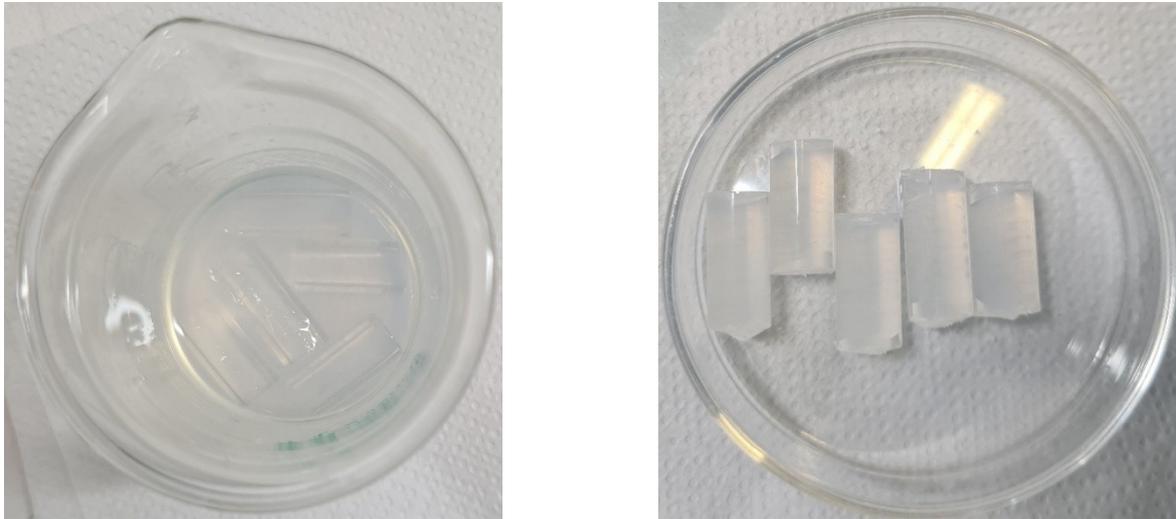
**Figura 5.20:** A sinistra, i monoliti di aerogel visibili nei cilindretti dopo l'essiccamento supercritico; a destra, i campioni disposti in provetta per le successive analisi di caratterizzazione.

Come si rileva dalla Figura 5.20, gli aerogel ottenuti presentano un livello di integrità paragonabile a quello riscontrato nelle sintesi “3gg\_10%\_CD” e “3gg\_10%\_CD\_2-propanolo”. In alcuni monoliti, tuttavia, si conferma la tendenza ad un ritiro volumico più accentuato, in linea con quanto osservato nella “3gg\_no\_CD\_2-butanolo”. Infatti, per il campione “3gg\_10%\_CD\_2-butanolo” è stato quantificato un ritiro volumico del 30.7 %.

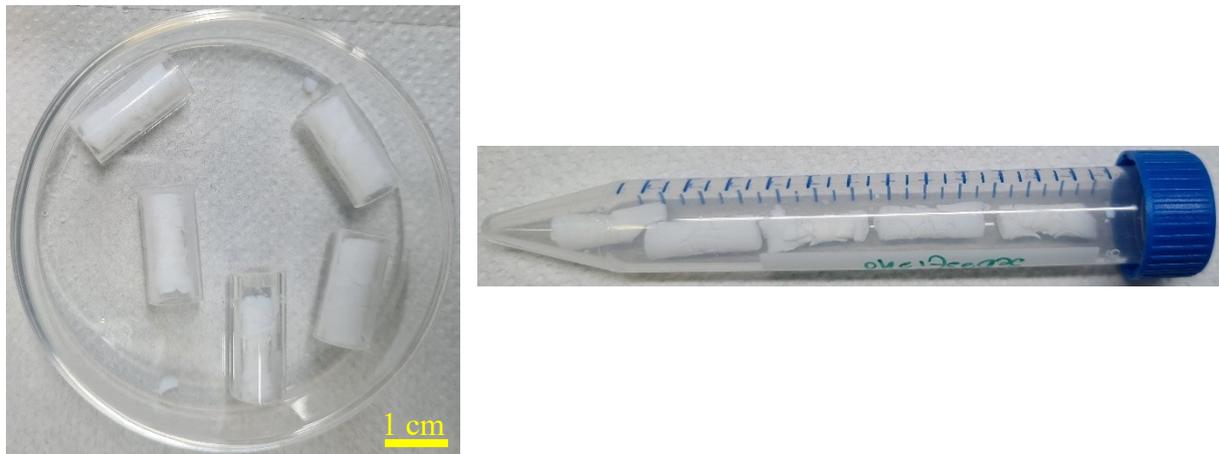
## 5.11 Sintesi 7gg\_no\_CD\_2-butanolo

Questa sintesi è stata condotta seguendo lo stesso procedimento della prova “3gg\_no\_CD”, con due variazioni: l'impiego del 2-butanolo come solvente di invecchiamento in sostituzione dell'etanolo e l'estensione della fase di aging a 7 giorni. La soluzione di  $\text{NH}_4\text{OH}$  0.5 M

presentava un pH di circa 11.6, mentre la gelificazione si è completata in circa 70 minuti. Nelle Figure 5.21 e 5.22 vengono raffigurati i momenti più significativi del procedimento sperimentale adottato.



**Figura 5.21:** A sinistra è rappresentato il sistema al completamento della gelificazione; a destra, i cilindretti contenenti il gel alla conclusione della fase di invecchiamento.



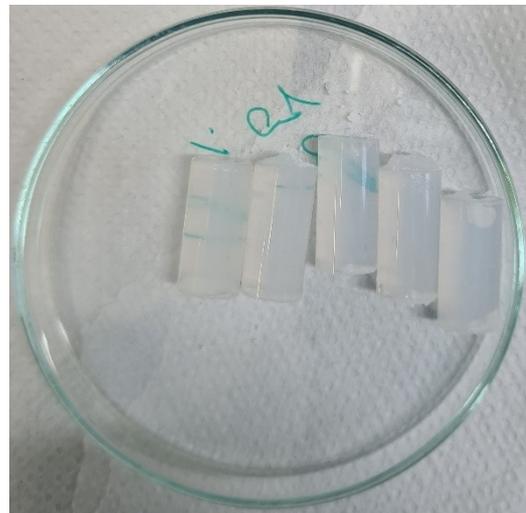
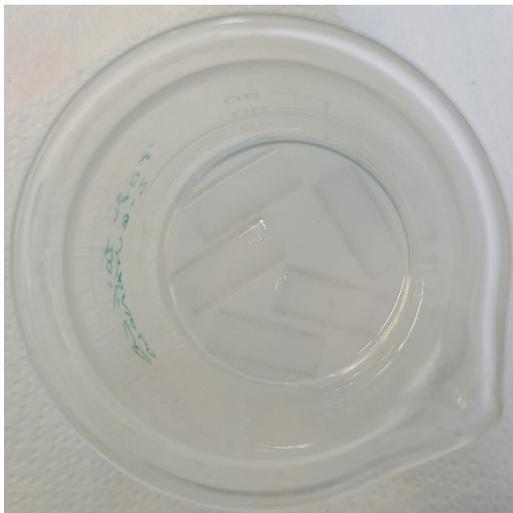
**Figura 5.22:** A sinistra si osservano i monoliti di aerogel presenti nei cilindretti al termine della procedura di essiccamento supercritico; a destra, i campioni prelevati e collocati in provetta per le successive analisi di caratterizzazione.

Dalla figura 5.22 si può osservare che i monoliti ottenuti evidenziano una marcata fragilità strutturale, a causa di sottili fratture presenti sulla loro superficie. Questo comportamento risulta più pronunciato rispetto a quanto osservato nelle sintesi “7gg\_no\_CD” e “7gg\_no\_CD\_2-propanolo”, e potrebbe essere attribuito all’impiego del 2-butanolo come solvente durante la fase di invecchiamento. Inoltre, in alcuni campioni si riscontra un ritiro volumico significativo, anch’esso più accentuato rispetto a quello riscontrato nelle due prove appena menzionate. Questa contrazione potrebbe essere correlata, ancora una volta, al diverso solvente di aging utilizzato. Tuttavia, l’entità del ritiro risulta inferiore rispetto a quella osservata nella sintesi “3gg\_no\_CD\_2-butanolo”, presumibilmente grazie all’estensione della fase di invecchiamento

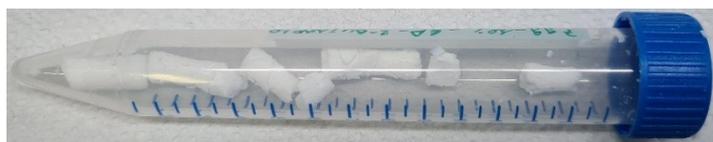
a 7 giorni, che favorisce un più completo avanzamento delle reazioni di condensazione ed una conseguente riduzione della contrazione durante l'essiccamento in CO<sub>2</sub> supercritica [24]. A conferma di quanto osservato, per l'aerogel "7gg\_no\_CD\_2-butanolo" è stato determinato un ritiro volumico pari al 32.4 %, valore superiore al 24.5 % del "7gg\_no\_CD" ed al 22.7 % del "7gg\_no\_CD\_2-propanolo", ma inferiore rispetto al 40.9 % rilevato per il "3gg\_no\_CD\_2-butanolo".

## 5.12 Sintesi 7gg\_10%\_CD\_2-butanolo

Per la realizzazione di questa sintesi è stato seguito lo stesso schema adottato per la prova "3gg\_10%\_CD", introducendo due variazioni: l'impiego del 2-butanolo puro come solvente di invecchiamento e l'estensione della fase di aging a 7 giorni. La soluzione di NH<sub>4</sub>OH 0.5 M impiegata presentava un pH prossimo a 11.6 e il passaggio da sol a gel si è concluso in circa 70 minuti. Le Figure 5.23 e 5.24 mostrano le fasi principali attraverso cui si è sviluppata questa sintesi.



**Figura 5.23:** A sinistra, il sistema alla fine del processo di gelificazione; a destra, i cilindretti contenenti il gel una volta concluso l'invecchiamento.



**Figura 5.24:** A sinistra sono mostrati i monoliti di aerogel all'interno dei cilindretti al completamento dell'essiccamento supercritico; a destra, i campioni trasferiti in provetta e destinati alle fasi di caratterizzazione.

L'analisi della figura 5.24 evidenzia che i monoliti ottenuti presentano una fragilità strutturale particolarmente elevata, superiore a quella osservata nelle sintesi "7gg\_10%\_CD", "7gg\_10%\_CD\_2-propanolo" e "7gg\_no\_CD\_2-butanolo". Tale comportamento potrebbe essere ricondotto, nel caso delle prime due prove citate, al diverso solvente impiegato durante la fase di invecchiamento. Per quanto riguarda, invece, il confronto con la sintesi "7gg\_no\_CD\_2-butanolo", la maggiore fragilità del campione "7gg\_10%\_CD\_2-butanolo" potrebbe essere correlata alla presenza della  $\beta$ -MCD all'interno della matrice porosa: questa, infatti, interrompe la continuità della rete silicica, riducendo la densità dei legami silossani, i quali rappresentano i principali responsabili della resistenza meccanica del materiale. Infine, il ritiro volumico calcolato per l'aerogel "7gg\_10%\_CD\_2-butanolo" è pari al 26.7 %.



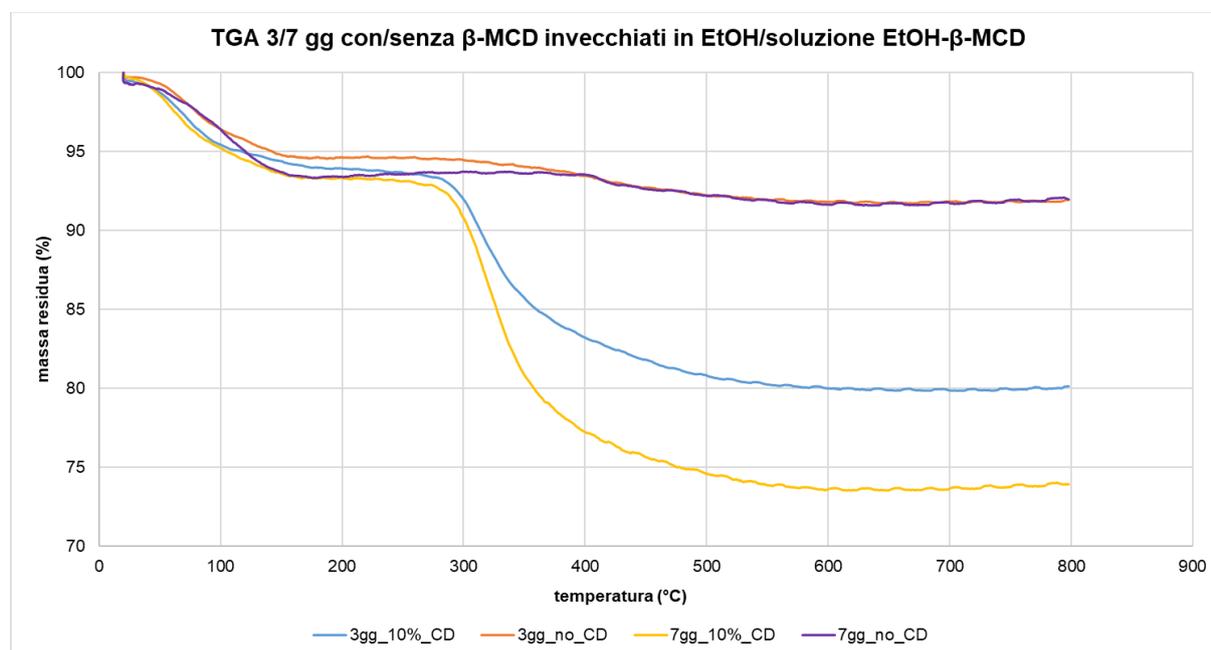
## 6. Risultati: caratterizzazione dei materiali

### 6.1 Risultati TGA

In questa sezione sono riportati i risultati relativi alle analisi termogravimetriche, organizzati in grafici distinti che raggruppano i campioni in base al solvente di invecchiamento (EtOH, 2-propanolo e 2-butanolo). Vengono inoltre riportati due confronti distinti: il primo riguarda i campioni contenenti ciclodestrina invecchiati nei tre diversi solventi, mentre il secondo è relativo ai campioni di sola silice, anch'essi sottoposti alle medesime condizioni di invecchiamento (aging). A completamento, una tabella riassuntiva riporta le percentuali di perdita di massa calcolate nella regione di maggiore interesse, compresa tra 150 °C e 800 °C, per i diversi campioni.

#### 6.1.1 TGA dei campioni invecchiati in EtOH o soluzione di EtOH e $\beta$ -MCD

Nella Figura 6.1 sono riportate le curve termogravimetriche dei campioni “3gg\_no\_CD”, “3gg\_10%\_CD”, “7gg\_no\_CD” e “7gg\_10%\_CD”, sottoposti ad invecchiamento in EtOH o in una soluzione di EtOH saturata con  $\beta$ -MCD, rispettivamente in assenza o in presenza della ciclodestrina.



**Figura 6.1:** Curve termogravimetriche dei campioni sottoposti ad invecchiamento in EtOH o in soluzione di EtOH saturata con  $\beta$ -MCD per tre e sette giorni.

Come si osserva in Figura 6.1, le curve termogravimetriche presentano due principali riduzioni di massa: la prima, a basse temperature ( $< 150$  °C), è associata all'eliminazione dell'acqua fisisorbita sui campioni, mentre la seconda è dovuta alla condensazione dei silanoli vicinali negli aerogel privi di  $\beta$ -MCD. Nei campioni ibridi, invece, la seconda riduzione di massa è dovuta sia al fenomeno di condensazione dei silanoli sia alla degradazione della ciclodestrina,

che avviene nell'intervallo compreso tra circa 150 °C e 600 °C. Di conseguenza, la perdita di massa risulta più elevata nei campioni contenenti  $\beta$ -MCD.

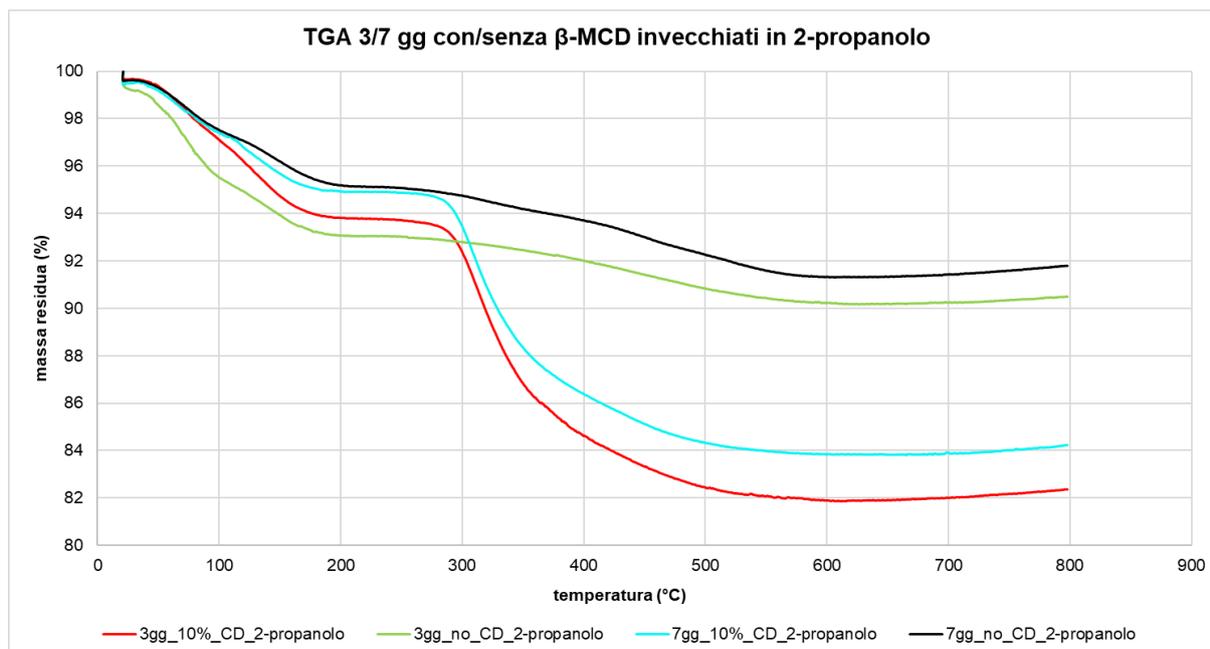
La TGA è stata utilizzata per stimare la quantità di componente organica presente negli aerogel sintetizzati, corrispondente in questo caso alla  $\beta$ -MCD. A tale scopo, per tutti i campioni sono state calcolate le perdite di massa nell'intervallo 150–800 °C, che sono:

- 14.2% per “3gg\_10%CD”;
- 2.9% per “3gg\_no\_CD”;
- 19.7% per “7gg\_10%\_CD”;
- 1.7% per “7gg\_no\_CD”.

Tali risultati evidenziano come gli aerogel contenenti  $\beta$ -MCD presentino percentuali di perdita di massa superiori al contenuto teorico atteso (10 % in peso). Infatti, correggendo le perdite di massa ottenute per rimuovere il contributo associato alla condensazione dei silanoli vicinali, ovvero sottraendo, per ciascun tempo di invecchiamento, la perdita di massa del corrispondente campione privo di  $\beta$ -MCD, si ottengono valori corretti pari all'11.3% per il “3gg\_10%\_CD” e al 18% per il “7gg\_10%\_CD”. Anche tenendo conto di questa correzione, però, il contenuto stimato di ciclodestrina presente nei campioni ibridi si discosta dal valore nominale del 10%. Questo scostamento può essere attribuito alla diffusione della  $\beta$ -MCD dalla soluzione di etanolo saturata di  $\beta$ -MCD utilizzata nella fase di invecchiamento all'interno del gel, con conseguente incremento del quantitativo inglobato. Un'altra spiegazione potrebbe essere legata alle condizioni ambientali presenti durante la sintesi. Le prove sono state, infatti, condotte nel periodo estivo, quando le elevate temperature ambientali potrebbero aver favorito l'evaporazione dell'etanolo ed indotto un aumento della precipitazione della  $\beta$ -MCD nella soluzione di aging, creando al tempo stesso un gradiente di concentrazione che ne potrebbe aver favorito la diffusione all'interno del gel. Inoltre, l'effetto della diffusione risulta più marcato nei campioni sottoposti ad invecchiamento più lungo, trattandosi di un processo a cinetica lenta. Infine, a questi fattori si aggiungono le incertezze intrinseche della misura termogravimetrica, che possono contribuire ad ampliare ulteriormente gli scostamenti osservati rispetto al valore teorico.

### **6.1.2 TGA dei campioni invecchiati in 2-propanolo**

In Figura 6.2 sono illustrate le curve TGA relative ai campioni “3gg\_no\_CD\_2-propanolo”, “3gg\_10%\_CD\_2-propanolo”, “7gg\_no\_CD\_2-propanolo” e “7gg\_10%\_CD\_2-propanolo”, ciascuno invecchiato in 2-propanolo puro.



**Figura 6.2:** Curve TGA dei campioni invecchiati in 2-propanolo puro per tre e sette giorni.

Come si evince dalla Figura 6.2, analogamente a quanto osservato per i campioni sottoposti a invecchiamento in etanolo o in soluzione di etanolo saturata con  $\beta$ -MCD, le curve termogravimetriche degli aerogel trattati in 2-propanolo puro presentano un andamento analogo tra loro. Si distinguono due principali variazioni di massa: la prima, compresa entro circa 150 °C, è associata alla rimozione dell'acqua fisisorbita; la seconda, estesa fino a circa 800 °C, è riconducibile, nei campioni privi di  $\beta$ -MCD, alla condensazione dei silanoli vicinali, mentre negli aerogel ibridi silice- $\beta$ -MCD include anche la degradazione termica della ciclodestrina, che avviene tra 150 °C e 600 °C.

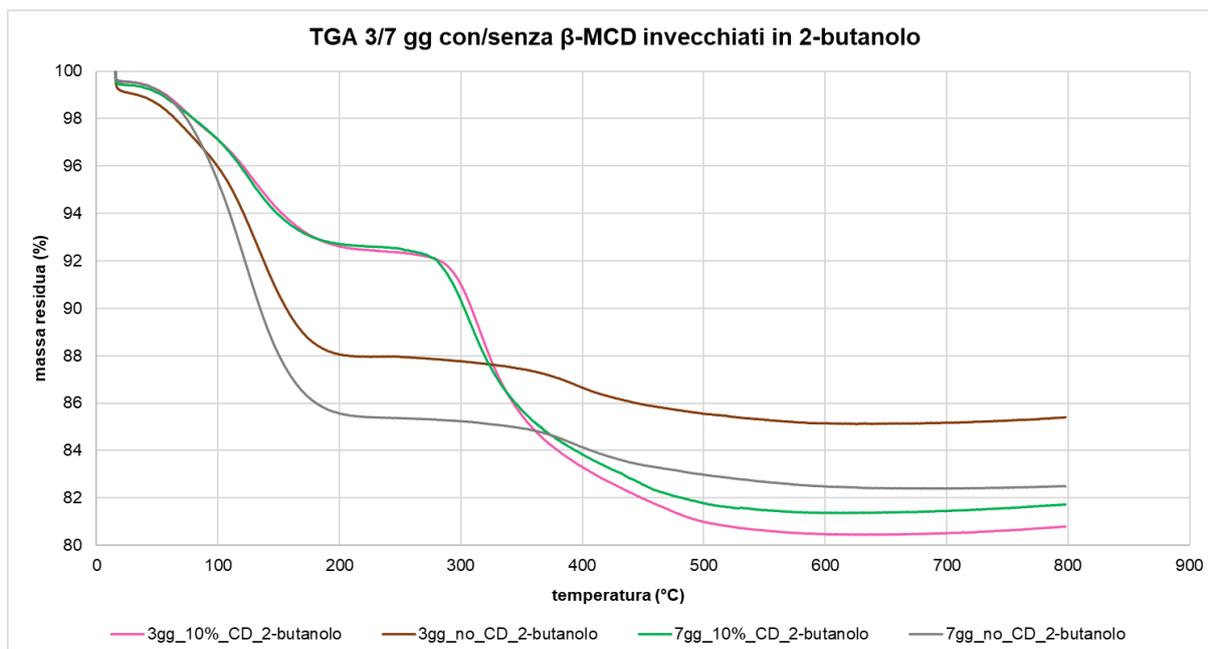
Le perdite di massa, nel range 150-800°C, risultano pari a:

- 12.4% per “3gg\_10%\_CD\_2-propanolo”;
- 3.4% per “3gg\_no\_CD\_2-propanolo”;
- 11.5% per “7gg\_10%\_CD\_2-propanolo”;
- 3.4% per “7gg\_no\_CD\_2-propanolo”.

Nei campioni ibridi silice- $\beta$ -MCD, i valori ottenuti confermano un contenuto effettivo di  $\beta$ -MCD prossimo al valore nominale introdotto in fase di sintesi (10 % in peso). Pertanto, l'impiego di 2-propanolo puro durante la fase di invecchiamento sembra prevenire i fenomeni, osservati invece nei campioni invecchiati in EtOH, che determinano un incremento del contenuto di  $\beta$ -MCD nell'aerogel finale.

### 6.1.3 TGA dei campioni invecchiati in 2-butanolo

Le curve termogravimetriche riportate in figura 6.3 descrivono l'andamento della massa residua in funzione della temperatura per i campioni “3gg\_10%\_CD\_2-butanolo”, “3gg\_no\_CD\_2-butanolo”, “7gg\_10%\_CD\_2-butanolo” e “7gg\_no\_CD\_2-butanolo”, tutti sottoposti ad invecchiamento in 2-butanolo puro.



**Figura 6.3:** Profili termogravimetrici dei campioni invecchiati in 2-butanolo puro per tre e sette giorni.

Analogamente a quanto rilevato per i campioni invecchiati in EtOH ed in 2-propanolo puro, anche le curve termogravimetriche riportate in figura 6.3 mostrano un andamento pressoché sovrapponibile tra i diversi aerogel, caratterizzato da due principali diminuzioni di massa. La prima variazione, che si manifesta fino a circa 150 °C, è attribuibile all'eliminazione dell'acqua fisisorbita sui campioni; la seconda, che si estende alle temperature più elevate (fino a circa 800 °C), è riconducibile alla condensazione dei silanoli vicinali negli aerogel di sola silice mentre, nei materiali ibridi, essa include anche la degradazione termica della  $\beta$ -MCD.

Le variazioni di massa, calcolate nell'intervallo compresa tra 150 °C e 800 °C, ammontano a:

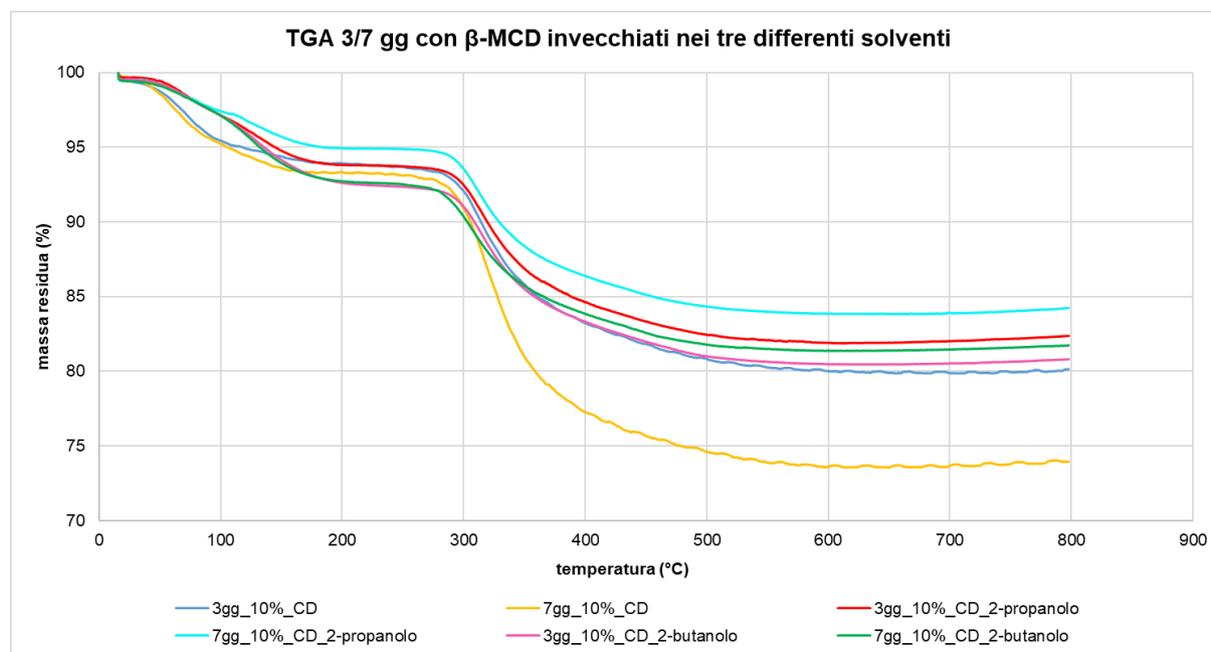
- 13.4% per “3gg\_10%\_CD\_2-butanolo”;
- 2.7% per “3gg\_no\_CD\_2-butanolo”;
- 12.2% per “7gg\_10%\_CD\_2-butanolo”;
- 3.1% per “7gg\_no\_CD\_2-butanolo”.

I risultati ottenuti confermano che, nei materiali ibridi silice- $\beta$ -MCD, il contenuto reale di  $\beta$ -MCD è coerente con il valore teorico introdotto in fase di sintesi (10% in peso). Ciò suggerisce che, come già osservato per i campioni sottoposti ad aging in 2-propanolo puro, anche l'impiego del 2-butanolo puro contribuisce ad evitare i fenomeni che determinano un incremento della componente organica negli aerogel, riscontrati invece nei campioni invecchiati in EtOH.

Infine, in questi campioni con aging in 2-butanolo si riscontra un contenuto di acqua fisisorbita significativamente più elevato rispetto a quelli invecchiati negli altri solventi. Questo è indice di una maggiore idrofilia del materiale, probabilmente legata a proprietà strutturali (superficie specifica maggiore, presenza di microporosità, ...) e/o di superficie (maggiore popolazione ossidrilica) presumibilmente imputabili al solvente di invecchiamento utilizzato.

### 6.1.4 TGA dei campioni con $\beta$ -MCD invecchiati nei 3 solventi utilizzati

La figura 6.4 presenta le curve TGA dei campioni contenenti  $\beta$ -MCD, sottoposti a trattamento di aging nei tre differenti solventi impiegati (EtOH, 2-propanolo e 2-butanolo) per durate di tre e sette giorni, al fine di analizzare l'influenza del solvente e del tempo di invecchiamento sulla stabilità termica degli aerogel ibridi.



**Figura 6.4:** Curve TGA acquisite per i campioni con  $\beta$ -MCD dopo tre e sette giorni di trattamento di aging nei tre solventi impiegati.

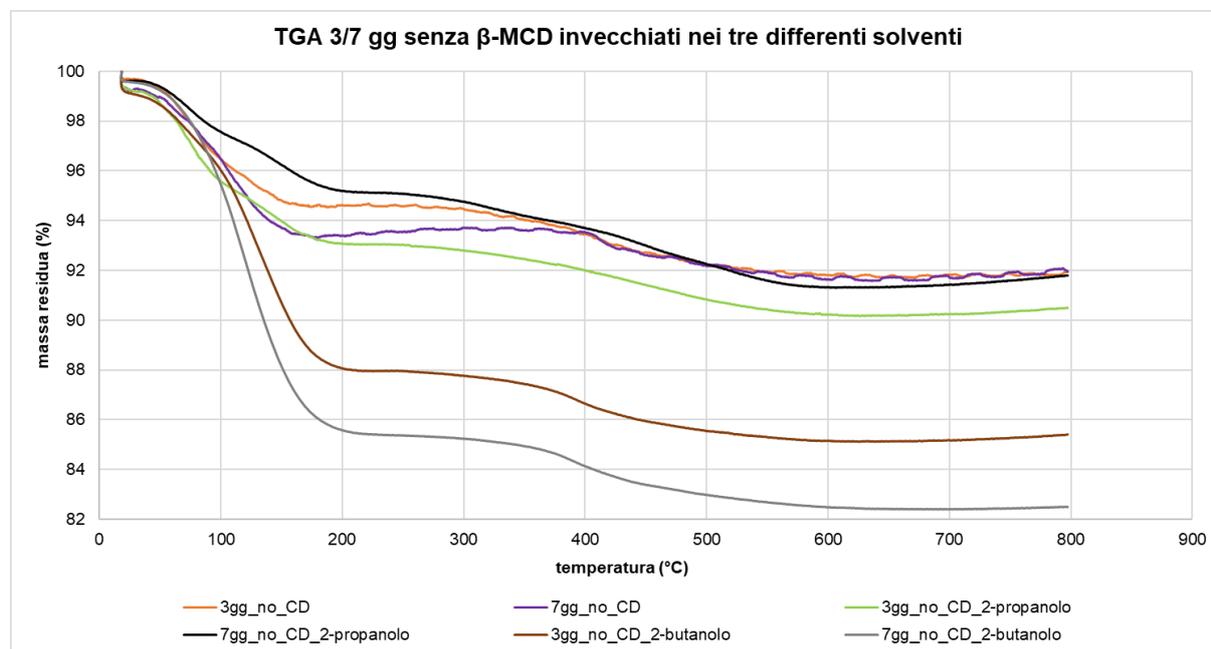
Riassumendo quanto osservato nei tre grafici precedenti, relativamente agli aerogel ibridi silice- $\beta$ -MCD, dall'analisi della figura 6.4 si evidenzia che il campione "7gg\_10%\_CD" presenta la perdita di massa più elevata tra quelli sintetizzati. Tale comportamento potrebbe essere attribuibile alla diffusione della  $\beta$ -MCD dal solvente di aging al gel formatosi, fenomeno caratterizzato da una cinetica lenta che diventa più evidente all'aumentare della durata della fase di invecchiamento. Considerando, invece, gli aerogel ibridi sottoposti a 3 giorni di aging, il campione "3gg\_10%\_CD" mostra una riduzione di massa lievemente più accentuata, probabilmente riconducibile allo stesso meccanismo diffusivo.

Negli aerogel invecchiati in 2-propanolo e 2-butanolo puri, al contrario, non si osservano evidenze di diffusione della  $\beta$ -MCD e le perdite di massa risultano prossime al valore nominale (10% in peso). Questi risultati confermano l'efficacia di tali solventi come alternative all'EtOH, poiché consentono di evitare l'incremento del contenuto di ciclodestrina nei campioni e, al tempo stesso, di ridurre il consumo complessivo di  $\beta$ -MCD, non essendo necessario saturare le soluzioni di aging.

### 6.1.5 TGA dei campioni senza $\beta$ -MCD invecchiati nei 3 solventi utilizzati

Nella figura 6.5 sono mostrate le curve TGA relative ai campioni di sola silice, ottenuti dopo tre e sette giorni di aging condotto in uno dei tre solventi utilizzati (EtOH, 2-propanolo e 2-

butanolo), con l'obiettivo di valutare l'effetto del solvente e della durata dell'invecchiamento sulla stabilità termica del materiale.



**Figura 6.5:** Curve TGA dei campioni di sola silice sottoposti a tre e sette giorni di aging nei tre solventi considerati.

Riassumendo quanto già descritto nelle figure 6.1, 6.2 e 6.3, relativamente agli aerogel di sola silice, la figura 6.5 non mostra differenze significative tra i campioni invecchiati in EtOH e quelli in 2-propanolo. L'unica variazione apprezzabile riguarda gli aerogel sottoposti ad aging in 2-butanol, che presentano una maggiore quantità di acqua fisisorbita, probabilmente imputabile ad una più elevata idrofilicità (dovuta a vari fattori quali superficie specifica, microporosità, popolazione ossidrilica) legata al differente solvente di invecchiamento impiegato. Tale risultato risulta coerente con quanto riportato in letteratura, secondo cui l'aging in solventi a minore polarità, come 2-propanolo e 2-butanol, favorisce la presenza di un numero maggiore di gruppi idrossilici [116].

Infine, la tabella 6.1 raccoglie i valori di perdita di massa discussi nei grafici precedenti, consentendo di confrontare in modo diretto l'effetto del solvente e del tempo di aging.

**Tabella 6.1:** Valori di perdita di massa (%) calcolati nell'intervallo 150-800°C per gli aerogel di sola silice e per quelli ibridi silice- $\beta$ -MCD.

Campione	Perdita di massa tra 150°C e 800°C (%)
3gg_no_CD	2.9
3gg_10%_CD	14.2
7gg_no_CD	1.7
7gg_10%_CD	19.7
3gg_no_CD_2-propanolo	3.4

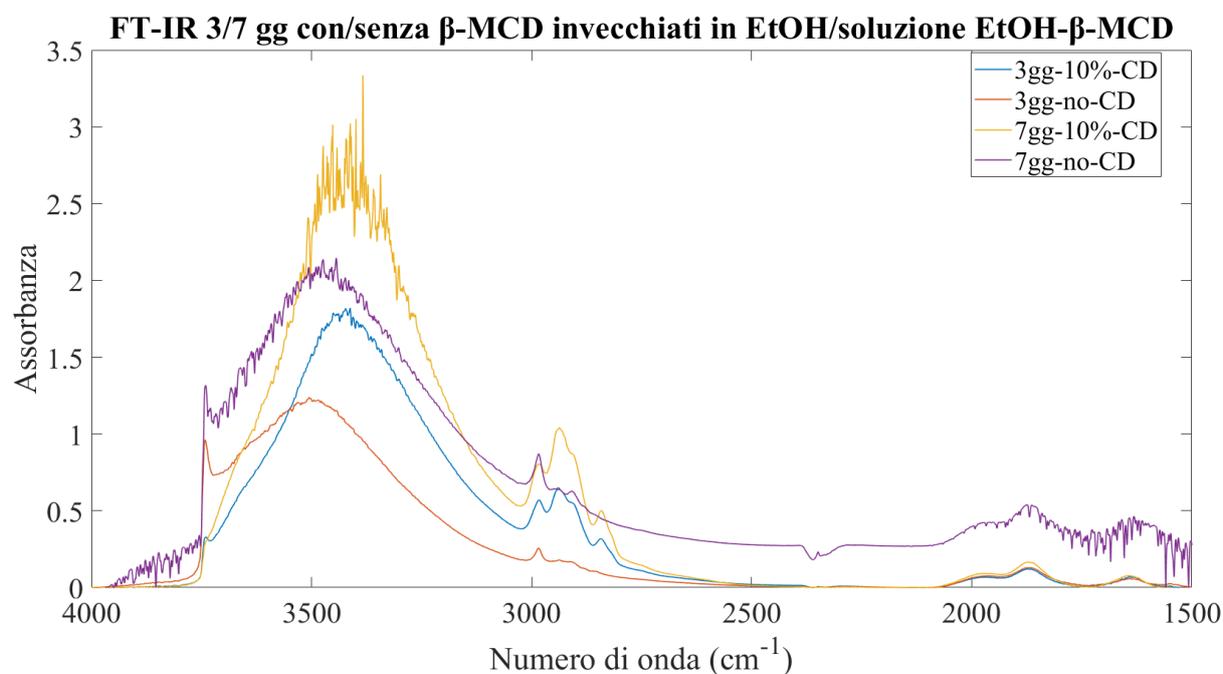
3gg_10%_CD_2-propanolo	12.4
7gg_no_CD_2-propanolo	3.4
7gg_10%_CD_2-propanolo	11.5
3gg_no_CD_2-butanolo	2.7
3gg_10%_CD_2-butanolo	13.4
7gg_no_CD_2-butanolo	3.1
7gg_10%_CD_2-butanolo	12.2

## 6.2 Risultati FT-IR

Gli spettri IR ottenuti sono presentati in questa sezione in grafici distinti, ognuno dedicato ai campioni sottoposti a invecchiamento in uno dei solventi considerati (EtOH, 2-propanolo e 2-butanolo). Inoltre, vengono presentati due confronti specifici: il primo riguarda gli aerogel contenenti  $\beta$ -MCD invecchiati nei tre diversi solventi, mentre il secondo è relativo agli aerogel di sola silice sottoposti alle medesime condizioni di aging.

### 6.2.1 FT-IR dei campioni invecchiati in EtOH o soluzione di EtOH e $\beta$ -MCD

La Figura 6.6 illustra gli spettri FT-IR, acquisiti dopo avere eseguito il vuoto per circa 60 minuti, relativi ai campioni “3gg\_10%\_CD”, “3gg\_no\_CD”, “7gg\_10%\_CD” e “7gg\_no\_CD”, invecchiati in etanolo nel caso degli aerogel senza  $\beta$ -MCD o in soluzione di etanolo saturata con  $\beta$ -MCD per quelli contenenti la ciclodestrina.



**Figura 6.6:** Spettri FT-IR dei campioni invecchiati in etanolo o in soluzione di etanolo saturata con  $\beta$ -MCD, acquisiti in vuoto.

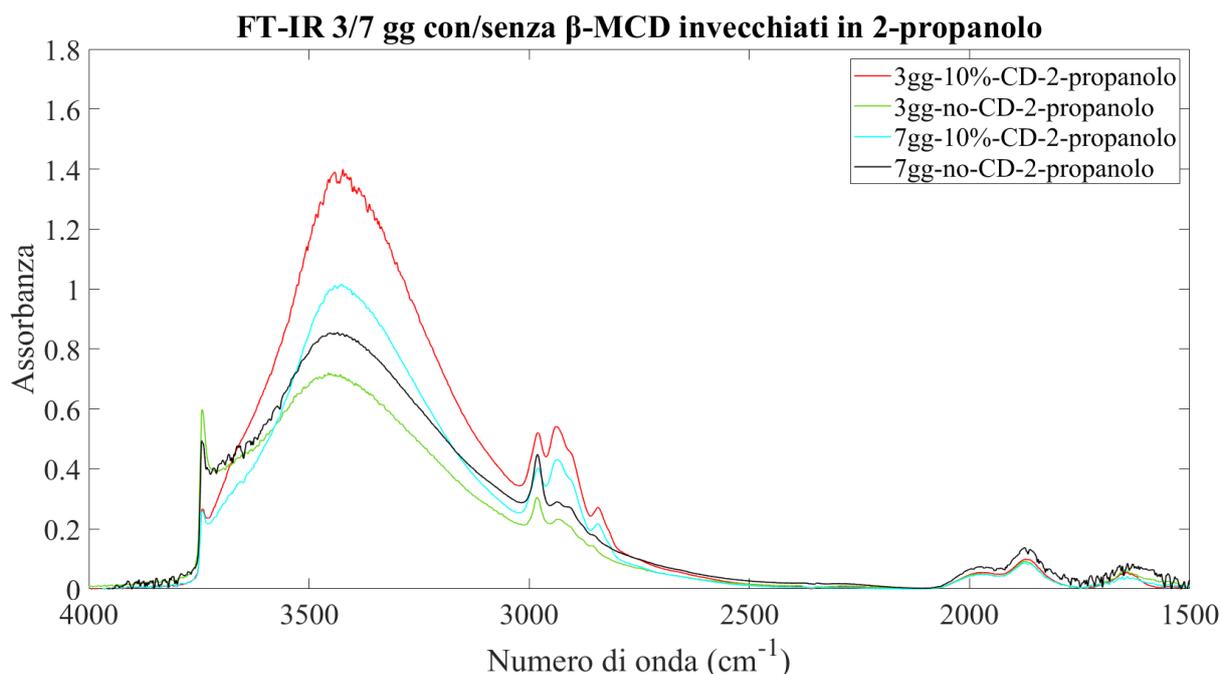
Come mostrato in Figura 6.6, nei materiali a base di sola silice risultano particolarmente rilevanti le bande tra  $3800$  e  $3300\text{ cm}^{-1}$ , associate agli stretching dei gruppi O–H dei silanoli, con differenze tra quelli isolati (picco a circa  $3700\text{ cm}^{-1}$ ) e quelli interagenti (massimo tra  $3500$  e  $3300\text{ cm}^{-1}$ ) [112]. Un ulteriore contributo si osserva intorno ai  $2000\text{ cm}^{-1}$ , legato ai modi combinati della silice amorfa, mentre il segnale a circa  $1600\text{ cm}^{-1}$  è riconducibile alle vibrazioni dovute alla presenza dell'acqua fisisorbita residua [112]. Intorno a  $2400\text{ cm}^{-1}$  compare, inoltre, un picco caratteristico, attribuibile all'imperfetta compensazione della  $\text{CO}_2$  atmosferica, comunemente osservato nelle misure FT-IR. Per quanto riguarda gli aerogel contenenti ciclodestrina, compaiono anche le bande caratteristiche degli stretching dei gruppi O–H attorno a  $3400\text{ cm}^{-1}$  e dei legami C–H nella regione  $3000\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$ , entrambe riconducibili alla presenza della  $\beta$ -MCD. Il picco degli O–H nella regione  $3600\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$  risulta quindi dall'apporto sia dei gruppi silanoli che degli ossidrili delle ciclodestrine (e degli eventuali legami a idrogeno) [112]. La sua ampiezza e posizione forniscono indicazioni utili sul grado di interazione tra la matrice inorganica (silice) e la componente organica ( $\beta$ -MCD).

Dall'analisi comparativa delle curve si osserva che, a parità di solvente impiegato per l'aging, l'estensione della fase di invecchiamento non produce variazioni significative nello spettro FT-IR. Una differenza evidente si riscontra, invece, nei campioni contenenti  $\beta$ -MCD, nei quali il picco associato ai silanoli isolati risulta attenuato rispetto a quello dei materiali di sola silice, a conferma dell'interazione tra tali gruppi e la ciclodestrina incorporata nel network siliceo. Inoltre, negli aerogel ibridi si nota un ampliamento della banda O-H, che si estende verso numeri d'onda inferiori rispetto ai campioni privi di  $\beta$ -MCD, effetto sempre attribuibile all'interazione tra la silice e la ciclodestrina.

Infine, nei campioni “3gg\_no\_CD” e “7gg\_no\_CD” si osservano comunque dei segnali nella regione  $3000\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$ , che in teoria non dovrebbero essere presenti in assenza di componenti organiche. La loro comparsa può essere attribuita alla presenza di impurità residue derivanti dal processo di sintesi, riconducibili ai gruppi metilenici ( $-\text{CH}_2-$ ), i quali presentano in tale regione le tipiche vibrazioni di stretching asimmetrico e simmetrico [112].

### **6.2.2 FT-IR dei campioni invecchiati in 2-propanolo**

Nella figura 6.7 sono riportati gli spettri FT-IR, acquisiti dopo aver applicato il vuoto per circa 60 minuti, relativi ai campioni “3gg\_10%\_CD\_2-propanolo”, “3gg\_no\_CD\_2-propanolo”, “7gg\_10%\_CD\_2-propanolo” e “7gg\_no\_CD\_2-propanolo”, nei quali la fase di invecchiamento è stata condotta in 2-propanolo puro.



**Figura 6.7:** Spettri FT-IR relativi ai campioni sottoposti ad invecchiamento in 2-propanolo puro, acquisiti in vuoto.

Dall'esame della figura 6.7 si osserva che gli spettri FT-IR dei campioni analizzati presentano un andamento complessivamente simile tra loro. Nei materiali di sola silice sono evidenti le bande di stretching dei gruppi O-H, con un segnale a circa  $3700\text{ cm}^{-1}$  attribuibile ai silanoli isolati ed una più ampia regione compresa tra  $3500$  e  $3300\text{ cm}^{-1}$  riconducibile ai silanoli interagenti [112]. Sono, inoltre, visibili contributi intorno a  $2000\text{ cm}^{-1}$ , associati ai modi combinati della silice amorfa ed un picco in prossimità di  $1600\text{ cm}^{-1}$ , dovuti alle vibrazioni dell'acqua residua adsorbita sui campioni [112]. Negli aerogel ibridi silice- $\beta$ -MCD si identificano anche i segnali caratteristici della ciclodestrina: la banda di stretching dei gruppi O-H localizzata intorno a  $3400\text{ cm}^{-1}$  e quelle dei legami C-H nella regione  $3000$ - $2850\text{ cm}^{-1}$ . Di conseguenza, nei campioni "3gg\_10%\_CD\_2-propanolo" e "7gg\_10%\_CD\_2-propanolo", il picco osservato tra  $3600$  e  $3300\text{ cm}^{-1}$  deriva dalla sovrapposizione delle vibrazioni provenienti sia dai gruppi silanoli della matrice inorganica sia dagli ossidrilici appartenenti alla  $\beta$ -MCD [112].

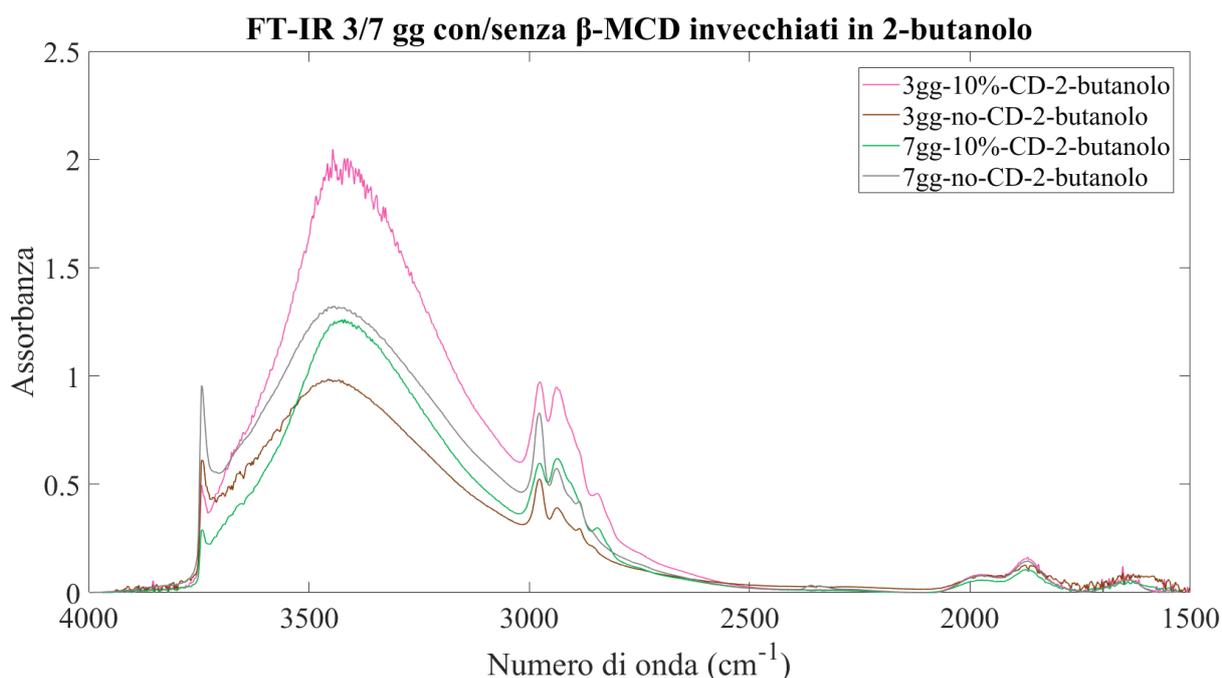
Dal confronto delle curve si rileva che, a parità di condizioni sperimentali, l'utilizzo del 2-propanolo come solvente di invecchiamento non determina variazioni significative nella composizione superficiale dei campioni, né l'estensione della durata dell'aging fino a sette giorni produce effetti rilevanti sugli spettri FT-IR ottenuti. Una differenza marcata emerge nei campioni contenenti  $\beta$ -MCD, nei quali l'intensità del segnale riconducibile ai silanoli isolati risulta ridotta rispetto a quella osservata negli aerogel di sola silice. Tale comportamento evidenzia l'esistenza di un'interazione tra questi gruppi superficiali e la ciclodestrina incorporata all'interno della matrice silicea. Inoltre, negli aerogel ibridi si nota un leggero ampliamento della banda dei legami a idrogeno, che tende verso numeri d'onda inferiori, effetto sempre riconducibile all'interazione tra la silice e la  $\beta$ -MCD.

Infine, come già rilevato per i campioni analizzati nella figura 6.6, negli aerogel "3gg\_no\_CD\_2-propanolo" e "7gg\_no\_CD\_2-propanolo" compaiono deboli segnali nella regione  $3000$ - $2850\text{ cm}^{-1}$ , nonostante l'assenza di componenti organiche nella loro composizione. Tali contributi potrebbero essere dovuti alla presenza di impurità residue

generate durante le fasi di sintesi, attribuibili ai gruppi metilenici (-CH<sub>2</sub>-), le cui vibrazioni di stretching asimmetrico e simmetrico ricadono in tale regione spettrale [112].

### 6.2.3 FT-IR dei campioni invecchiati in 2-butanolo

In figura 6.8 sono mostrati gli spettri FT-IR dei campioni “3gg\_10%\_CD\_2-butanolo”, “3gg\_no\_CD\_2-butanolo”, “7gg\_10%\_CD\_2-butanolo” e “7gg\_no\_CD\_2-butanolo”, registrati dopo l’applicazione del vuoto per circa 60 minuti. Tutti questi campioni sono stati sottoposti ad invecchiamento in 2-butanolo puro, con durate di 3 e 7 giorni.



**Figura 6.8:** Andamento degli spettri FT-IR relativi ai campioni ibridi e di sola silice invecchiati in 2-butanolo per tre e sette giorni, acquisiti in vuoto.

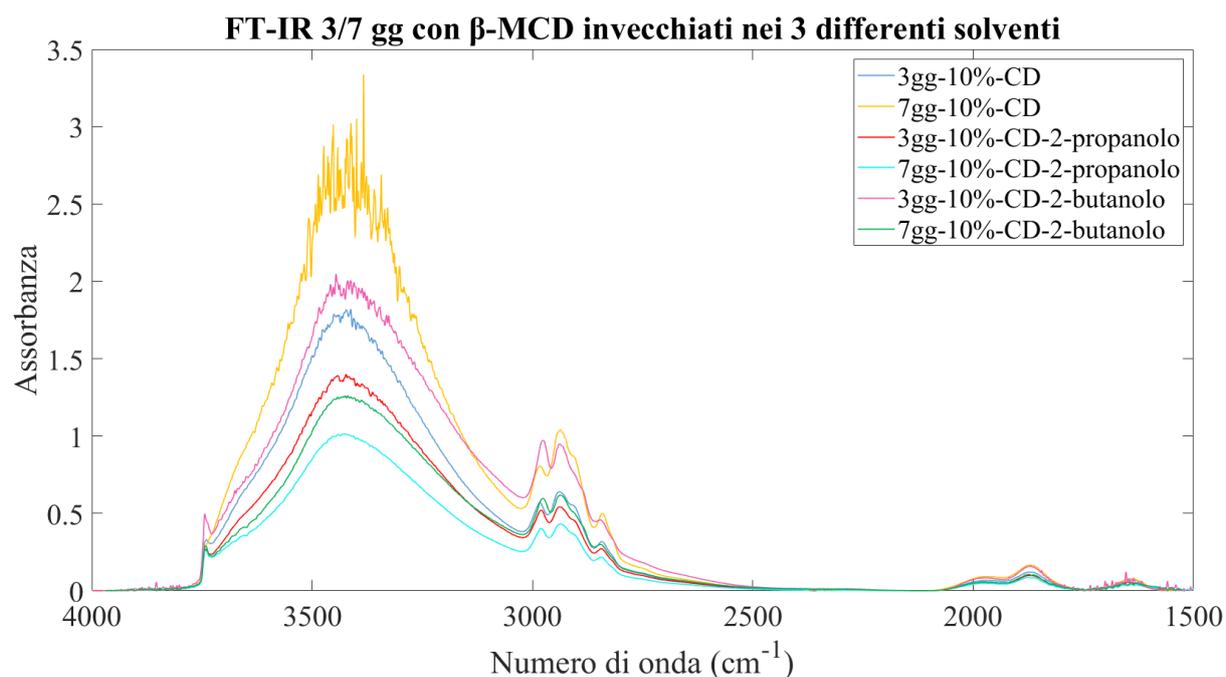
Dall’analisi della figura 6.8 si rileva che gli spettri FT-IR degli aerogel sottoposti ad invecchiamento in 2-butanolo presentano un andamento pressoché analogo tra loro. Nei campioni costituiti da sola silice si distinguono chiaramente le bande associate alle vibrazioni di stretching dei gruppi O-H: un segnale compare intorno a 3700 cm<sup>-1</sup>, riconducibile ai silanoli isolati, mentre una più ampia zona compresa tra 3500 e 3300 cm<sup>-1</sup> è attribuibile ai silanoli interagenti [112]. In prossimità di 2400 cm<sup>-1</sup> si nota un lieve contributo dovuto all’adsorbimento della CO<sub>2</sub> atmosferica, frequentemente riscontrato nelle analisi FT-IR. Nella regione con numeri d’onda appena inferiori a 2000 cm<sup>-1</sup> compaiono le bande relative ai modi combinati della silice amorfa, mentre il segnale localizzato attorno a 1600 cm<sup>-1</sup> è imputabile all’acqua fisisorbita sulla superficie dei campioni [112]. Negli aerogel ibridi silice-β-MCD compaiono ulteriori segnali riconducibili alla presenza della componente organica. In particolare, è possibile individuare una banda collocata intorno a 3400 cm<sup>-1</sup> associata allo stretching dei gruppi O-H della β-MCD ed un secondo segnale, nella regione 3000-2850 cm<sup>-1</sup>, attribuibile allo stretching dei legami C-H. Nei campioni “3gg\_10%\_CD\_2-butanolo” e “7gg\_10%\_CD\_2-butanolo”, l’intervallo compreso tra 3600 e 3300 cm<sup>-1</sup> risulta quindi dovuto sia ai contributi dei gruppi silanoli della matrice inorganica sia a quelli degli ossidrilici della β-MCD [112].

Considerando i due campioni contenenti  $\beta$ -MCD, si osserva che il picco associato ai silanoli isolati risulta più pronunciato rispetto a quello rilevato negli aerogel ibridi invecchiati in EtOH e 2-propanolo. Tale differenza sembra suggerire che l'utilizzo del 2-butanolo favorisca la presenza di un numero maggiore di silanoli isolati liberi, dovuta ad un'interazione meno marcata tra questi gruppi e la ciclodestrina o ad un maggiore numero totale di silanoli isolati.

Infine, anche nei campioni "3gg\_no\_CD\_2-butanolo" e "7gg\_no\_CD\_2-butanolo" si rileva la presenza di bande nella regione  $3000-2850\text{ cm}^{-1}$ , nonostante l'assenza di componenti organiche nella loro composizione. Tali segnali possono essere messi in relazione con impurità residue generate durante la sintesi, associate a gruppi metilenici ( $-\text{CH}_2-$ ), le cui vibrazioni di stretching, sia simmetriche che asimmetriche, si collocano in questa zona spettrale [112].

#### 6.2.4 FT-IR dei campioni con $\beta$ -MCD invecchiati nei 3 solventi utilizzati

La figura 6.9 presenta gli spettri FT-IR, acquisiti dopo circa un'ora di applicazione del vuoto, dei campioni contenenti  $\beta$ -MCD sottoposti ad invecchiamento per tre e sette giorni nei tre differenti solventi considerati (EtOH, 2-propanolo e 2-butanolo), con l'obiettivo di evidenziare le variazioni spettrali indotte dal solvente e dalla durata della fase di aging.



**Figura 6.9:** Spettri FT-IR degli aerogel ibridi silice- $\beta$ -MCD sottoposti ad invecchiamento per tre e sette giorni nei differenti solventi impiegati. Le misure sono state eseguite in vuoto.

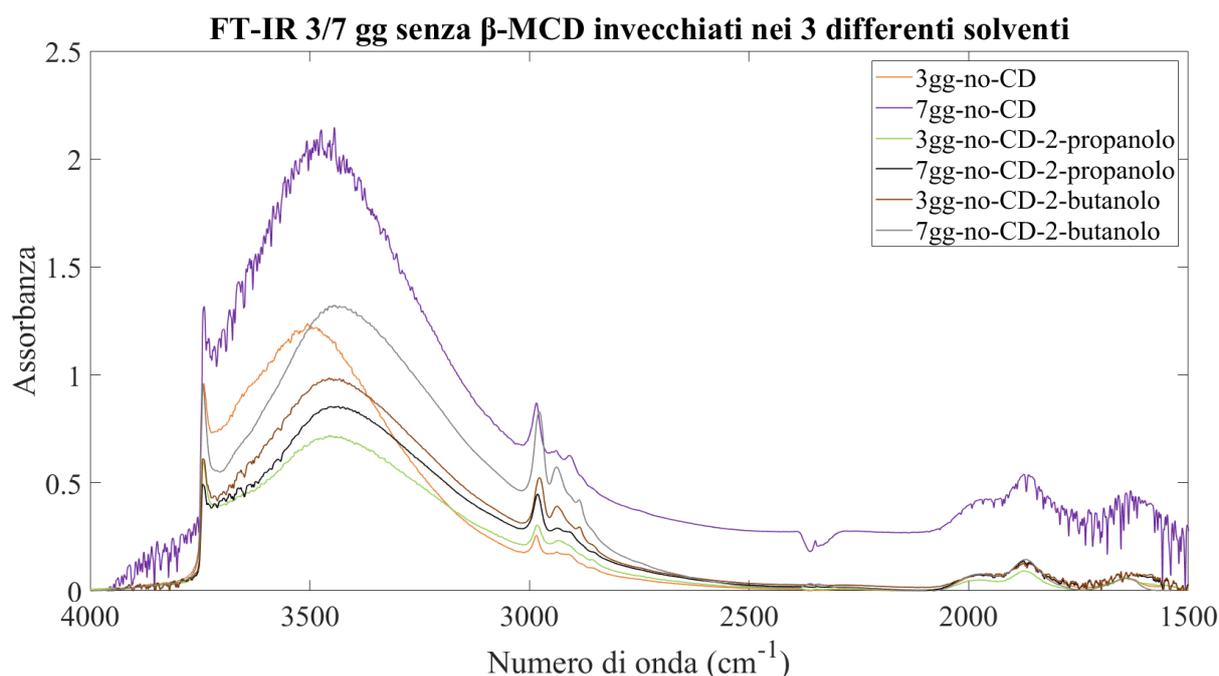
Riassumendo quanto osservato nei tre grafici precedenti, in riferimento agli aerogel contenenti  $\beta$ -MCD, l'analisi della figura 6.9 conferma che l'invecchiamento in 2-butanolo determina una popolazione silanolica più ricca, come indicato dal picco più marcato intorno a  $3700\text{ cm}^{-1}$ .

Nel campione "7gg\_10%\_CD" si osserva un'inversione dell'intensità relativa dei picchi attribuibili alla ciclodestrina, localizzati nella regione  $3000-2850\text{ cm}^{-1}$ , rispetto a quanto riscontrato negli altri aerogel ibridi. Inoltre, tali segnali risultano più accentuati, in accordo con la maggiore quantità di  $\beta$ -MCD presente nel campione (circa 18%), probabilmente dovuta alla

diffusione della ciclodestrina dal solvente di aging al gel, fenomeno già evidenziato dalle analisi TGA.

### 6.2.5 FT-IR dei campioni senza $\beta$ -MCD invecchiati nei 3 solventi utilizzati

La figura 6.10 mostra gli spettri FT-IR, realizzati dopo circa 60 minuti di applicazione del vuoto, dei campioni di sola silice sottoposti ad invecchiamento per tre e sette giorni nei tre solventi utilizzati (EtOH, 2-propanolo e 2-butanolo), al fine di valutare l'influenza del solvente e del tempo di aging sul comportamento spettrale del materiale.



**Figura 6.10:** Andamento degli spettri FT-IR degli aerogel di sola silice sottoposti ad aging di diversa durata (3 e 7 giorni) nei tre solventi considerati. Le misure sono state effettuate in vuoto.

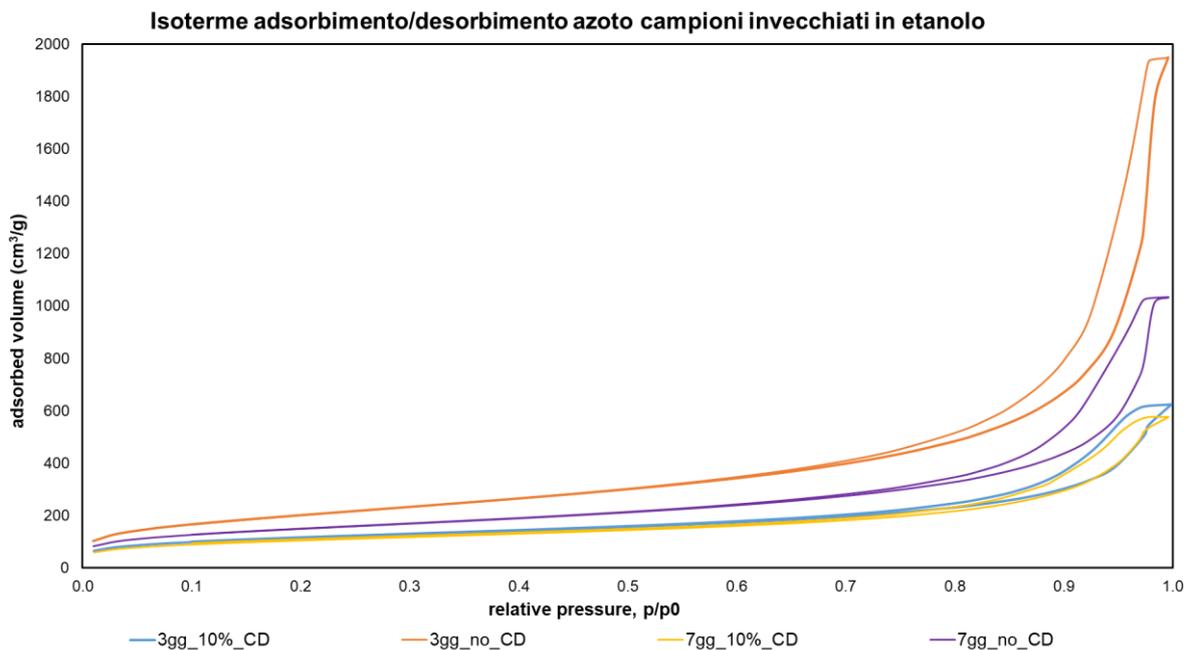
Riassumendo quanto discusso nelle figure 6.6, 6.7 e 6.8, in relazione agli aerogel di sola silice, la figura 6.10 evidenzia che le bande associate ai silanoli isolati risultano particolarmente pronunciate in tutti questi campioni. Tale comportamento è dovuto all'assenza della  $\beta$ -MCD, la cui presenza negli aerogel ibridi induce la formazione di interazioni tra la silice e la ciclodestrina, le quali sono responsabili della parziale riduzione dell'intensità di questo segnale. Inoltre, nel campione "3gg\_no\_CD", il contributo dei silanoli interagenti risulta lievemente spostato verso numeri d'onda più elevati, indicando un'energia di legame maggiore per tale aerogel. Infine, si osserva che l'intensità relativa del picco dei silanoli isolati è più elevata nel campione "7gg\_no\_CD\_2-butanolo", in accordo con quanto riportato in letteratura, secondo cui l'allungamento della fase di invecchiamento in solventi a minore polarità, come il 2-butanolo, promuove un incremento della popolazione ossidrilica [116].

## 6.3 Risultati Analisi di adsorbimento e desorbimento di azoto

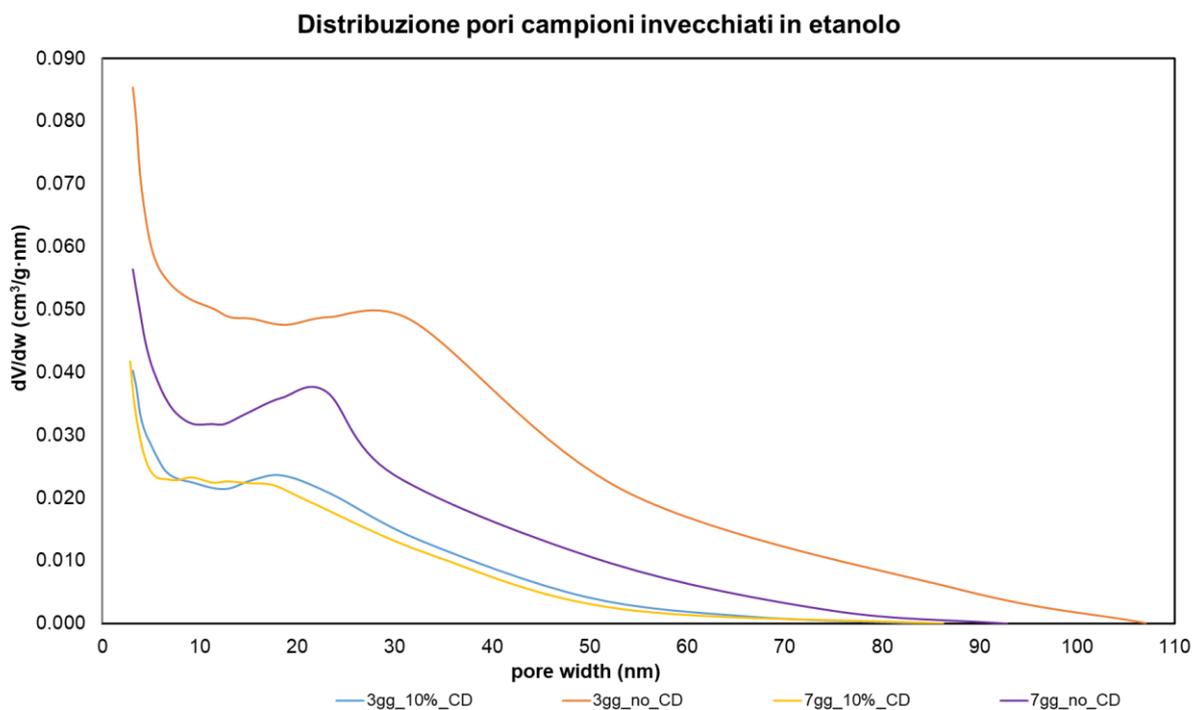
In questa sezione vengono presentate le isoterme di adsorbimento e desorbimento di azoto, raggruppate in grafici che distinguono i campioni in base al solvente impiegato nella fase di invecchiamento (EtOH, 2-propanolo e 2-butanolo). Sono poi discussi due confronti mirati: il primo riguarda gli aerogel contenenti  $\beta$ -MCD sottoposti ad aging nei tre diversi solventi, mentre il secondo mette a paragone i campioni di sola silice trattati nelle stesse condizioni di invecchiamento. Oltre alle isoterme, vengono riportate le curve di distribuzione dimensionale dei pori, utili per mettere in evidenza le differenze nella struttura mesoporosa dei vari campioni. Infine, viene inserita una tabella riepilogativa con i valori di superficie specifica e volume poroso ottenuti per ciascun aerogel sintetizzato.

### 6.3.1 Analisi di adsorbimento/desorbimento di azoto dei campioni invecchiati in EtOH o soluzione di EtOH e $\beta$ -MCD

Le figure 6.11 e 6.12 illustrano le isoterme di adsorbimento/desorbimento di azoto e le distribuzioni porose dei campioni “3gg\_10%\_CD”, “3gg\_no\_CD”, “7gg\_10%\_CD” e “7gg\_no\_CD”, ottenuti a seguito della fase di invecchiamento condotta in EtOH/soluzione di EtOH satura di  $\beta$ -MCD.



**Figura 6.11:** Isoterme di adsorbimento/desorbimento di azoto relative agli aerogel invecchiati in EtOH/soluzione di EtOH satura di  $\beta$ -MCD per durate di tre e sette giorni.



**Figura 6.12:** Curve di distribuzione delle dimensioni dei pori degli aerogel sottoposti ad invecchiamento in EtOH/soluzione di EtOH satura di  $\beta$ -MCD per tre e sette giorni.

Le isoterme di adsorbimento/desorbimento di azoto, riportate in figura 6.11, mostrano un andamento riconducibile alle isoterme di tipo IV, secondo la classificazione IUPAC [108]. La presenza di un coppia di isteresi di tipo H1 o H2b evidenzia la natura mesoporosa degli aerogel analizzati, caratterizzata da una struttura porosa complessa con una distribuzione dei pori ampia [108]. Nella regione a basse pressioni relative ( $p/p_0 < 0.2$ ) si osserva la formazione progressiva dello strato di azoto adsorbito, dalla quale è possibile determinare la superficie specifica del materiale. Al crescere della pressione relativa ( $p/p_0 > 0.6$ ), l'incremento pronunciato del volume di azoto adsorbito è attribuibile al fenomeno di condensazione capillare che avviene all'interno dei mesopori, da cui si ricava il volume poroso. Tale andamento è stato riscontrato in tutti i campioni analizzati, indipendentemente dal solvente di aging, dal tempo di invecchiamento e dalla presenza della  $\beta$ -MCD.

L'esame di queste curve mostra che gli aerogel ibridi "3gg\_10%\_CD" e "7gg\_10%\_CD" presentano una superficie specifica inferiore rispetto ai due campioni di sola silice, comportamento che può essere attribuito alla presenza della  $\beta$ -MCD all'interno della matrice inorganica. Negli aerogel "3gg\_no\_CD" e "7gg\_no\_CD" si osserva invece che il prolungamento della fase di invecchiamento da tre a sette giorni comporta una riduzione sia della superficie specifica sia del volume poroso. Tale effetto non risulta evidente nei campioni contenenti  $\beta$ -MCD, suggerendo che la presenza della ciclodestrina nel network siliceo rallenti i fenomeni di Ostwald ripening, caratteristici della fase di aging.

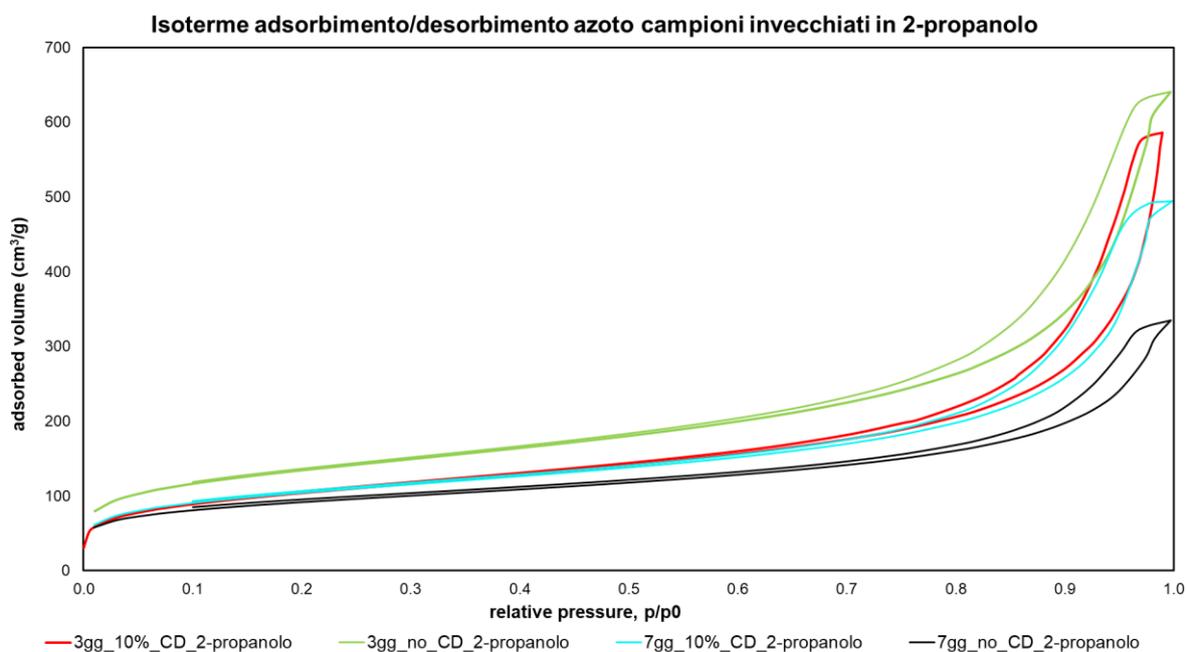
La distribuzione dimensionale dei pori, rappresentata in figura 6.12, evidenzia che gli aerogel invecchiati in EtOH/soluzione di EtOH satura di  $\beta$ -MCD presentano una spiccata mesoporosità, con diametri dei pori compresi prevalentemente tra 5 e 40 nm. In tutti i campioni si osservano contributi marginali nella regione dei macropori (dimensione dei pori  $> 50$  nm), la cui incidenza risulta tuttavia limitata e non tale da modificare in modo significativo l'andamento complessivo della distribuzione. I principali massimi delle curve si collocano intorno a:

- 20 nm per “3gg\_10%\_CD”;
- 30 nm per “3gg\_no\_CD”;
- 15 nm per “7gg\_10%\_CD”;
- 25 nm per “7gg\_no\_CD”.

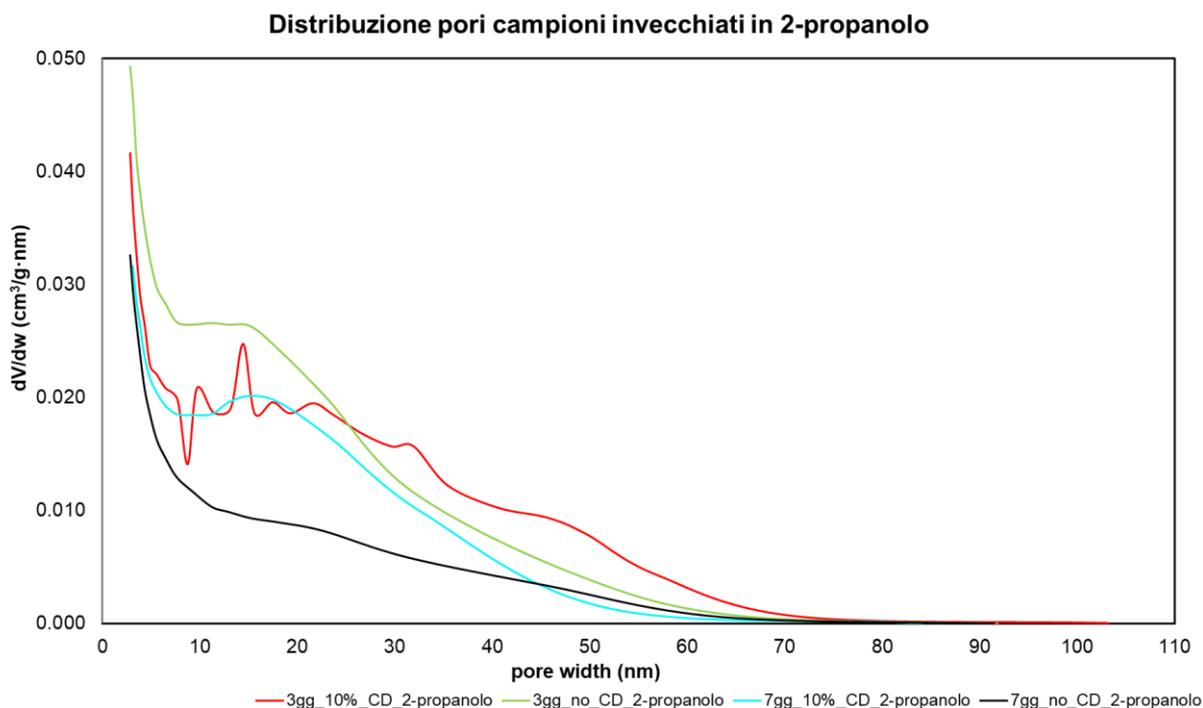
Infine, i due campioni contenenti  $\beta$ -MCD presentano una distribuzione dei diametri dei pori più ampia rispetto a quella osservata nei due aerogel di sola silice.

### 6.3.2 Analisi di adsorbimento/desorbimento di azoto dei campioni invecchiati in 2-propanolo

Nelle figure 6.13 e 6.14 sono riportate, rispettivamente, le isoterme di adsorbimento e desorbimento di azoto e le curve di distribuzione dei pori relative ai campioni “3gg\_10%\_CD\_2-propanolo”, “3gg\_no\_CD\_2-propanolo”, “7gg\_10%\_CD\_2-propanolo” e “7gg\_no\_CD\_2-propanolo”, sottoposti ad invecchiamento in 2-propanolo puro.



**Figura 6.13:** Isoterme di adsorbimento e desorbimento di azoto degli aerogel sottoposti ad invecchiamento in 2-propanolo puro per tre e sette giorni.



**Figura 6.14:** Distribuzione dimensionale dei pori dei campioni sottoposti ad aging in 2-propanolo puro per durate di tre e sette giorni.

Le isoterme di adsorbimento e desorbimento di azoto, mostrate in figura 6.13, presentano un andamento tipico delle isoterme di tipo IV, in accordo con la classificazione IUPAC [108]. Esse sono caratterizzate dalla presenza di un coppia di isteresi di tipo H1 o H2b, indicativo di una struttura mesoporosa caratteristica degli aerogel di silice, associata ad una porosità complessa [108].

Dall'analisi delle isoterme si osserva che, nei campioni contenenti  $\beta$ -MCD, l'estensione della fase di invecchiamento non influisce in modo significativo sulla superficie specifica, che risulta pressoché invariata tra le prove condotte con tre e sette giorni di aging. Nei due aerogel di sola silice, invece, un aumento della durata di questa fase comporta una diminuzione sia della superficie specifica sia del volume poroso. Tale comportamento potrebbe essere attribuito alla maggiore condensazione dei silanoli in legami silossanici durante la fase invecchiamento, che porta ad una densificazione della struttura e ad una conseguente riduzione della porosità del materiale [24]. Inoltre, il campione “3gg\_10%\_CD\_2-propanolo” presenta una superficie specifica inferiore rispetto al “3gg\_no\_CD\_2-propanolo”, probabilmente a causa della presenza della  $\beta$ -MCD nel network siliceo, mentre tale differenza non risulta più evidente negli altri due aerogel sottoposti a sette giorni di aging.

La distribuzione dimensionale dei pori, illustrata in figura 6.14, conferma la natura mesoporosa degli aerogel invecchiati in 2-propanolo, con valori di diametro compresi prevalentemente tra 5 e 40 nm. Si rilevano, inoltre, deboli contributi nella regione dei macropori (dimensione pori > 50 nm), ma tali valori risultano molto contenuti e non influenzano in modo significativo la distribuzione complessiva dei pori. I picchi principali delle distribuzioni risultano localizzati intorno ai seguenti valori:

- 15 nm per “3gg\_10%\_CD\_2-propanolo”;
- 15 nm per “3gg\_no\_CD\_2-propanolo”;
- 15 nm per “7gg\_10%\_CD\_2-propanolo”;

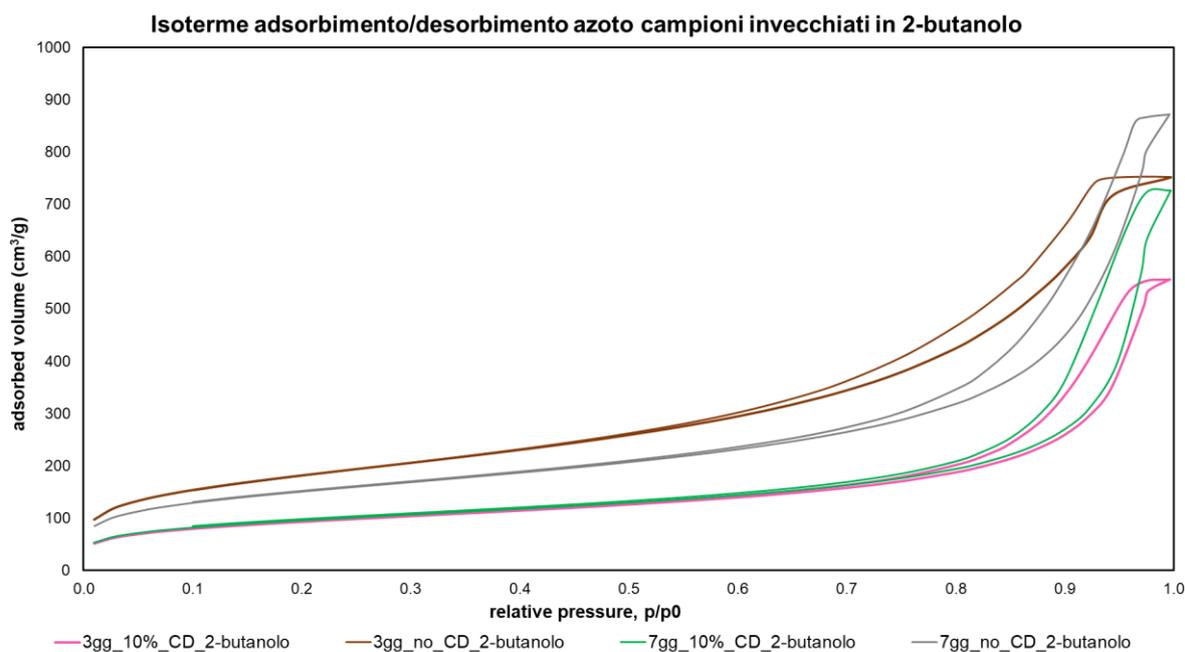
- 20 nm per “7gg\_no\_CD\_2-propanolo”.

Si osserva quindi che, al variare del tempo di invecchiamento e con l’aggiunta della  $\beta$ -MCD, la dimensione media dei mesopori rimane sostanzialmente invariata.

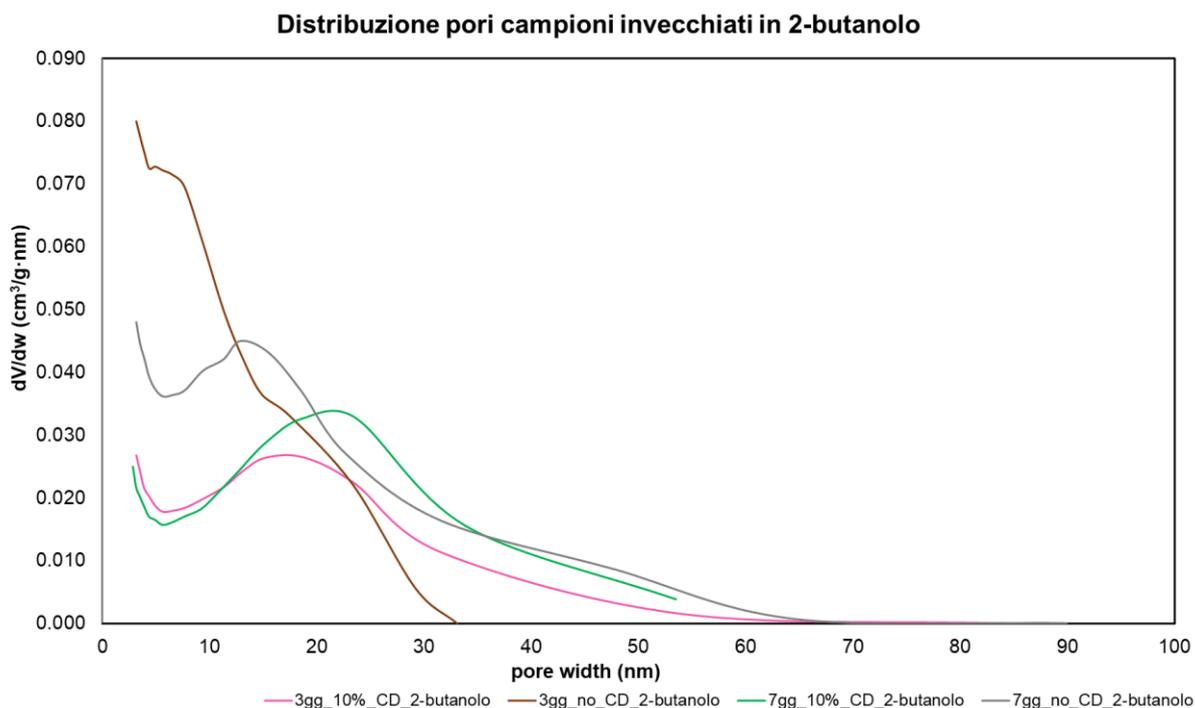
Dall’analisi delle curve si nota che la distribuzione relativa al campione “3gg\_10%\_CD\_2-propanolo” presenta un profilo più articolato, caratterizzato da più picchi nella regione compresa tra 10 e 40 nm, indicativi di una maggiore eterogeneità nella dimensione dei pori e, probabilmente, di una struttura meno uniforme del network di silice. Le altre curve presentano invece un andamento più regolare e continuo.

### 6.3.3 Analisi di adsorbimento/desorbimento di azoto dei campioni invecchiati in 2-butanolo

Le figure 6.15 e 6.16 mostrano, rispettivamente, le isoterme di adsorbimento/desorbimento di azoto e le distribuzioni dimensionali dei pori per i campioni “3gg\_10%\_CD\_2-butanolo”, “3gg\_no\_CD\_2-butanolo”, “7gg\_10%\_CD\_2-butanolo” e “7gg\_no\_CD\_2-butanolo”, ottenuti dopo invecchiamento in 2-butanolo puro.



**Figura 6.15:** Isotherme di adsorbimento/desorbimento di azoto dei campioni invecchiati in 2-butanolo puro per periodi di tre e sette giorni.



**Figura 6.16:** Distribuzione delle dimensioni dei pori dei campioni sottoposti alla fase di aging in 2-butanolo puro per differenti durate (tre e sette giorni).

Dall'esame della figura 6.15 si evince che le isoterme di adsorbimento/desorbimento di azoto mostrano un comportamento tipico delle isoterme di tipo IV, secondo la classificazione IUPAC [108]. Le curve presentano un coppia di isteresi riconducibile al tipo H1 o H2b, indicativo di una struttura mesoporosa con pori di varie dimensioni, propria degli aerogel di silice [108].

Considerando i due campioni contenenti  $\beta$ -MCD, si nota che l'estensione della fase di invecchiamento non esercita un'influenza rilevante sulla superficie specifica, che risulta pressoché invariata tra le prove condotte a tre e sette giorni di aging. Si registra, invece, un incremento del volume poroso con l'aumentare della durata di questa fase della sintesi sol-gel. Nei due aerogel di sola silice, al contrario, il prolungamento del tempo di invecchiamento comporta una diminuzione della superficie specifica, riconducibile ad un maggior grado di densificazione e compattamento del reticolo siliceo. L'introduzione della  $\beta$ -MCD determina, infine, una riduzione sia della superficie specifica sia del volume poroso, in accordo con quanto osservato nei campioni sottoposti ad aging in 2-propanolo.

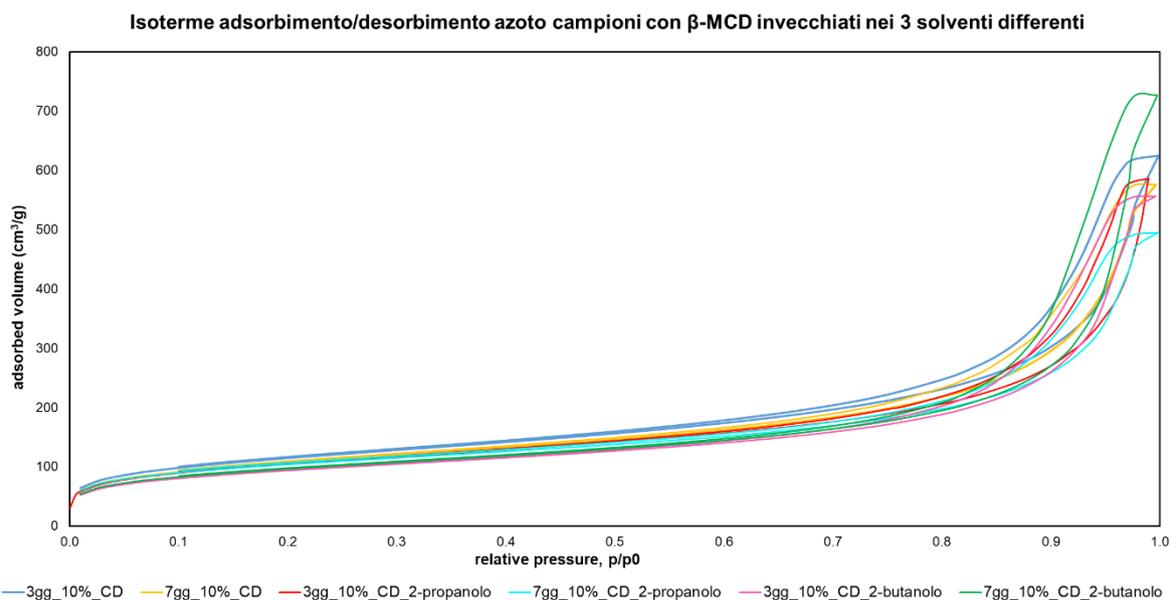
La distribuzione delle dimensioni dei pori, riportata in figura 6.16, evidenzia la marcata natura mesoporosa degli aerogel invecchiati in 2-butanolo, con la maggior parte dei pori avente diametro compreso tra circa 5 e 40 nm. Sono inoltre presenti deboli contributi nella zona dei macropori (dimensione pori > 50 nm), ma di entità limitata e non sufficienti ad influenzare in modo rilevante l'andamento complessivo della distribuzione. I principali massimi delle curve di distribuzione si collocano indicativamente intorno ai seguenti valori:

- 15 nm per “3gg\_10%\_CD\_2-butanolo”;
- 10 nm per “3gg\_no\_CD\_2-butanolo”;
- 25 nm per “7gg\_10%\_CD\_2-butanolo”;
- 15 nm per “7gg\_no\_CD\_2-butanolo”.

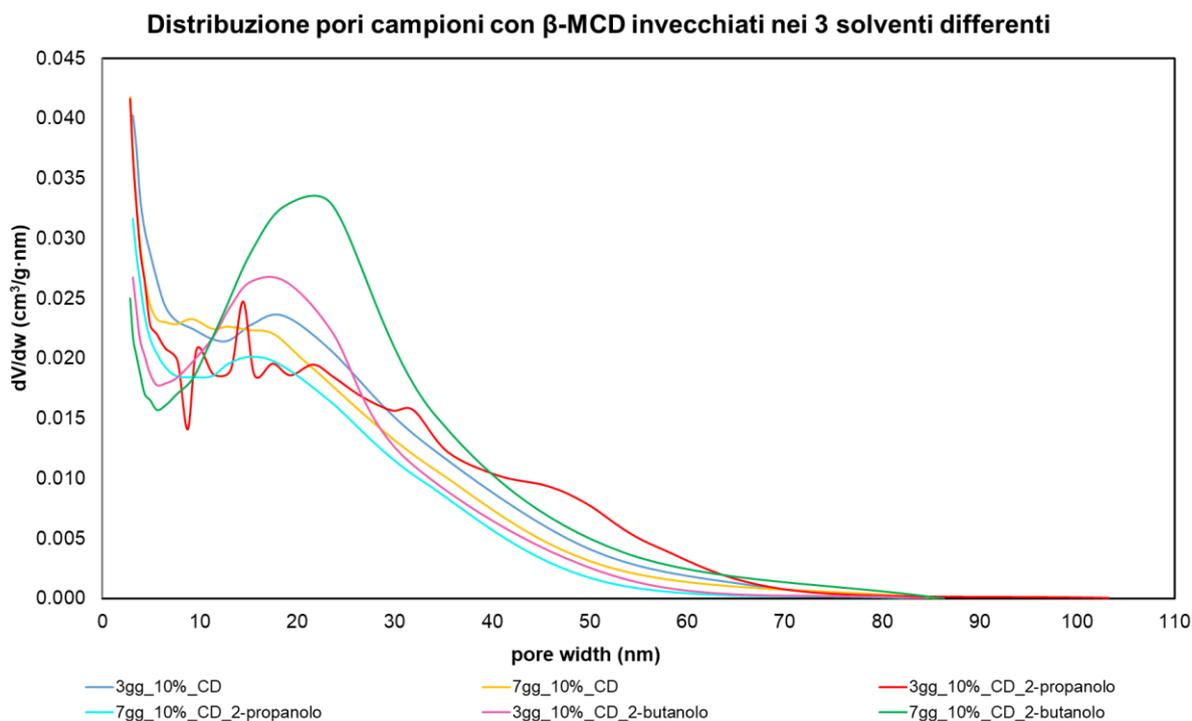
Si osserva quindi che, confrontando questi campioni, quelli contenenti  $\beta$ -MCD presentano un diametro medio dei pori leggermente superiore rispetto ai due aerogel di sola silice. Inoltre, nel campione “7gg\_10%\_CD\_2-butanolo”, l’invecchiamento più prolungamento comporta un leggero aumento del diametro medio dei pori rispetto al “3gg\_10%\_CD\_2-butanolo”, effetto probabilmente associato all’incremento del volume poroso indotto dalla maggiore durata della fase di aging.

### 6.3.4 Analisi di adsorbimento/desorbimento di azoto dei campioni con $\beta$ -MCD invecchiati nei 3 solventi utilizzati

Le figure 6.17 e 6.18 rappresentano rispettivamente le isoterme di adsorbimento/desorbimento di azoto e le distribuzioni dimensionali dei pori dei campioni contenenti  $\beta$ -MCD, sottoposti ad invecchiamento nei tre diversi solventi di aging (EtOH, 2-propanolo e 2-butanolo).



**Figura 6.17:** Isotherme di adsorbimento/desorbimento di azoto degli aerogel ibridi silice- $\beta$ -MCD sottoposti ad aging, per durate di tre e sette giorni, nei tre differenti solventi di invecchiamento considerati.

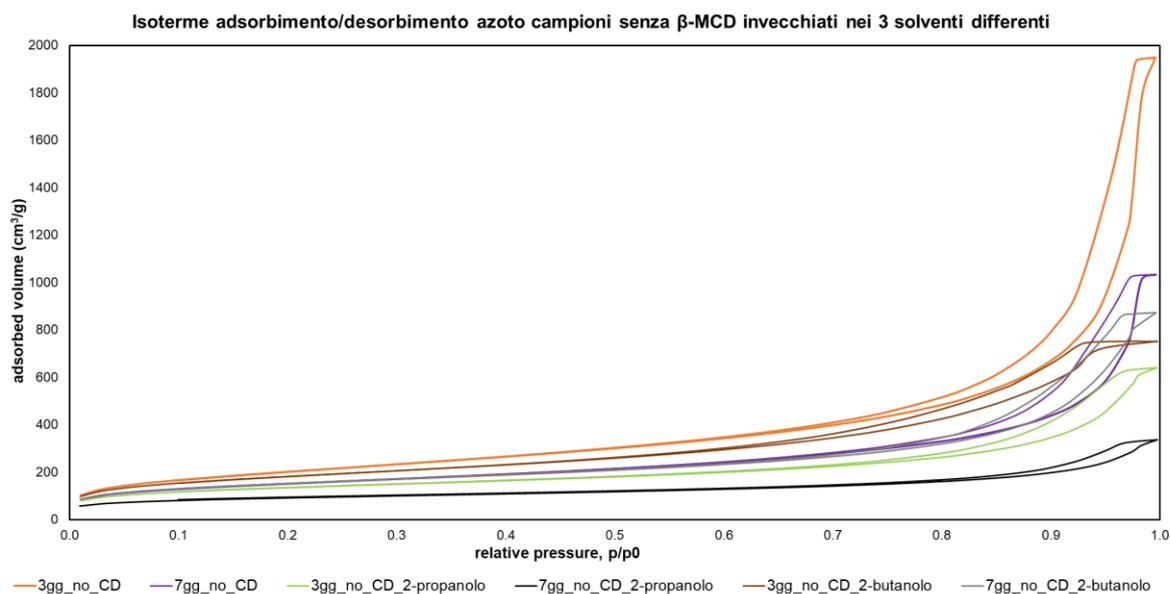


**Figura 6.18:** Curve di distribuzione dei diametri dei pori dei campioni contenenti  $\beta$ -MCD, ottenuti dopo la fase di invecchiamento nei tre differenti solventi impiegati, condotta per durate di tre e sette giorni.

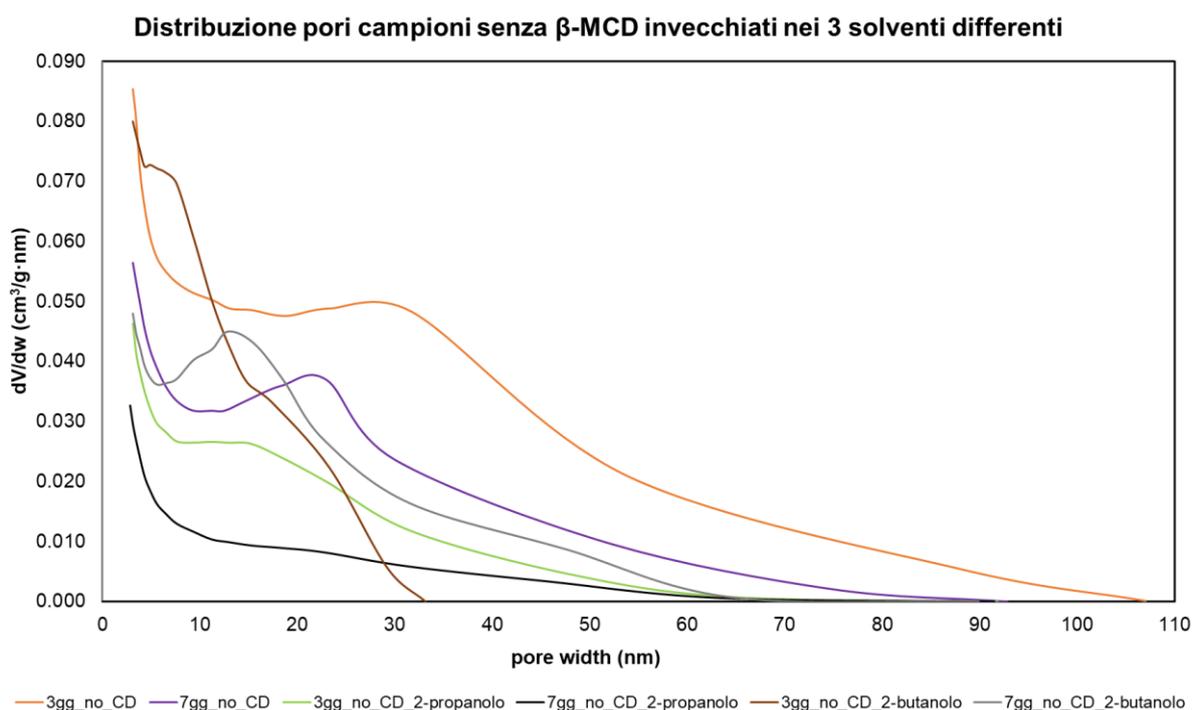
Riassumendo quanto osservato nelle figure da 6.11 a 6.16 in merito agli aerogel ibridi, la figura 6.17 conferma che la presenza della  $\beta$ -MCD riduce l'influenza sia dell'estensione della fase di invecchiamento sia della variazione del solvente di aging. Anche la distribuzione dei diametri dei pori, riportata in figura 6.18, mostra un andamento pressoché analogo per tutti i campioni contenenti  $\beta$ -MCD, indicando una sostanziale uniformità nell'ampiezza della distribuzione. Tale comportamento suggerisce che la  $\beta$ -MCD sembra omogeneizzare la distribuzione dei pori, attenuando le differenze che normalmente deriverebbero dal cambio di solvente o dall'allungamento del tempo di invecchiamento.

### 6.3.5 Analisi di adsorbimento/desorbimento di azoto dei campioni senza $\beta$ -MCD invecchiati nei 3 solventi utilizzati

Nelle figure 6.19 e 6.20 compaiono le isoterme di adsorbimento/desorbimento di azoto e le corrispondenti curve di distribuzione dei pori riferite agli aerogel di sola silice, invecchiati per tre e sette giorni nei tre differenti solventi di aging considerati (EtOH, 2-propanolo e 2-butanolo).



**Figura 6.19:** Isotherme di adsorbimento/desorbimento di azoto riguardanti gli aerogel di sola silice, sottoposti alla fase di invecchiamento nei tre differenti solventi utilizzati per tre e sette giorni.



**Figura 6.20:** Profili di distribuzione dimensionale dei pori dei campioni di sola silice invecchiati per tre e sette giorni nei tre solventi considerati.

Sintetizzando quanto discusso per le figure da 6.11 a 6.16 in riferimento ai campioni di sola silice, la figura 6.19 conferma che sia la variazione del solvente di invecchiamento sia il prolungamento della fase di aging a sette giorni influenzano le proprietà texturali di questa tipologia di aerogel. A differenza dei campioni ibridi silice- $\beta$ -MCD, le distribuzioni

dimensionali dei pori, illustrate in figura 6.20, risultano meno uniformi, mostrando andamenti differenti in funzione del solvente impiegato e della durata del trattamento di invecchiamento.

A completamento dell'analisi, nella tabella 6.2 sono riportati i valori di superficie specifica e di volume poroso ottenuti dalle analisi di adsorbimento e desorbimento di azoto per i diversi aerogel sintetizzati.

**Tabella 6.2:** Valori di superficie specifica e volume poroso ottenuti dalle analisi di adsorbimento/desorbimento di azoto per gli aerogel di sola silice ed ibridi silice- $\beta$ -MCD invecchiati in EtOH, 2-propanolo e 2-butanolo.

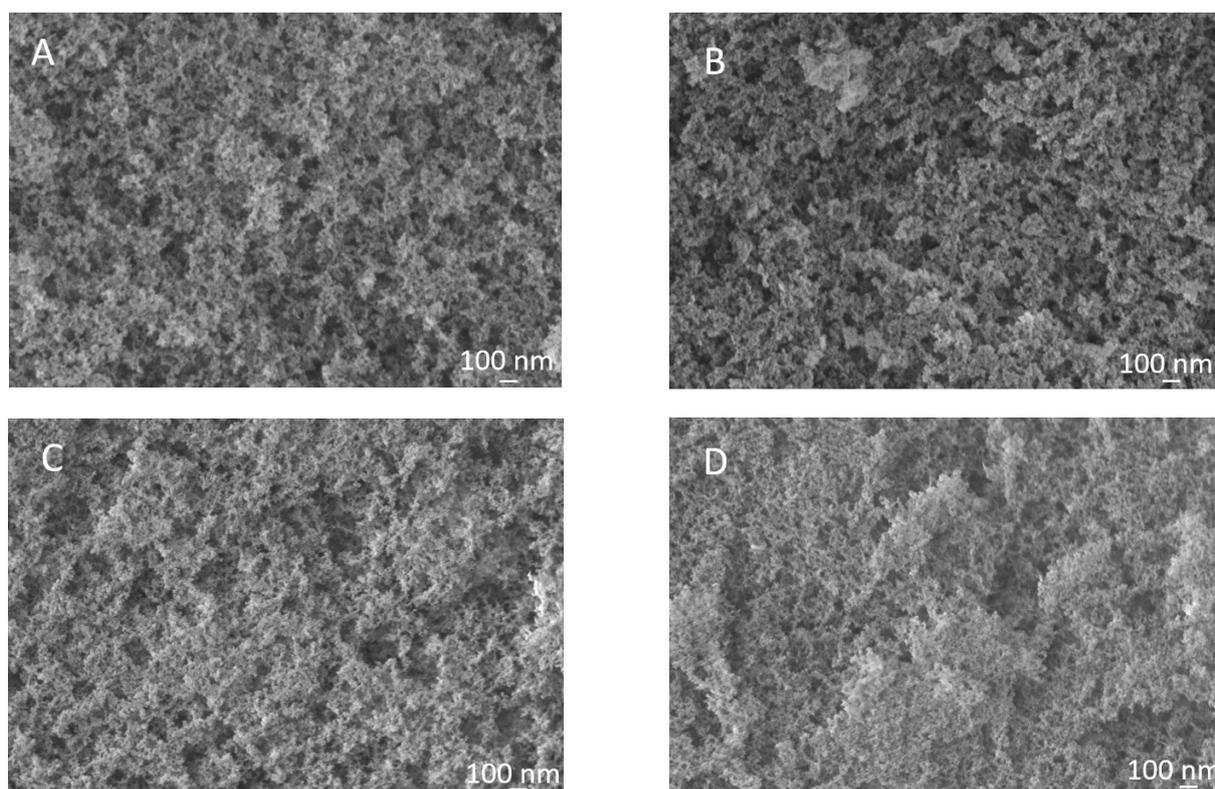
Campione	Superficie specifica (m <sup>2</sup> /g)	Volume poroso (cm <sup>3</sup> /g)
3gg_no_CD	750	2.90
3gg_10%_CD	400	0.92
7gg_no_CD	540	1.58
7gg_10%_CD	380	0.87
3gg_no_CD_2-propanolo	465	0.97
3gg_10%_CD_2-propanolo	375	0.91
7gg_no_CD_2-propanolo	310	0.50
7gg_10%_CD_2-propanolo	360	0.75
3gg_no_CD_2-butanolo	640	1.16
3gg_10%_CD_2-butanolo	330	0.85
7gg_no_CD_2-butanolo	530	1.32
7gg_10%_CD_2-butanolo	335	1.08

Come si evince dalla tabella 6.2, i valori di superficie specifica risultano molto simili per tutti i campioni contenenti  $\beta$ -MCD, indicando che né il prolungamento della fase di invecchiamento a sette giorni né la variazione del solvente di aging impiegato esercitano un'influenza significativa su tale parametro. Confrontando invece gli aerogel invecchiati in EtOH con quelli sottoposti ad aging in 2-propanolo e 2-butanolo, si osservano valori di superficie specifica più elevati, in particolare nel "3gg\_no\_CD". Tale comportamento potrebbe essere associato alla maggiore polarità dell'EtOH rispetto agli altri solventi. Infatti, secondo quanto riportato in letteratura, una polarità più elevata del solvente contribuisce ad aumentare le forze di repulsione elettrostatica tra le particelle di silice, ostacolandone l'aggregazione e favorendo la formazione di una microstruttura più fine, in grado di mantenere valori di superficie specifica più elevati [116]. Considerando i campioni di sola silice con tre giorni di invecchiamento, si nota come il "3gg\_no\_CD\_2-propanolo" presenti una superficie specifica inferiore, effetto che è probabilmente legato alle caratteristiche di questo solvente. Poiché il 2-propanolo esercita già un'influenza significativa sulla riduzione della superficie specifica, l'effetto della  $\beta$ -MCD su questa proprietà risulta meno marcato nei campioni ibridi sottoposti ad aging in tale solvente, rispetto a quanto osservato negli aerogel invecchiati in EtOH e 2-butanolo. Infine, si rileva che negli aerogel di sola silice il prolungamento della fase di invecchiamento fino a sette giorni determina una riduzione della superficie specifica. Nei campioni ibridi, invece, tale effetto non

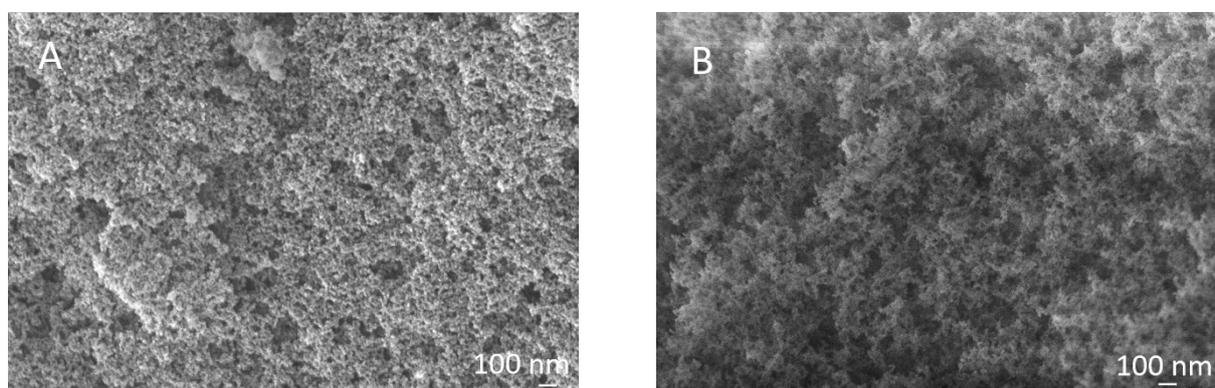
risulta evidente, probabilmente per la presenza della  $\beta$ -MCD all'interno del network siliceo che tende a rallentare i fenomeni di Ostwald ripening.

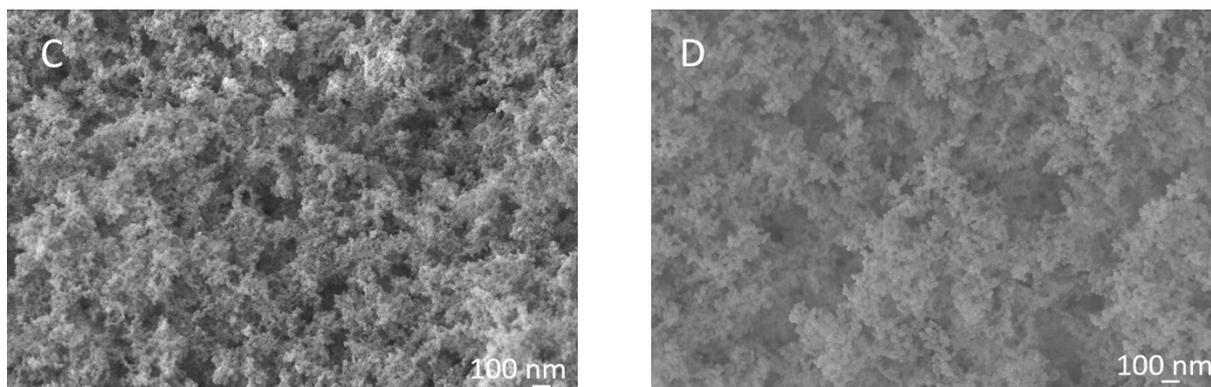
## 6.4 Risultati FESEM

Le figure 6.21, 6.22 e 6.23 mostrano le micrografie FESEM acquisite ad un ingrandimento di 100000x, rappresentative della morfologia superficiale di tutti i campioni di aerogel sintetizzati.

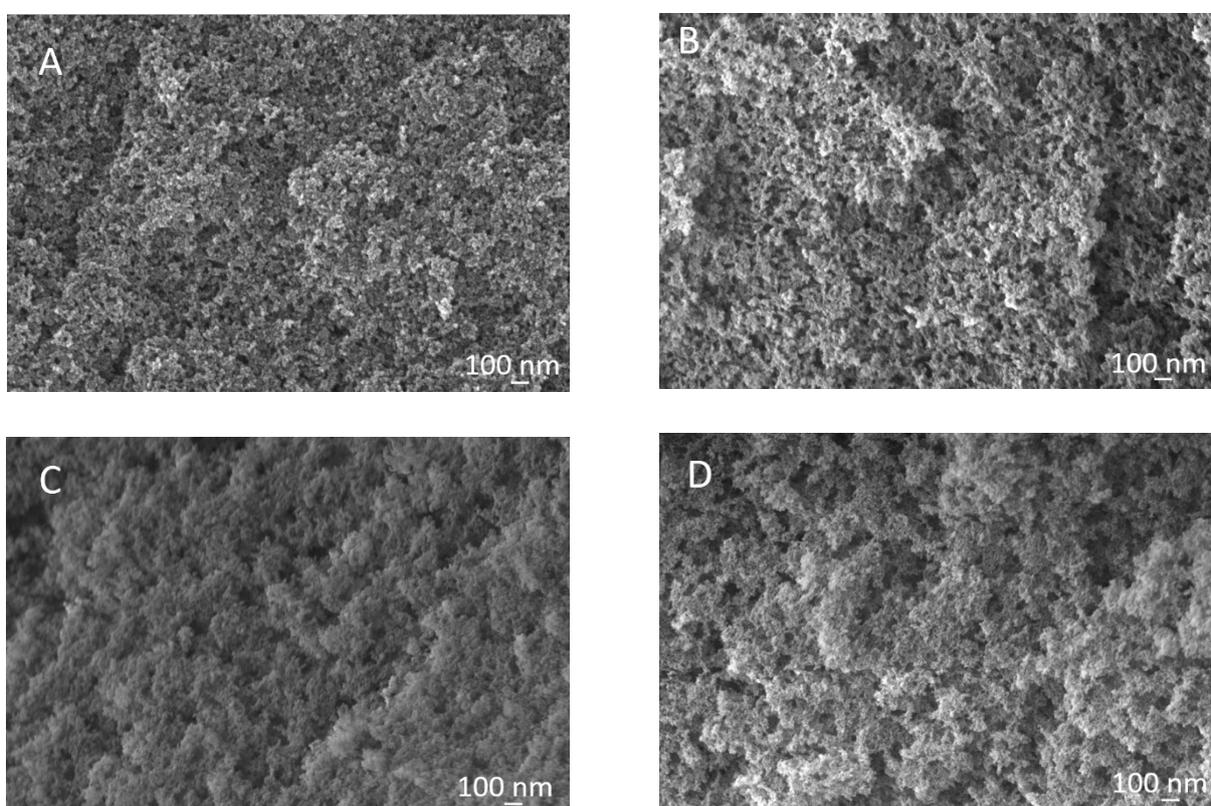


**Figura 6.21:** Micrografie FESEM relative ai quattro aerogel invecchiati in EtOH/ soluzione di EtOH saturata con  $\beta$ -MCD: (A) “3gg\_10%\_CD”, (B) “3gg\_no\_CD”, (C) “7gg\_10%\_CD” e (D) “7gg\_no\_CD”.





**Figura 6.22:** Immagini FESEM dei quattro aerogel invecchiati in 2-propanolo puro: (A) “3gg\_10%\_CD\_2-propanolo”, (B) “3gg\_no\_CD\_2-propanolo”, (C) “7gg\_10%\_CD\_2-propanolo” e (D) “7gg\_no\_CD\_2-propanolo”.



**Figura 6.23:** Micrografie FESEM relative ai quattro campioni sottoposti ad aging in 2-butanolo puro: (A) “3gg\_10%\_CD\_2-butanolo”, (B) “3gg\_no\_CD\_2-butanolo”, (C) “7gg\_10%\_CD\_2-butanolo” e (D) “7gg\_no\_CD\_2-butanolo”.

In tutte le micrografie realizzate si distingue chiaramente il network siliceo, costituito da particelle interconnesse e caratterizzato dalla presenza di mesopori (diametro < 50 nm) e macropori (diametro > 50 nm), in accordo con quanto emerso dalle analisi di adsorbimento e desorbimento di azoto. Osservando in particolare i campioni riportati in figura 6.21, non si evidenziano differenze rilevanti nella morfologia delle particelle tra il “3gg\_10%\_CD” ed il “3gg\_no\_CD”. Tuttavia, nel materiale di sola silice si individuano aree con pori leggermente più grandi. Il campione “7gg\_10%\_CD” mostra una porosità più ampia rispetto al

corrispondente “7gg\_no\_CD”, mentre quest’ultimo presenta una struttura più compatta rispetto al “3gg\_no\_CD”, presumibilmente a causa del prolungamento della fase di invecchiamento a sette giorni [24]. Inoltre, il confronto tra gli aerogel “3gg\_10%\_CD” e “7gg\_10%\_CD” non evidenzia variazioni morfologiche significative, suggerendo che in questo caso il prolungamento della fase di aging non eserciti un’influenza rilevante, probabilmente a causa della presenza della  $\beta$ -MCD.

Passando ai campioni sottoposti ad invecchiamento in 2-propanolo puro, illustrati in figura 6.22, si osserva che gli aerogel contenenti  $\beta$ -MCD, ossia “3gg\_10%\_CD\_2-propanolo” e “7gg\_10%\_CD\_2-propanolo”, presentano una struttura complessivamente più compatta rispetto ai corrispondenti materiali di sola silice. Si nota, inoltre, che il campione “7gg\_no\_CD\_2-propanolo” mostra particelle di dimensioni maggiori rispetto al “7gg\_10%\_CD\_2-propanolo”. Il confronto tra i due aerogel di sola silice, ovvero “3gg\_no\_CD\_2-propanolo” e “7gg\_no\_CD\_2-propanolo”, evidenzia particelle di maggiore grandezza nel secondo, comportamento che può essere attribuito al fenomeno di Ostwald ripening, il quale promuove la crescita delle particelle di silice a scapito della porosità complessiva del materiale. Nei due campioni contenenti  $\beta$ -MCD, invece, non si rileva un’influenza significativa della durata dell’invecchiamento, effetto probabilmente legato alla presenza della ciclodestrina all’interno del network siliceo.

Considerando gli aerogel invecchiati in 2-butanolo puro, presenti in figura 6.23, non si osservano differenze significative né nella morfologia delle particelle né nella porosità tra il “3gg\_10%\_CD\_2-butanolo” ed il “3gg\_no\_CD\_2-butanolo”. Un comportamento analogo si riscontra anche per i campioni “7gg\_10%\_CD\_2-butanolo” e “7gg\_no\_CD\_2-butanolo”, così come nel confronto tra i due aerogel contenenti  $\beta$ -MCD. Al contrario, tra i materiali di sola silice, ossia “3gg\_no\_CD\_2-butanolo” e “7gg\_no\_CD\_2-butanolo”, si evidenzia una porosità leggermente più regolare nel primo, mentre la dimensione delle particelle appare complessivamente simile.

Dall’analisi comparativa dei campioni di sola silice sottoposti ad aging di tre giorni in EtOH, 2-propanolo e 2-butanolo, non emergono differenze significative attribuibili alla tipologia di solvente di invecchiamento utilizzato, né in termini di porosità né di morfologia particellare. Il confronto tra gli aerogel di sola silice invecchiati per sette giorni nei tre solventi considerati evidenzia una dimensione delle particelle leggermente più elevata nel campione in cui è stato impiegato il 2-propanolo nella fase di aging. Tale comportamento potrebbe essere attribuito alle caratteristiche di questo solvente, poiché, come riportato in letteratura, la distribuzione dimensionale delle particelle tende ad aumentare con l’allungamento della catena alcolica [117]. Inoltre, sempre secondo quanto descritto in letteratura, nel 2-propanolo le particelle mostrano una crescita più rapida e marcata, che si traduce anch’essa in una distribuzione dimensionale più ampia rispetto a quella ottenuta in EtOH [117][118].

Confrontando i campioni contenenti  $\beta$ -MCD invecchiati per tre giorni nei tre solventi impiegati, si osserva che quelli sottoposti ad aging in 2-propanolo e 2-butanolo presentano una struttura leggermente più compatta rispetto a quella del campione invecchiato in EtOH. Negli aerogel ibridi sottoposti a sette giorni di invecchiamento, invece, non si rilevano variazioni significative attribuibili al solvente impiegato nella fase di aging. Si nota anche l’assenza dell’aumento dimensionale delle particelle riscontrato nel campione “7gg\_no\_CD\_2-propanolo”, fenomeno che può essere associato alla presenza della  $\beta$ -MCD, la quale sembra limitare notevolmente i processi di aggregazione e la successiva crescita delle particelle di silice.

Infine, confrontando i campioni con e senza  $\beta$ -MCD, qualsiasi sia il solvente ed il tempo di aging, non si osservano differenze marcate, a conferma che la ciclodestrina non è segregata, bensì incorporata in maniera omogenea nel network siliceo.

## 6.5 Densità media apparente e ritiro volumico degli aerogel sintetizzati

Nella tabella 6.3 sono riportati i valori di densità media apparente e di ritiro volumico, con i relativi errori sperimentali, degli aerogel sintetizzati. I valori di densità sono stati ottenuti a partire dalle misure di massa, diametro e lunghezza dei singoli monoliti cilindrici. Successivamente, per ciascun monolite è stata calcolata la densità apparente e, infine, è stata determinata la densità media apparente relativa ad ogni campione.

**Tabella 6.3:** Valori di densità media apparente e di ritiro volumico, con i relativi errori sperimentali, degli aerogel di sola silice ed ibridi silice- $\beta$ -MCD sintetizzati.

Campione	Densità media apparente (mg/cm <sup>3</sup> )	Ritiro volumico (%)
3gg_no_CD	104 ± 3	20.9 ± 5
3gg_10%_CD	109 ± 8	15.9 ± 2
7gg_no_CD	119 ± 5	24.5 ± 4
7gg_10%_CD	123 ± 5	26.1 ± 1
3gg_no_CD_2-propanolo	106 ± 6	25.8 ± 2
3gg_10%_CD_2-propanolo	114 ± 3	21.8 ± 5
7gg_no_CD_2-propanolo	120 ± 5	22.7 ± 4
7gg_10%_CD_2-propanolo	139 ± 4	28.3 ± 5
3gg_no_CD_2-butanolo	118 ± 6	40.9 ± 8
3gg_10%_CD_2-butanolo	125 ± 7	30.7 ± 3
7gg_no_CD_2-butanolo	152 ± 3	32.4 ± 6
7gg_10%_CD_2-butanolo	167 ± 8	26.7 ± 5

Come si evince dalla tabella 6.3, la densità media apparente dei campioni sintetizzati aumenta al crescere della durata della fase di invecchiamento. Infatti, l'estensione dell'aging da tre a sette giorni favorisce l'avanzamento delle reazioni di condensazione, determinando un maggiore compattamento del network siliceo e, di conseguenza, un incremento della densità dell'aerogel [24]. Inoltre, è evidente l'influenza del solvente impiegato durante l'invecchiamento: la densità cresce progressivamente passando dall'EtOH al 2-propanolo ed infine al 2-butanolo. Tale andamento potrebbe essere attribuito alla diminuzione della polarità del solvente con l'aumentare della lunghezza della catena alcolica. Infatti, solventi meno polari, come il 2-butanolo, interagiscono in misura minore con i silanoli, favorendo ulteriormente i processi di condensazione all'interno della matrice silicea e determinando un incremento della densità degli aerogel [26]. Infine, per quanto riguarda il ritiro volumico, si osserva che esso risulta significativamente più elevato negli aerogel invecchiati in 2-butanolo. Analizzando l'andamento complessivo di questo parametro, si evince una coerenza con quello della densità media apparente, in quanto a ritiro volumico maggiore corrisponde una densità più elevata.

## 7. Conclusioni

Gli aerogel realizzati in questo lavoro di tesi sono stati sintetizzati mediante tecnica sol-gel e, nel caso dei campioni ibridi, la  $\beta$ -MCD è stata introdotta direttamente nella fase di sintesi secondo un approccio sol-gel one-pot. Successivamente, i campioni sono stati sottoposti ad una fase di invecchiamento condotta in differenti solventi per diverse durate ed infine sono stati essiccati in CO<sub>2</sub> supercritica, così da preservare la struttura porosa del materiale. Lavori precedenti hanno evidenziato che, durante la fase di invecchiamento condotta in una soluzione di EtOH satura di  $\beta$ -MCD, la ciclodestrina tende a diffondere dal solvente verso il gel, determinando un eccessivo incorporamento della componente organica nella matrice silicea. Partendo da tale problematica, il presente lavoro di tesi ha avuto come obiettivo principale lo sviluppo e l'ottimizzazione della sintesi degli aerogel ibridi silice- $\beta$ -MCD, attraverso lo studio dell'influenza del solvente di aging (EtOH, 2-propanolo e 2-butanolo) e della durata della fase di invecchiamento (3 e 7 giorni) sulle proprietà morfologiche, strutturali e chimico-fisiche dei materiali ottenuti.

Dalla TGA è emerso che i campioni ibridi sottoposti ad invecchiamento in 2-propanolo e 2-butanolo presentano un contenuto di  $\beta$ -MCD coerente con il valore teorico atteso (10% in peso), risolvendo la problematica di diffusione della ciclodestrina osservata, invece, negli aerogel ibridi silice- $\beta$ -MCD invecchiati in EtOH. L'impiego di questi due alcoli a maggiore peso molecolare ha inoltre permesso di ridurre il consumo di  $\beta$ -MCD, poiché, data la bassa solubilità della ciclodestrina in tali solventi, non si è reso necessario procedere alla loro saturazione.

Le analisi FT-IR e FESEM hanno mostrato che la variazione del solvente e della durata della fase di invecchiamento non influisce in modo significativo sulla composizione, sui gruppi funzionali superficiali e sulla morfologia degli aerogel sintetizzati.

Sulla base delle analisi di adsorbimento e desorbimento di azoto è stato riscontrato che, nei campioni di sola silice, la superficie specifica tende a diminuire con l'aumentare della durata della fase di invecchiamento, mentre tale variazione non risulta evidente negli aerogel contenenti  $\beta$ -MCD. Questo comportamento potrebbe essere attribuito alla presenza della ciclodestrina, che influisce sulle proprietà finali dei campioni sintetizzati e modera gli effetti legati al prolungamento dell'aging, verosimilmente rallentando i fenomeni di Ostwald ripening tipici di questa fase. È stato, inoltre, osservato che, quando l'EtOH viene impiegato come solvente di invecchiamento, gli aerogel di sola silice ottenuti presentano superfici specifiche più elevate rispetto a quelli sottoposti ad aging in 2-propanolo e 2-butanolo. Per questo tipo di aerogel, quindi, è preferibile usare l'EtOH come solvente ed adottare un tempo di aging di 7 giorni per ottenere dei monoliti con adeguate proprietà meccaniche. Per quanto riguarda gli aerogel ibridi, né il tipo di solvente né il tempo di aging influenzano significativamente superficie specifica, gruppi funzionali e microstruttura finali dei campioni. Sia il 2-propanolo che il 2-butanolo consentono di ottenere campioni ibridi silice- $\beta$ -MCD con un contenuto della componente organica pari a circa il 10% in peso, coerente con il valore teorico, ma i campioni invecchiati in 2-butanolo presentano maggiore fragilità e contrazione volumica. Per gli aerogel ibridi, quindi, le condizioni ottimali di sintesi prevedono l'uso del 2-propanolo ed un invecchiamento di 3 giorni.

Per approfondire ulteriormente i risultati ottenuti, studi futuri potrebbero concentrarsi sulla realizzazione di test meccanici, al fine di analizzare l'influenza del solvente di invecchiamento, della durata della fase di aging e della presenza della  $\beta$ -MCD sulle proprietà meccaniche degli aerogel. Infine, un ulteriore ambito di indagine potrebbe riguardare lo studio delle prestazioni degli aerogel ibridi silice- $\beta$ -MCD come materiali adsorbenti, ad esempio valutandone l'efficacia nella rimozione di sostanze inquinanti.



# Bibliografia

- [1] Malfait, W. J. et al., “Silica Aerogels.”, *Encyclopedia of Glass Science, Technology, History, and Culture*, Wiley, (2021). DOI: 10.1002/9781118801017.ch8.3.
- [2] Soleimani Dorcheh, A., Abbasi, M. H., “Silica aerogel; synthesis, properties and characterization.”, *Journal of Materials Processing Technology*, 199, 10–26, (2008). DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2007.10.060.
- [3] Ahmad, S. et al., “Silica centered aerogels as advanced functional material and their applications: A review.”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 611, 122322, (2023). DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2023.122322.
- [4] Linhares, T. et al., “Silica aerogel composites with embedded fibres: a review on their preparation, properties and applications.”, *Journal of Materials Chemistry A*, 7(40), 22768–22802, (2019). DOI: 10.1039/C9TA04811A.
- [5] Pierre, A. C., Pajonk, G. M., “Chemistry of Aerogels and Their Applications.”, *Chemical Reviews*, 102, 4243–4265, (2002). DOI: 10.1021/cr0101306.
- [6] Payanda Konuk, O. et al., “The effect of synthesis conditions and process parameters on aerogel properties.”, *Frontiers in Chemistry*, 11, 1294520, (2023). DOI: 10.3389/fchem.2023.1294520.
- [7] Turco, F., “Sintesi di aerogel ibridi di silice e ciclodestrina.”, Tesi di Laurea Magistrale, Politecnico di Torino, (2023).
- [8] Niculescu, A.-G. et al., “An Updated Overview of Silica Aerogel-Based Nanomaterials.”, *Nanomaterials*, 14(5), 469, (2024). DOI: 10.3390/nano14050469.
- [9] Tabata, M. et al., “Development of transparent silica aerogel over a wide range of densities.”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 623(1), 339-341, (2010). DOI: 10.1016/j.nima.2010.02.241.
- [10] Guo, J. et al., “Enhancing Mesopore Volume and Thermal Insulation of Silica Aerogel via Ambient Pressure Drying-Assisted Foaming Method.”, *Materials*, 17(11), 2641, (2024). DOI: 10.3390/ma17112641.
- [11] Di Luigi, M. et al., “Scalable and robust silica aerogel materials from ambient pressure drying.”, *Materials Advances*, 3(6), 2726–2736, (2022). DOI: 10.1039/D1MA01086G.
- [12] Abebe, A. M. et al., “Hybrid silica aerogels from bridged silicon alkoxides: ultralow thermal conductivity for low-temperature applications.”, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 114, 1117–1126, (2025). DOI: 10.1007/s10971-025-06724-6.
- [13] Brinker, C. J.; Scherer, G. W., “Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing.”, Academic Press, (1990). DOI: 10.1016/C2009-0-22386-5.

- [14] Hench, L. L.; West, J. K., “The sol-gel process.”, *Chemical Reviews*, 90(1), 33–72, (1990). DOI: 10.1021/cr00099a003.
- [15] Borzova, M. et al., “Sustainable ambient pressure-dried silica aerogel from waste glass.”, *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 9, 100425, (2024). DOI: 10.1016/j.crgsc.2024.100425.
- [16] Rao, A. V. et al., “Superhydrophobic silica aerogels based on methyltrimethoxysilane precursor.”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 330(1-3), 187–195, (2003). DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2003.08.048.
- [17] Hüsing, N.; Schubert, U., “Aerogels—airy materials: Chemistry, structure, and properties.”, *Angewandte Chemie International Edition*, 37(1-2), 22–45, (1998). DOI: 10.1002/(SICI)1521-3773(19980202)37:1/2%3C22::AID-ANIE22%3E3.0.CO;2-I.
- [18] Kajihara, K., “Recent advances in sol-gel synthesis of monolithic silica and silica-based glasses.”, *Journal of Asian Ceramic Societies*, 1(2), 121–133, (2013). DOI: 10.1016/j.jascer.2013.04.002.
- [19] Stöber, W.; Fink, A.; Bohn, E., “Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range.”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 26(1), 62–69, (1968). DOI: 10.1016/0021-9797(68)90272-5.
- [20] Scherer, G. W., “Effect of drying on properties of silica gel.”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 215(2-3), 155–168, (1997). DOI: 10.1016/S0022-3093(97)00079-3.
- [21] Bergna, H. E., “Colloid Chemistry of Silica: An Overview.”, *The Colloid Chemistry of Silica (Advances in Chemistry)*, 234, Chapter 1, 1–47, American Chemical Society, Washington DC, (1994). DOI: 10.1021/ba-1994-0234.ch001.
- [22] He, F. et al., “Modified aging process for silica aerogel.”, *Journal of Materials Processing Technology*, 209(3), 1621–1626, (2009). DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2008.04.009.
- [23] Brinker, C. J. et al., “Fundamentals of sol-gel processing and aging phenomena.”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 100, 31–50, (1988).
- [24] Iswar, S. et al., “Effect of aging on silica aerogel properties.”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 241, 293–302, (2017). DOI: 10.1016/j.micromeso.2016.11.037.
- [25] Strøm, R. A. et al., “Strengthening and aging of wet silica gels for up-scaling of aerogel preparation.”, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 41(3), 291–298, (2007). DOI: 10.1007/s10971-006-1505-7.
- [26] Omranpour, H.; Doosthoseini, A., “Mechanical properties improvement of silica aerogel through aging: role of solvent type, time and temperature.”, *AIP Conference Proceedings*, 1593, 298–302, (2014). DOI: 10.1063/1.4873786.
- [27] Pisarek, A. M. et al., “VTMS-based aerogel structure preservation: the influence of sol-gel synthesis composition, aging process, and double-crosslinking.”, *New Journal of Chemistry*, 49(26), 11397–11411, (2025). DOI: 10.1039/D5NJ00656B.

- [28] Donze, J. et al., “Effect of ethanol aging at 100 °C on the structural stability of TEOS-derived aerogels.”, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 25, 223–229, (2002).
- [29] Sahin, I. et al., “Kinetics of Supercritical Drying of Gels.”, *Gels*, 4(1), 3, (2017). DOI: 10.3390/gels4010003.
- [30] Wu, H. et al., “Supercritical drying of silica aerogels: process optimization and structural evolution.”, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 61, 223–231, (2012).
- [31] Liu, X. et al., “High-temperature effects during supercritical alcohol drying of silica aerogels.”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 185, 151–158, (2014).
- [32] Yamamoto, H. et al., “Safety and process control in supercritical alcohol drying for silica aerogel fabrication.”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 521, 45–53, (2019).
- [33] García-González, C. A. et al., “Supercritical drying of aerogels using CO<sub>2</sub>: Effect of extraction time on the end material textural properties.”, *The Journal of Supercritical Fluids*, 66, 297–306, (2012). DOI: 10.1016/j.supflu.2012.02.026.
- [34] Lázár, I.; Fábíán, I., “A continuous extraction and pumpless supercritical CO<sub>2</sub> drying system for Laboratory-Scale Aerogel Production.”, *Gels*, 2(4), 26, (2016). DOI: 10.3390/gels2040026.
- [35] Lebedev, A. et al., “Investigation of aerogel production processes: solvent exchange under high pressure combined with supercritical drying in one apparatus.”, *Gels*, 7(1), 4, (2021). DOI: 10.3390/gels7010004.
- [36] Şahin, I. et al., “Investigation of the effect of gel properties on supercritical drying kinetics of ionotropic alginate gel particles.”, *The Journal of Supercritical Fluids*, 152, 104571, (2019). DOI: 10.1016/j.supflu.2019.104571.
- [37] Gurikov, P. et al., “110th Anniversary: Solvent Exchange in the Processing of Biopolymer Aerogels: Current Status and Open Questions.”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58(40), 18590–18600, (2019). DOI: 10.1021/acs.iecr.9b02967.
- [38] Stojanović, A. et al., “Ambient pressure drying of silica aerogels after hydrophobization with mono-, di- and tri-functional silanes and mixtures thereof.”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 284, 289–295, (2019). DOI: 10.1016/j.micromeso.2019.04.038.
- [39] Gonthier, J. et al., “Solvent Cavitation during Ambient Pressure Drying of Silica Aerogels.”, *Langmuir*, 40(25), 12925–12938, (2024). DOI: 10.1021/acs.langmuir.4c00497.
- [40] Zhu, L. et al., “Preparation of silica aerogels by ambient pressure drying without causing equipment corrosion.”, *Molecules*, 23(8), 1935, (2018). DOI: 10.3390/molecules23081935.
- [41] Yang, X. H. et al., “A facile preparation of ambient pressure-dried hydrophilic silica aerogels and their application in aqueous dye removal.”, *Frontiers in Materials*, 7, 152, (2020). DOI: 10.3389/fmats.2020.00152.

- [42] Śłosarczyk, A. et al., “Research Development in Silica Aerogel Incorporated Cementitious Composites-A Review.”, *Polymers*, 14(7), 1456, (2022). DOI: 10.3390/polym14071456.
- [43] Tabata, M. et al., “Ultralow-density double-layer silica aerogel fabrication for the intact capture of cosmic dust in low-Earth orbits.”, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 77(2), 325–334, (2016). DOI: 10.1007/s10971-015-3857-3.
- [44] Khan, N. R. et al., “Exploring the Versatility of Aerogels: Broad Applications in Biomedical Engineering, Astronautics, Energy Storage, Biosensing, and Current Progress.”, *Heliyon*, 10(1), e23102, (2024). DOI: 10.1016/j.heliyon.2023.e23102.
- [45] Ren, J. et al., “High specific surface area hybrid silica aerogel containing POSS.”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 310, 110456, (2021). DOI: 10.1016/j.micromeso.2020.110456.
- [46] Meti, P. et al., “Evolutionary Progress of Silica Aerogels and Their Classification Based on Composition: An Overview.”, *Nanomaterials*, 13(9), 1498, (2023). DOI: 10.3390/nano13091498.
- [47] Che, Y. et al., “Silica aerogel thin film on improving solar cell efficiency.”, *arXiv preprint*, arXiv:2502.06375, (2025).
- [48] Liu, M. et al., “New insights into the resistance of silica aerogel to temperature up to 1200 °C.”, *Materials Letters*, 372, 137050, (2024). DOI: 10.1016/j.matlet.2024.137050.
- [49] Xu, L. et al., “Enhanced Thermal Safety of Hydrophobic SiO<sub>2</sub> Aerogels Through Introduction of Layered Double Oxides.”, *Gels*, 10(12), 844, (2024). DOI: 10.3390/gels10120844.
- [50] Standeker, S. et al., “Silica aerogels modified with mercapto functional groups used for Cu(II) and Hg(II) removal from aqueous solutions.”, *Desalination*, 269(1-3), 223–230, (2011). DOI: 10.1016/j.desal.2010.10.064.
- [51] Mandrolko, V. et al., “Tailoring Heat Transfer at Silica-Water Interfaces via Hydroxyl and Methyl Surface Groups.”, *arXiv preprint*, arXiv:2505.01141, (2025).
- [52] Li, C. et al., “Silica aerogels: from materials research to industrial applications.”, *International materials reviews*, 68(7), 862–900, (2023). DOI: 10.1080/09506608.2023.2167547.
- [53] Zarinwall, A. et al., “Amorphization and modified release of ibuprofen by post-synthetic and solvent-free loading into tailored silica aerogels.”, *Drug Delivery*, 29(1), 2086–2099, (2022). DOI: 10.1080/10717544.2022.2092237.
- [54] Veres, P. et al., “Mechanism of drug release from silica–gelatin aerogel—Relationship between matrix structure and release kinetics.”, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 152, 229–237, (2017). DOI: 10.1016/j.colsurfb.2017.01.019.

- [55] Šoltys, M. et al., “Effect of solvent selection on drug loading and amorphisation in mesoporous silica particles.”, *International Journal of Pharmaceutics*, 555, 19–27, (2019). DOI: 10.1016/j.ijpharm.2018.10.075.
- [56] Mohamed, S. S. Y. et al., “New insights in large-pores mesoporous silica microspheres for hemostatic application.”, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 36(1), 18, (2025). DOI: 10.1007/s10856-025-06864-9.
- [57] Yang, X. et al., “3D Printed Hybrid Aerogel Gauzes Enable Highly Efficient Hemostasis.”, *Advanced Healthcare Materials*, 12(1), 2201591, (2023). DOI: 10.1002/adhm.202201591.
- [58] Jia, X. et al., “Hydrophobic aerogel-modified hemostatic gauze with thermal management performance.”, *Bioactive Materials*, 26, 142–158, (2023). DOI: 10.1016/j.bioactmat.2023.02.017.
- [59] Huang, J. et al., “SiO<sub>2</sub>-based inorganic nanofiber aerogel with rapid hemostasis and liver wound healing functions.”, *Acta Biomaterialia*, 194, 483–497, (2025). DOI: 10.1016/j.actbio.2025.01.027.
- [60] Yousefi Amiri, T. et al., “A Review on the silica aerogels-supported catalysts.”, *International Journal of Chemical Engineering*, 19(108), 49-69, (2020).
- [61] Choi, J. et al., “Co-promoted Pt catalysts supported on silica aerogel for preferential oxidation of CO.”, *Catalysis Communications*, 9(5), 880–885, (2008). DOI: 10.1016/j.catcom.2007.09.036.
- [62] Al Soubaihi, R. M. et al., “Investigation of palladium catalysts in mesoporous silica support for CO oxidation and CO<sub>2</sub> adsorption.”, *Heliyon*, 9(7), e18354, (2023). DOI: 10.1016/j.heliyon.2023.e18354.
- [63] Ganonyan, N. et al., “Entrapment of enzymes in silica aerogels.”, *Materials Today*, 33, 24–35, (2020). DOI: 10.1016/j.mattod.2019.09.021.
- [64] David, A. E. et al., “Enzyme stabilization and immobilization by sol-gel entrapment.”, *Methods in Molecular Biology*, 679, 49–66, (2011). DOI: 10.1007/978-1-60761-895-9\_6.
- [65] Deng, X. et al., “Hierarchical porous silica aerogel monoliths for high-flow rate continuous-flow enzyme catalysis.”, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 13(16), 5852–5863, (2025). DOI: 10.1021/acssuschemeng.4c09158.
- [66] Rashid, R. et al., “Silica Aerogel: Synthesis, Characterization, Applications and Recent Advancements.”, *Particle & Particle Systems Characterization*, 40(6), 2200186, (2023). DOI: 10.1002/ppsc.202200186.
- [67] Gurav, J. L. et al., “Silica Aerogel: Synthesis and Applications”, *Journal of Nanomaterials*, 2010, 409310, (2010). DOI: 10.1155/2010/409310.
- [68] Thie, C. et al., “Study of Energy Saving Using Silica Aerogel Insulation in a Residential Building.”, *Gels*, 9(2), 86, (2023). DOI: 10.3390/gels9020086.

- [69] Baetens, R. et al., “Aerogel insulation for building applications: A state-of-the-art review.”, *Energy and Buildings*, 43(4), 761–769, (2011). DOI: 10.1016/j.enbuild.2010.12.012.
- [70] Maleki, H. et al., “An overview on silica aerogels synthesis and different mechanical reinforcing strategies.”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 385, 55–74, (2014). DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2013.10.017.
- [71] Reim, M. et al., “Silica aerogel granulate material for thermal insulation and daylighting.”, *Solar Energy*, 79(2), 131–139, (2005). DOI: 10.1016/j.solener.2004.08.032.
- [72] Zhou, W. et al., “Preparation and properties of  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /silica aerogel composite phase change material for building energy conservation.”, *Journal of Molecular Liquids*, 382, 121986, (2023). DOI: 10.1016/j.molliq.2023.121986.
- [73] Nawaz, K. et al., “Effect of catalyst used in the sol–gel process on the microstructure and adsorption/desorption performance of silica aerogels.”, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 74, 25–34, (2014). DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2014.03.003.
- [74] Zhang, J. et al., “Sulphydryl-modified chitosan aerogel for the adsorption of heavy metal ions and organic dyes.”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 59(32), 14531–14536, (2020). DOI: 10.1021/acs.iecr.0c02317.
- [75] Vareda, J. P. et al., “A New Schiff Base Organically Modified Silica Aerogel-Like Material for Metal Ion Adsorption with Ni Selectivity.”, *Adsorption Science and Technology*, 2022, 8237403, (2022). DOI: 10.1155/2022/8237403.
- [76] Szejtli, J., “Introduction and General Overview of Cyclodextrin Chemistry.”, *Chemical Reviews*, 98(5), 1743–1754, (1998). DOI: 10.1021/cr970022c.
- [77] Del Valle, E. M. M., “Cyclodextrins and Their Uses: A Review.”, *Process Biochemistry*, 39(9), 1033–1046, (2004). DOI: 10.1016/S0032-9592(03)00258-9.
- [78] Loftsson, T.; Duchêne, D., “Cyclodextrins and Their Pharmaceutical Applications.”, *International Journal of Pharmaceutics*, 329(1–2), 1–11, (2007). DOI: 10.1016/j.ijpharm.2006.10.044.
- [79] Crini, G., “Review: A history of cyclodextrins.”, *Chemical Reviews*, 114(21), 10940–10975, (2014). DOI: 10.1021/cr500081p.
- [80] Loftsson, T. et al., “Cyclodextrins in drug delivery.”, *Expert Opinion on Drug Delivery*, 2(2), 335–351, (2005). DOI: 10.1517/17425247.2.1.335.
- [81] Harada, A. et al., “Cyclodextrin-based supramolecular polymers.”, *Chemical Society Reviews*, 38(4), 875–882, (2009). DOI: 10.1039/B705458K.
- [82] He, Y. et al., “Cyclodextrin-Based Aggregates and Characterization by Microscopy.”, *Micron*, 39(5), 495–516, (2008). DOI: 10.1016/j.micron.2007.06.017.

- [83] Li, J.; Loh, X. J., “Cyclodextrin-based supramolecular architectures: syntheses, structures, and applications for drug and gene delivery.”, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 60(9), 1000–1017, (2008). DOI: 10.1016/j.addr.2008.02.011.
- [84] Biwer, A. et al., “Enzymatic production of cyclodextrins.”, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 59(6), 609–617, (2002). DOI: 10.1007/s00253-002-1057-x.
- [85] Leemhuis, H. et al., “Engineering of cyclodextrin glucanotransferases and the impact for biotechnological applications.”, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 85(4), 823–835, (2010). DOI: 10.1007/s00253-009-2221-3.
- [86] Saini, K. et al., “Microbial Cyclodextrin Glycosyltransferases: Sources, Production, and Application in Cyclodextrin Synthesis.”, *Catalysis Research*, 2(3), (2022). DOI: 10.21926/cr.2203029.
- [87] Uitdehaag, J. C. M. et al., “X-ray structures along the reaction pathway of cyclodextrin glycosyltransferase elucidate catalysis in the  $\alpha$ -amylase family.”, *Nature Structural Biology*, 6(5), 432–436, (1999). DOI: 10.1038/8235.
- [88] Wakao, M. et al., “Chemical Synthesis of Cyclodextrins by Using Intramolecular Glycosylation.”, *Journal of Organic Chemistry*, 67(23), 8182–8190, (2002). DOI: 10.1021/jo025887r.
- [89] Larsen, D.; Beeren, S. R., “Building up cyclodextrins from scratch –templated enzymatic synthesis of cyclodextrins directly from maltose.”, *Chemical Communications*, 57(20), 2503–2506, (2021). DOI: 10.1039/D1CC00137J.
- [90] Jansook, P. et al., “Cyclodextrins: structure, physicochemical properties and pharmaceutical applications.” *International Journal of Pharmaceutics*, 535(1–2), 272–284, (2018). DOI: 10.1016/j.ijpharm.2017.11.018.
- [91] Stella, V. J.; He, Q., “Cyclodextrins.”, *Toxicologic Pathology*, 36(1), 30–42, (2008). DOI: 10.1177/0192623307310945.
- [92] Loftsson, T.; Stefánsson, E., “Cyclodextrins in eye drop formulations: enhanced topical delivery of corticosteroids to the eye.”, *Acta Ophthalmologica Scandinavica*, 80(2), 144–150, (2002). DOI: 10.1034/j.1600-0420.2002.800205.x.
- [93] Almeida, B. et al., “The Role of Cyclodextrins in COVID-19 Therapy — A Literature Review.”, *International Journal of Molecular Sciences*, 24(3), 2974, (2023). DOI: 10.3390/ijms24032974.
- [94] Varan, G., “Cyclodextrin in Vaccines: Enhancing Efficacy and Stability.”, *Future Pharmacology*, 3(3), 597–611, (2023). DOI: 10.3390/futurepharmacol3030038.
- [95] Banchemo, M., “Supercritical Carbon Dioxide as a Green Alternative to Achieve Drug Complexation with Cyclodextrins” *Pharmaceutics*, 14(6), 562, (2021). DOI: 10.3390/ph14060562.

- [96] Sherje, A. P. et al., “Cyclodextrin-based Nanosponges: A Critical Review.”, *Carbohydrate Polymers*, 173, 37–49, (2017). DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.05.086.
- [97] Irvani, S.; Varma, R. S., “Nanosponges for Drug Delivery and Cancer Therapy: Recent Advances.”, *Nanomaterials*, 12(14), 2440, (2022). DOI: 10.3390/nano12142440.
- [98] Thongsom, S. et al., “Cyclodextrin-based nanosponge co-delivery of doxorubicin and EMD: synergistic anticancer activity with improved selectivity toward cancer cells.”, *RSC Pharmaceutics*, (2025). DOI: 10.1039/d5pm00183h.
- [99] Sakhuja, N. et al., “Nanosponges in Detoxification: Strategy for Toxin Removal and Drug Overdose Management.”, *Recent Advances in Drug Delivery and Formulation*, (2025). DOI: 10.2174/0126673878375572250629214237.
- [100] Gallo, M. et al., “Silica–Cyclodextrin Hybrid Materials: Two Possible Synthesis Processes.”, *International Journal of Molecular Sciences*, 25(2), 1108, (2024). DOI: 10.3390/ijms25021108.
- [101] Morin-Crini, N. et al., “Silica Materials Containing Cyclodextrin for Pollutant Removal.”, *Cyclodextrin Applications in Medicine, Food, Environment and Liquid Crystals*, 149–182, (2018). DOI: 10.1007/978-3-319-76162-6\_6.
- [102] Mathias, T. et al., “Towards improved adsorption of phenolic compounds by surface chemistry tailoring of silica aerogels.”, *Journal of Sol Gel Science and Technology*, 84(3), 409–421, (2017). DOI: 10.1007/s10971-017-4373-4.
- [103] Baigorria, E. et al., “Cyclodextrin–silica hybrid materials: synthesis, characterization, and application in pesticide aqueous removal.”, *Frontiers in Chemistry*, 12, 1450089, (2024). DOI: 10.3389/fchem.2024.1450089.
- [104] Jiang, L. et al., “One-pot synthesis and characterization of polyrotaxane–silica hybrid aerogel.”, *ACS Macro Letters*, 6(3), 281–286, (2017). DOI: 10.1021/acsmacrolett.7b00014.
- [105] Rao, A. V., Bhagat, S. D., “Synthesis and physical properties of TEOS-based silica aerogels prepared by two step (acid–base) sol–gel process”, *Solid State Sciences*, 6(9), 945–952, (2004). DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2004.04.010.
- [106] Mangano F., “Alumina-silica aerogels functionalised with amino groups for CO<sub>2</sub> capture”, *Tesi di Laurea Magistrale, Politecnico di Torino*, (2023).
- [107] Ebnesajjad, S., “Surface and Material Characterization Techniques.”, *Handbook of adhesives and surface preparation* (pp. 31-48). William Andrew Publishing, (2011). DOI: 10.1016/B978-1-4377-4461-3.10004-5.
- [108] Thommes, M. et al., “Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report).”, *Pure and Applied Chemistry*, 87(9–10), 1051–1069, (2015). DOI: 10.1515/pac-2014-1117.
- [109] Brunauer, S. et al., “Adsorption of gases in multimolecular layers.”, *Journal of the American Chemical Society*, 60(2), 309–319, (1938). DOI: 10.1021/ja01269a023.

- [110] Lastoskie, C. et al., “Pore size distribution analysis of microporous carbons: a density functional theory approach.”, *The Journal of Physical Chemistry*, 97(18), 4786–4796, (1993). DOI: 10.1021/j100120a035.
- [111] Stuart, B., *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Chichester, 2004.
- [112] Socrates, G., *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, 3rd Edition, John Wiley & Sons, Chichester, 2001.
- [113] Edinburgh Instruments, “What is FTIR Spectroscopy?”, disponibile su: <https://www.edinst.com/blog/what-is-ftir-spectroscopy/>
- [114] Goldstein, J. I. et al., *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, 3rd Edition, Springer, New York, 2003.
- [115] Reimer, L., *Scanning Electron Microscopy-Physics of Image Formation and Microanalysis*, 2nd Edition, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1998.
- [116] Chou, K., Lee, B. I., “Solvent Effect on Ageing of Silica Gels.”, *Journal of Materials Science*, 29(13), 3565-3571, (1994). DOI: 10.1007/BF00352064.
- [117] Ismail, A. et al., “The Effect of Alcohol Solvents on Morphology of Silica Particles Synthesized from Silica Sand and Their Application as Hydrophobic Surfaces”, *International Journal of Engineering Research and Technology*, 12(12), 2341-2345, (2019).
- [118] Sadasivan, S. et al, “Alcoholic Solvent Effect on Silica Synthesis—NMR and DLS Investigation”, *Journal of Sol Gel Science and Technology*, 12(1), 5-14, (1998). DOI: 10.1023/A:1008659708390.



# Ringraziamenti

Desidero esprimere la mia più sincera gratitudine alla Dott.ssa Marta Gallo, per la sua disponibilità, anche fuori orario di lavoro, la competenza e il costante supporto fornito durante lo svolgimento di questo lavoro di tesi.

Un sentito ringraziamento va inoltre al Prof. Mauro Banchemo e al Prof. Luigi Manna, per la loro disponibilità, la rapidità nelle risposte, l'aiuto durante gli esperimenti e i preziosi consigli che hanno contribuito in modo determinante alla realizzazione di questo lavoro.

Un ringraziamento speciale va a mia mamma, che ha sempre creduto in me e mi ha sostenuto con forza e affetto in ogni momento, e a mio papà, per la sua costante presenza e il suo appoggio nei momenti di necessità.

Desidero infine ringraziare i miei nonni, per l'affetto e l'incoraggiamento che non mi hanno mai fatto mancare, i miei compagni di studio, con cui ho condiviso impegno, fatica e soddisfazioni durante questi anni universitari, e i miei amici, per la vicinanza, il sostegno e la leggerezza che hanno reso questo percorso più sereno e indimenticabile.