

# 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

## **Sintesi di aerogel ibridi di silice e ciclodestrina**



**Relatore**

Prof. Luigi Manna

**Corelatori:**

Prof. Mauro Banchemo

D.ssa Marta Gallo

**Candidato**

Francesca Turco 279769

Novembre 2023



# Indice

<b>Introduzione.....</b>	<b>I</b>
<b>1. Gli Aerogel di Silice.....</b>	<b>1</b>
1.1 Che cos'è un aerogel?.....	1
1.2 Sintesi sol-gel degli aerogel di silice.....	2
1.2.1 Preparazione del gel.....	2
1.2.2 Invecchiamento.....	5
1.2.3 Essiccamento.....	8
1.2.4 Che cos'è un fluido supercritico?.....	9
1.2.5 Essiccamento supercritico ad alta temperatura (HTSCD).....	10
1.2.6 Essiccamento supercritico a bassa temperatura (LTSCD).....	11
1.2.7 Essiccamento a pressione ambiente (APD).....	12
1.3 Applicazioni degli aerogel di silice.....	13
<b>2. Le Ciclodestrine.....</b>	<b>17</b>
2.1 Proprietà delle ciclodestrine.....	17
2.2 Sintesi delle ciclodestrine.....	18
2.3 Applicazioni delle ciclodestrine.....	19
2.4 Aerogel ibridi a base di silice e ciclodestrina.....	21
2.5 Obiettivo tesi.....	22
<b>3. Materiali e metodi.....</b>	<b>23</b>
3.1 Reagenti e materiali.....	23
3.2 Sintesi.....	23
3.2.1 Metodo di essiccamento con scCO <sub>2</sub> .....	24
3.3 Tecniche di caratterizzazione.....	25
3.3.1 Analisi termogravimetrica.....	25
3.3.2 Analisi di adsorbimento e desorbimento di azoto.....	25
3.3.3 Analisi spettroscopica a raggi infrarossi.....	27
3.3.4 Diffrazione a raggi-X.....	28
3.3.5 Spettroscopia UV-Vis.....	29
3.4 Test di adsorbimento con blu di metilene.....	29
<b>4. Sintesi.....</b>	<b>31</b>
4.1 Primo metodo di sintesi.....	31
4.1.1 Sintesi aerogel silice-β-metil-ciclodestrina SCD_45_1 (1° sintesi ibrido silice-CD con 45% wt. di bMCD).....	31
4.1.2 Sintesi aerogel silice-β-metil-ciclodestrina SCD_45_2 (2° sintesi ibrido silice-CD con 45% wt. di bMCD).....	32
4.1.3 Sintesi aerogel silice-β-metil-ciclodestrina SCD_22 e SCD_15 (ibridi silice-CD con 22% e 15% wt. di bMCD).....	33
4.2 Secondo metodo di sintesi.....	34
4.2.1 Sintesi aerogel silice-β-metil-ciclodestrina ASCD_15_40 (ibrido silice-CD con 15% wt. di bMCD essiccato a 40°C).....	35
4.2.2 Sintesi aerogel silice-β-metil-ciclodestrina ASCD_15_100 (ibrido silice-CD con 15% wt. di bMCD essiccato a 100°C).....	36
4.2.3 Sintesi aerogel silice-β-metil-ciclodestrina ASCD_10_40 (ibrido silice-CD con 10% wt. di bMCD essiccato a 40°C).....	37

<b>5. Risultati .....</b>	<b>39</b>
5.1 Risultati delle prove effettuate sui campioni massivi.....	39
5.1.1 Spettroscopia FT-IR .....	39
5.1.2 Analisi termogravimetrica (ATG).....	40
5.1.3 Diffrazione a raggi X (XRD).....	41
5.1.4 Analisi di adsorbimento/desorbimento di azoto.....	42
5.2 Risultati delle prove effettuate sui campioni in polvere.....	44
5.2.1 Analisi di adsorbimento/desorbimento di azoto.....	44
5.3 Effetto del tempo sui campioni in polvere .....	46
5.5 Analisi di adsorbimento di blu di metilene sui campioni massivi.....	48
5.6 Analisi di adsorbimento di blu di metilene sui campioni in polvere.....	50
5.7 Confronto risultati prove di adsorbimento di blu di metilene effettuate con massivi e polveri.....	53
5.8 Possibili contaminanti da testare con gli ibridi silice-ciclodestrina .....	54
<b>6. Conclusioni e possibili futuri sviluppi .....</b>	<b>57</b>
<b>Bibliografia e sitografia .....</b>	<b>59</b>

## Lista delle Figure

<b>Figura 1.1:</b> Fasi della sintesi sol-gel .....	2
<b>Figura 1.2:</b> Schema delle reazioni di idrolisi e condensazione del TEOS .....	3
<b>Figura 1.3:</b> Rappresentazione della struttura del gel.....	4
<b>Figura 1.4:</b> Influenza del catalizzatore sulla struttura porosa del gel .....	5
<b>Figura 1.5:</b> Andamento della velocità del primo meccanismo (a) (crescita dei colli) e del secondo meccanismo (b) (maturazione di Ostwald) in funzione del periodo di invecchiamento .....	6
<b>Figura 1.6:</b> Effetto della fase di invecchiamento tra a) due particelle secondarie e b) sulla struttura in generale.....	6
<b>Figura 1.7:</b> Influenza della concentrazione del precursore nella soluzione di invecchiamento (a sinistra) e del tempo utilizzando una soluzione di invecchiamento con il 40% di TEOS (a destra).....	7
<b>Figura 1.8:</b> Influenza della concentrazione del precursore su diametro medio dei pori (a sinistra) e su volume poroso e superficie specifica (a destra).....	7
<b>Figura 1.9:</b> Influenza del tempo su diametro medio dei pori a sinistra e su superficie specifica e volume poroso a destra.....	8
<b>Figura 1.10:</b> Rappresentazione della regione supercritica .....	9
<b>Figura 1.11:</b> Rappresentazione delle fasi del HTSCD.....	10
<b>Figura 1.12:</b> Rappresentazione delle fasi del LTSCD .....	11
<b>Figura 1.13:</b> Effetto springback .....	12
<b>Figura 2.1:</b> Rappresentazione grafica delle ciclodestrine $\alpha$ , $\beta$ e $\gamma$ .....	17
<b>Figura 2.2:</b> Schema dei passaggi richiesti per il processo in presenza di solvente (a sinistra) e quelli per il processo in assenza del solvente (a destra).....	18
<b>Figura 2.3:</b> Schema di reazione nanopugne.....	20
<b>Figura 2.4:</b> Confronto quantità ioni metallici adsorbite da nanopugne.....	20
<b>Figura 2.5:</b> Struttura cellulosa.....	21
<b>Figura 3.1:</b> Schema apparato usato per l'asciugatura in $scCO_2$ .....	24
<b>Figura 3.2:</b> Isoterme di adsorbimento .....	26
<b>Figura 3.3:</b> Isoterme di adsorbimento di tipo IV.....	27
<b>Figura 3.4:</b> Schema della geometria Bragg-Brentano.....	28
<b>Figura 4.1:</b> A sinistra la fase di miscelazione della soluzione bMCD e $H_2O$ , al centro la fase di gelificazione a bagnomaria a $40^\circ C$ e a destra i campioni durante il primo scambio di solvente.....	32
<b>Figura 4.2:</b> A sinistra i campioni SCD_45_2 dopo gelificazione, a destra i campioni dopo asciugatura in $scCO_2$ .....	33
<b>Figura 4.3:</b> Schema disposizione dei campioni all'interno dell'autoclave .....	34
<b>Figura 4.4:</b> A sinistra la fase di gelificazione, al centro i campioni estratti dai cilindri prima dell'essiccamento in $scCO_2$ , a destra i campioni dopo la fase di essiccamento.....	36
<b>Figura 4.5:</b> Campione ASCD_15_100 dopo la fase di essiccamento .....	37
<b>Figura 4.6:</b> A sinistra la fase di invecchiamento, al centro e a destra un campione ASCD_10_40 dopo la fase di essiccamento .....	37
<b>Figura 5.1:</b> Spettro FT-IR campioni ASCD_15_40, ASCD_15_100 e ASCD_10_40 in vuoto .....	40
<b>Figura 5.2:</b> Perdite in massa dei campioni mediante misure ATG .....	40
<b>Figura 5.3:</b> Spettri XRD ad alti angoli dei campioni ASCD_15_40, ASCD_15_100 e ASCD_10_40 .....	41
<b>Figura 5.4:</b> Spettri XRD a bassi angoli dei campioni ASCD_15_40, ASCD_15_100 e ASCD_10_40 .....	42

<b>Figura 5.5:</b> Isotherme di adsorbimento/desorbimento di azoto dei campioni ASCD_15_40, ASCD_15_100 e ASCD_10_40.....	43
<b>Figura 5.6:</b> Distribuzione pori in desorbimento BJH dei campioni ASCD_15_40, ASCD_15_100, ASCD_10_40.....	44
<b>Figura 5.7:</b> Isotherme di adsorbimento/desorbimento di azoto per i campioni ASCD_15_40, ASCD_15_100 e ASCD_10_40 in polvere.....	45
<b>Figura 5.8:</b> Distribuzione dei pori in desorbimento BJH dei campioni ASCD_15_40, ASCD_15_100 e ASCD_10_40 in polvere.....	45
<b>Figura 5.9:</b> Isotherme di adsorbimento/desorbimento di azoto dei campioni X_15 e X_10 ....	47
<b>Figura 5.10:</b> Distribuzione dei pori in desorbimento dei campioni X_15 e X_10 tramite metodo BJH.....	47
<b>Figura 5.11:</b> Assorbanze soluzioni trattate mediante i campioni massivi ASCD_15_40, ASCD_15_100, ASCD_10_40 dopo 30 minuti di immersione.....	48
<b>Figura 5.12:</b> Assorbanze soluzioni trattate mediante i campioni massivi ASCD_15_40, ASCD_15_100, ASCD_10_40 dopo 30 minuti di immersione.....	49
<b>Figura 5.13:</b> Assorbanze soluzioni trattate mediante i campioni massivi ASCD_15_40, ASCD_15_100, ASCD_10_40 dopo 30 minuti di immersione.....	49
<b>Figura 5.14:</b> Picchi di adsorbimento a 666 nm dei campioni massivi .....	50
<b>Figura 5.15:</b> Spettri di assorbanza delle soluzioni dopo 30 minuti di immersione dei campioni in polvere.....	51
<b>Figura 5.16:</b> Spettri di assorbanza delle soluzioni dopo 3 ore di immersione dei campioni in polvere.....	52
<b>Figura 5.17:</b> Spettri di assorbanza delle soluzioni dopo 24 ore di immersione dei campioni in polvere.....	52
<b>Figura 5.18:</b> Picchi di adsorbimento a 666 nm delle varie soluzioni trattate con i diversi tipi di campione .....	53
<b>Figura 5.19:</b> Picchi di adsorbimento a 666 nm dei campioni in polvere (a sinistra) e dei massivi (a destra).....	54

## Lista delle Tabelle

<b>Tabella 1.1:</b> Principali caratteristiche degli aerogel di silice .....	1
<b>Tabella 2.1:</b> Caratteristiche ciclodestrine.....	18
<b>Tabella 5.1:</b> Contenuto teorico di bMCD e temperatura di essiccamento dei tre campioni ottenuti.....	39
<b>Tabella 5.2:</b> Contenuto % di bMCD nei tre campioni .....	41
<b>Tabella 5.3:</b> Volumi porosi e superfici specifiche dei campioni ASCD_15_40, ASCD_15_100, ASCD_10_40.....	44
<b>Tabella 5.4:</b> Superfici specifiche e volumi porosi dei campioni ASCD_15_40, ASCD_15_100 e ASCD_10_40 in polvere e sotto forma di massivi .....	46
<b>Tabella 5.5:</b> Volumi porosi e superfici specifiche delle polveri invecchiate .....	46
<b>Tabella 5.6:</b> Volumi porosi e superfici specifiche dei campioni X_15, X_10.....	47
<b>Tabella 5.7:</b> Efficienze di rimozione di BM dei campioni massivi.....	50
<b>Tabella 5.8:</b> Efficienze di rimozione dei campioni in polvere nei tre periodi di tempo .....	53

## Lista degli acronimi

**APD** essiccamento a pressione ambiente

**ATG** analisi termogravimetrica

**BM** blu di metilene

**bMCD**  $\beta$ -metil-ciclodestrina

**CD** ciclodestrina

**EtOH** etanolo

**FT-IR** spettroscopia a trasformata di Fourier infrarossa

**HMDZ** esametildisilazano

**HTSCD** High Temperature Supercritical Drying (essiccamento supercritico ad alta temperatura)

**LTSCD** Low Temperature Supercritical Drying (essiccamento supercritico a bassa temperatura)

**MTES** metiltrietossisilano

**MTMS** metiltrimetossisilano

**TEOS** tetraetossilano

**TMCS** trimetilclorosilano

**TMOS** tetrametossilano

**PEDS** polietossidisilossano

**PEG** glicole polietilenico

**scCO<sub>2</sub>** anidride carbonica supercritica

**XRD** diffrazione a raggi x

**SCD** campione denso di silice e ciclodestrina

**SCD\_45\_1** 1<sup>a</sup> sintesi del composito a base di silice e ciclodestrina con 45% in peso di  $\beta$ -metil-ciclodestrina

**SCD\_45\_2** 2<sup>a</sup> sintesi del composito a base di silice e ciclodestrina con 45% in peso di  $\beta$ -metil-ciclodestrina

**SCD\_22** sintesi composito a base di silice e ciclodestrina con 22% in peso di  $\beta$ -metil-ciclodestrina

**SCD\_15** sintesi composito a base di silice e ciclodestrina con 15% in peso di  $\beta$ -metil-ciclodestrina

**ASCD\_15\_40** aerogel ibrido silice-ciclodestrina con 15% in peso di  $\beta$ -metil-ciclodestrina ed essiccato con anidride carbonica supercritica a 40°C

**ASCD\_15\_100** aerogel ibrido a base di silice e ciclodestrina con 15% in peso di  $\beta$ -metil-ciclodestrina ed essiccato con anidride carbonica supercritica a 100°C

**ASCD\_10\_40** aerogel ibrido a base di silice e ciclodestrina con 10% in peso di  $\beta$ -metil-ciclodestrina ed essiccato con anidride carbonica supercritica a 40°C





# Introduzione

Gli aerogel a base di silice vengono utilizzati ormai da diversi anni per molteplici applicazioni in vari settori, come quello biomedicale-farmaceutico o quello chimico-industriale. Infatti, grazie alla loro struttura mesoporosa essi possono essere utilizzati in campo chimico, ad esempio, come supporti o come catalizzatori per le reazioni chimiche, per adsorbire sostanze organiche inquinanti (VOCs) o come sensori per specie gassose. Tuttavia, la struttura porosa che caratterizza questi materiali li rende anche molto fragili: per questo motivo spesso si generano degli ibridi aggiungendo, cioè, durante la fase di sintesi dei composti organici, polimerici o carboniosi al fine di migliorare la loro resistenza e conferire anche ulteriori caratteristiche desiderate.

Altri composti noti per il loro potere adsorbente sono le ciclodestrine: esse sono, infatti, caratterizzate da una struttura tronco-conica la cui cavità lipofila permette di formare dei complessi di inclusione con molecole affini. Per questo motivo anche questi oligosaccaridi vengono usati in vari settori: oltre quello farmaceutico (per incapsulare farmaci e rilasciarli in maniera controllata), esse vengono usate anche in quello chimico (come fase fissa per la cromatografia o come catalizzatori) e in quello ambientale (per la rimozione di solventi organici e di metalli).

In alcuni casi, gli aerogel ibridi mostrano delle proprietà migliori rispetto ai reagenti di partenza. Per questo motivo, viste le proprietà affini di adsorbimento e rilascio della silice e della ciclodestrina, potrebbe essere interessante sintetizzare un ibrido silice-ciclodestrina, in quanto esso potrebbe avere una capacità di adsorbimento più elevata rispetto ai singoli componenti. Tuttavia, in letteratura sono presenti solo due lavori riguardanti la sintesi di questi ibridi; in uno di questi la ciclodestrina è stata ancorata a posteriori su un aerogel di silice, mentre nell'altro la ciclodestrina, sotto forma di polirotaxano, è stata introdotta durante la sintesi dell'aerogel. Al momento, quindi, non sono riportati in letteratura processi di sintesi di aerogel silice-ciclodestrina ottenuti tramite sol-gel one-pot. Per questo motivo, lo scopo di questo lavoro di tesi è stato quello di sintetizzare degli aerogel ibridi silice-ciclodestrina mediante un processo semplice e rapido, durante il quale la ciclodestrina (tal quale, non in forma di polirotaxano) viene introdotta direttamente nel bagno di sintesi dell'aerogel, tramite tecnica sol-gel one-pot. L'obiettivo finale è quello di verificare se la combinazione di questi due composti sia in grado di conferire a tali materiali ibridi una capacità di adsorbimento più elevata rispetto a quelle dei singoli componenti affinché essi possano essere usati, ad esempio, per il sequestro di inquinanti.

Nel primo capitolo del presente documento, oltre ad una breve descrizione sulle proprietà e classificazione degli aerogel, viene riportata una ricerca bibliografica riguardo le caratteristiche della tecnica di sintesi sol-gel. In seguito, vengono descritte le possibili opzioni per l'essiccamento (supercritico o a pressione ambiente) necessario a ottenere i prodotti desiderati oltre ai possibili settori in cui essi possono essere utilizzati.

Nel secondo capitolo si descrivono invece le proprietà, la sintesi e le possibili applicazioni delle ciclodestrine e, infine, anche una breve descrizione delle proprietà degli aerogel ibridi di silice- ciclodestrina e di altri composti simili presenti in letteratura e l'obiettivo della tesi esposto sopra.

Nel terzo capitolo si riportano i materiali utilizzati per le sintesi degli ibridi, la descrizione del metodo di essiccamento supercritico scelto e quella delle tecniche di caratterizzazione usate per analizzare i campioni ottenuti.

Nel quarto capitolo vengono illustrate dettagliatamente le prove di sintesi effettuate (le prime effettuate in ambiente acido e le ultime in ambiente acido-basico) per ottenere gli ibridi di silice e ciclodestrina, evidenziando per ciascuna prova quali condizioni siano state variate rispetto alle precedenti.

Nel quinto capitolo si riportano i risultati relativi alle prove di caratterizzazione degli aerogel ibridi ottenuti e nel sesto le conclusioni e le possibili future applicazioni di questi tipi di ibridi.



# 1. Gli Aerogel di Silice

## 1.1 Che cos'è un aerogel?

Gli aerogel sono dei materiali caratterizzati da porosità molto elevata (alcuni sono composti per più del 99% di aria) e densità molto bassa (nei casi più estremi si ottengono densità di pochi  $\text{kg/m}^3$ ). [1] Negli ultimi anni essi hanno attirato l'interesse scientifico e industriale grazie alle loro caratteristiche, che rendono tali materiali idonei per applicazioni in diversi ambiti.[1] Una prima classificazione degli aerogel può essere effettuata in base a 3 principali parametri:

- *Aspetto*: gli aerogel, infatti, possono essere disponibili sottoforma di monoliti, polveri o sottili strati (film); [1]
- *Composizione*: essi possono essere costituiti da una sola sostanza, organica o inorganica, oppure possono formare degli ibridi, cioè essi possono essere composti da più sostanze diverse al fine di ottenere un prodotto dalle proprietà desiderate; [1]
- *Microstruttura*: in base alla struttura porosa e quindi ai diametri dei pori che caratterizzano tali materiali, essi possono essere ulteriormente distinti in microporosi (se il diametro è inferiore a 2 nm), mesoporosi (se il diametro è compreso tra 2 e 50 nm) o macroporosi (se il diametro è superiore a 50 nm). [1]

In particolare, gli aerogel costituiti da silice sono tra quelli più interessanti sia dal punto di vista applicativo sia da quello produttivo in quanto la silice ha un basso costo ed è facilmente reperibile.[2] Analizzando le principali proprietà di questi tipi di aerogel inorganici, riportate in tabella 1.1, si evince che tali materiali siano molto leggeri, presentino un'elevata area superficiale, una struttura mesoporosa (diametro medio pori pari a 20 nm) e una bassa costante dielettrica, motivo per cui spesso essi vengono utilizzati come mezzi isolanti (altre possibili applicazioni verranno descritte successivamente). [3]

**Tabella 1.1** principali caratteristiche degli aerogel di silice [3]

<b>Densità apparente</b>	0.003–0.35 $\text{g/cm}^3$
<b>Area superficiale</b>	600–1000 $\text{m}^2/\text{g}$
<b>porosità</b>	85-99 %
<b>Diametro medio pori</b>	20 nm
<b>Indice di rifrazione</b>	1.0-1.08
<b>Coefficiente di espansione termica</b>	$2.0 - 4.0 \times 10^{-6}$
<b>Costante dielettrica per un aerogel di densità di 0.1 <math>\text{g/cm}^3</math></b>	~1.1
<b>Velocità del suono per un aerogel di densità di 0.07 <math>\text{g/cm}^3</math></b>	100 m/s

## 1.2 Sintesi sol-gel degli aerogel di silice

I primi aerogel di silice furono prodotti da Kistler (1930) a partire da silicato di sodio e acqua; i campioni ottenuti furono essiccati ad alta temperatura e subirono un ritiro volumico minimo. [4] Tuttavia, la tecnica di sintesi utilizzata, denominata in seguito come “sol-gel”, prevede diversi step di lavaggio (per eliminare i sali formati nel gel) e di scambi di solvente (per ottenere l’alcogel necessario) prima della fase di essiccamento, dalla durata di giorni o anche di settimane. [4] Soltanto diversi anni dopo la sintesi di tali materiali iniziò ad essere ottimizzata. [3] In particolare, grazie agli esperimenti di Teichner e Pajonk (1985) volti alla produzione di aerogel a partire da un alcossilano (in modo da eliminare la formazione dei sali) e un alcol (metanolo o etanolo), fu possibile eliminare gli step di lavaggio e gli scambi di solvente della sintesi di Kistler. [5]

La tecnica di sintesi sol-gel, rappresentata in Figura 1.1, prevede tre fasi principali: la formazione del gel (si prepara una soluzione, ottenuta miscelando i precursori ai solventi, che, dopo una fase di idrolisi e una di condensazione, forma un gel), l’invecchiamento e infine, a seguito di un eventuale scambio di solvente, l’essiccamento dell’alcogel. [2] [3] L’essiccamento dell’alcogel può essere effettuato o con fluido supercritico (a bassa o ad alta temperatura), ottenendo così un aerogel, o tramite evaporazione o liofilizzazione, portando alla formazione rispettivamente di uno xerogel oppure di un criogel. [2] A seconda dei reagenti e delle condizioni operative dell’essiccamento, è possibile determinare differenti caratteristiche degli aerogel finali. [3]

In seguito, si analizzano in dettaglio le varie fasi di sintesi degli aerogel.

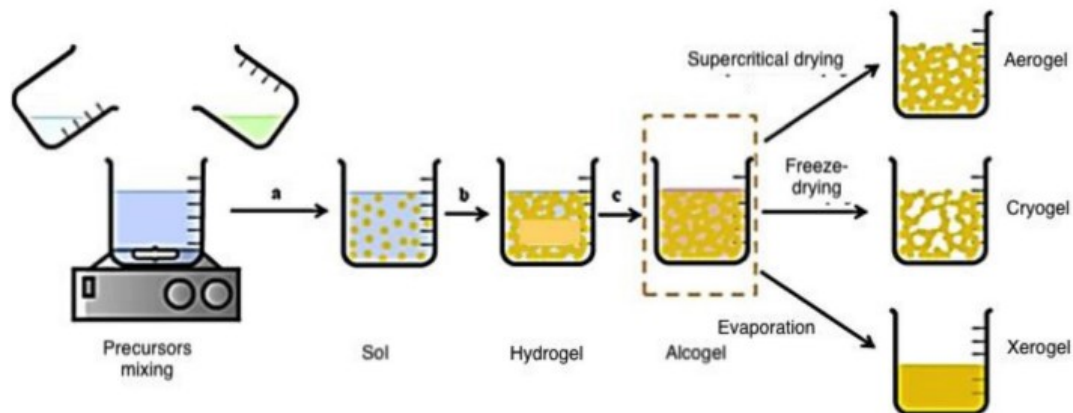


Figura 1.1: Fasi della sintesi sol-gel. [2]

### 1.2.1 Preparazione del gel

Nella prima fase della sintesi si ottiene inizialmente un sistema colloidale che viene chiamato “sol” a partire da una soluzione contenente uno o più precursori della silice e un catalizzatore dispersi in un solvente (generalmente acqua e/o un alcool). [3] Ad oggi, i precursori maggiormente utilizzati sono gli alcossilani come il tetrametossilano (TMOS) utilizzato in questo lavoro di tesi o il tetraetossilano (TEOS) che presentano una formula chimica del tipo  $\text{Si}(\text{OR})_4$ . [3] In particolare, analizzando uno studio di Wagh et al. (1999) dove si pongono a confronto aerogel prodotti a partire da TEOS, TMOS e polietossidisilossano (“PEDS”) in acqua e un alcool, si evince che utilizzando il TMOS i campioni presentino le migliori proprietà (pori stretti e uniformi, area superficiale maggiore) e che i tempi necessari per far

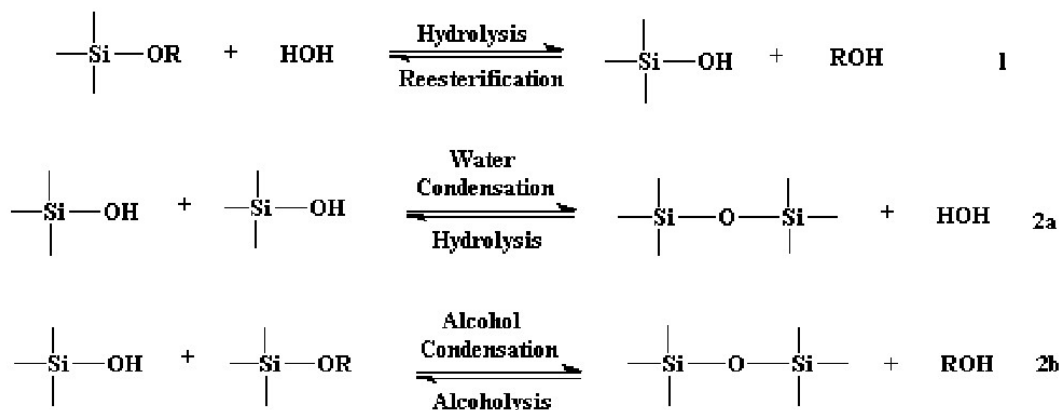
avvenire la gelificazione siano ridotti rispetto agli altri precursori. [6] Inoltre, dal medesimo lavoro, emerge anche che per ottenere degli aerogel monolitici, sia necessario utilizzare per il TEOS e il PEDS dei catalizzatori acidi, mentre per il TMOS dei catalizzatori basici.[6] In altri lavori presenti in letteratura, si sono investigati anche diversi altri tipi di precursori come il metiltrietossisilano (MTES) e il metiltrimetossisilano (MTMS).[3] In particolare, in accordo con il lavoro di Rao et al. (2006), il MTMS permette di realizzare degli aerogel dallo spiccato potere idrofobico, con un elevato modulo elastico per basse densità. [7] In letteratura sono presenti anche sintesi dove vengono utilizzati più precursori insieme, come ad esempio TMOS e MTES [8] o dimetildietossisilano e TEOS [9]: i campioni ottenuti in questi casi mostrano un'elevata idrofobicità e dei pori più grandi.

Poiché gli alcossisilani sono costosi e difficili da reperire, è possibile utilizzare come alternativa a tali precursori anche i silicati come, ad esempio, il silicato di sodio il quale, in presenza di un catalizzatore basico, permette di ottenere degli aerogel idrofobi. [4]

In base alle caratteristiche desiderate del prodotto finale, è possibile anche aggiungere degli additivi organici alla soluzione contenente alcossisilani e solvente, in modo da ottenere mediante la tecnica sol-gel degli ibridi che vengono denominati di "classe I". [10] Generalmente, gli additivi organici sono dei polimeri, biopolimeri o composti carboniosi, utili anche a rafforzare la struttura del gel di silice. [10]

Ad esempio, analizzando uno studio di Martin et al., si evince che all'aumentare della quantità di glicole polietilenico inserito nel bagno di sintesi durante il processo sol-gel, i diametri dei pori degli aerogel di silice aumentano (ma, allo stesso tempo la struttura risulta essere più fragile). [11] Se tale polimero è presente invece in basse quantità, esso è in grado di irrobustire la matrice; in particolare, con un quantitativo di circa 0.003 g PEG/mL sol è possibile incrementare il modulo elastico fino ad un valore di circa 7 MPa (mentre, in assenza di PEG, l'aerogel di silice presenta un valore inferiore di 2 MPa). [11]

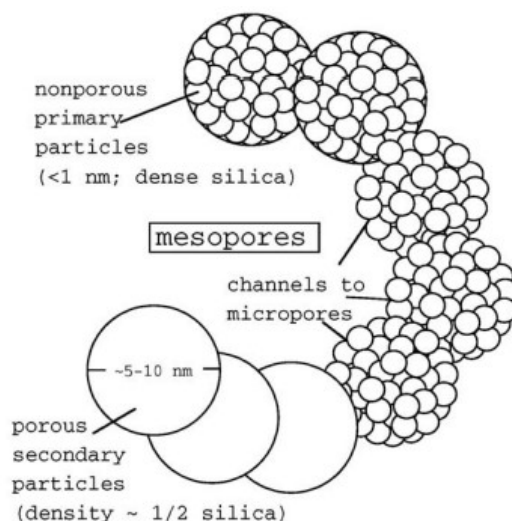
In un tipico processo, la formazione del gel avviene a seguito delle reazioni di idrolisi e di condensazione del precursore le quali, ad esempio per il TEOS, assumono la forma rappresentata in Figura 1.2. [12]



**Figura 1.2:** Schema delle reazioni di idrolisi e condensazione del TEOS. [12]

Per i precursori alcossisilani non è possibile usare solamente acqua come solvente per formare il sol a causa della loro parziale immiscibilità; per questo motivo, si sceglie un altro composto affine, come l'alcool, in modo da incrementare la loro miscibilità. [3] Una volta che tutto il precursore presente reagisce secondo lo schema di idrolisi e condensazione sopra citato, il sol diventa un gel. [13] Come si può notare in Figura 1.3, durante questo processo, le piccole

particelle primarie che si creano inizialmente tramite idrolisi, si legano le une alle altre mediante ponti silossani Si-O-Si che si creano durante la condensazione. [13] In questo modo, si vengono a formare degli aggregati più grossi (particelle secondarie) che, a loro volta, si legano tra loro mediante altri ponti silossani formando una sorta di catena con delle maglie che costituiscono i mesopori del gel, mentre i canali tra una particella primaria e un'altra costituiscono i micropori. [14]



**Figura 1.3:** Rappresentazione della struttura del gel [14]

In questa prima fase, le caratteristiche degli aerogel finali dipendono da:

- *rapporto  $H_2O/Si$* : nel caso in cui si utilizzi del TEOS e un catalizzatore acido diluito, è possibile ottenere delle microsfele di silice (con diametro compreso tra 10 e 60  $\mu m$ ) usando un rapporto  $H_2O/TEOS$  compreso tra 1 e 1.5 e 1.5 e 4 rispettivamente per acidi forti (come quello formico o nitrico) e deboli (come quello acetico o butanoico). [15] Nel caso in cui si utilizzi il TMOS, maggiore è la quantità dell'acqua rispetto al precursore, minori sono le dimensioni delle particelle di silice. [16] In particolare, affinché tutto il TMOS reagisca, l'acqua deve avere una concentrazione almeno doppia rispetto al precursore; aumentando ancora di più il contenuto di acqua nella soluzione, il tempo richiesto per la gelificazione si riduce ulteriormente; [3]
- *Catalizzatore*: poiché le cinetiche delle reazioni di idrolisi e condensazione sono molto lente è necessario aggiungere un catalizzatore per aumentarle. [3] A questo scopo, è possibile usare o un catalizzatore acido o uno basico o entrambi (catalisi in due fasi) aggiungendo prima il catalizzatore acido e poi quello basico. [3] La scelta del catalizzatore è importante perché permette di determinare la struttura porosa del gel, come si può notare dalla Figura 1.4. [17] Esempi di catalizzatori acidi sono HCl, HF, acido ossalico e acetico; dallo studio di Kirkbir et al. (1996) si evince che tramite idrolisi acida con HF è possibile ottenere una struttura con un elevato volume poroso. [18] Tuttavia, i tempi richiesti dalla gelificazione sono elevati rispetto alla catalisi basica. [3] I catalizzatori basici tipicamente utilizzati sono a base di ammoniaca come l'idrossido di ammonio e permettono di ottenere una struttura più uniforme. [19][3] Anche nel caso della catalisi in due fasi, i tempi



di gelificazione sono inferiori rispetto a quella acida; inoltre, il gel finale ottenuto in questo caso mostra un comportamento viscoelastico. [3]

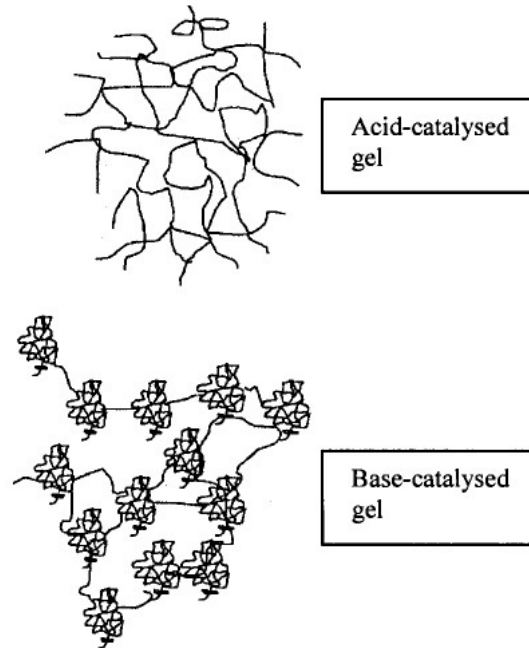


Figura 1.4: Influenza del catalizzatore sulla struttura porosa del gel [17]

Poiché i legami che connettono le varie particelle secondarie sono pochi e la struttura del gel è debole, è necessario effettuare un processo di irrobustimento in modo da evitarne il collasso. [13] Tale processo di rinforzo della struttura può essere termico (ciò consiste nel porre il gel ottenuto in dell'acqua riscaldata) oppure chimico; quest'ultimo viene chiamato "invecchiamento". [13] Poiché in questo lavoro di tesi si è effettuato questo secondo tipo di processo a temperatura ambiente, nel paragrafo seguente si spiega in dettaglio in che cosa esso consista.

### 1.2.2 Invecchiamento

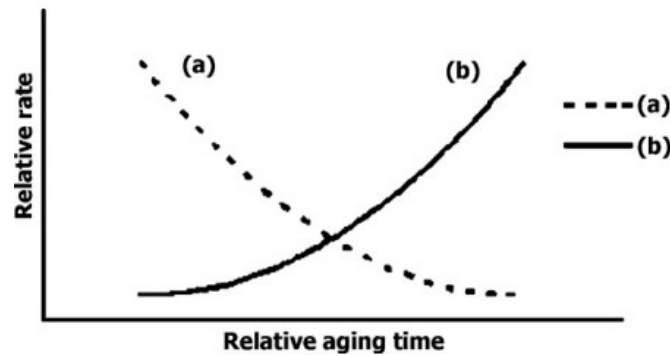
Questo passaggio, oltre a irrobustire la struttura del gel ottenuto, garantisce anche un suo minor restringimento durante la fase di essiccamento. [3] Durante questa fase avvengono, contemporaneamente, due fenomeni con due diverse velocità, come si può notare dalla Figura 1.5:

- (a) Crescita dei colli tra le particelle secondarie grazie alla riprecipitazione della silice disciolta in tali regioni [20]
- (b) Maturazione di Ostwald grazie alla dissoluzione delle particelle più piccole e precipitazione su quelle più grandi [20]

Affinché questi due meccanismi avvengano, è necessaria una forza spingente fornita dalla differenza di solubilità  $S$  tra le regioni aventi un raggio di curvatura positivo a maggior solubilità (particelle secondarie) e quelle aventi un raggio di curvatura negativo a minor solubilità (colli). [21] Tale differenza di solubilità può essere espressa dall'equazione di Kelvin, che assume la seguente forma [21]:

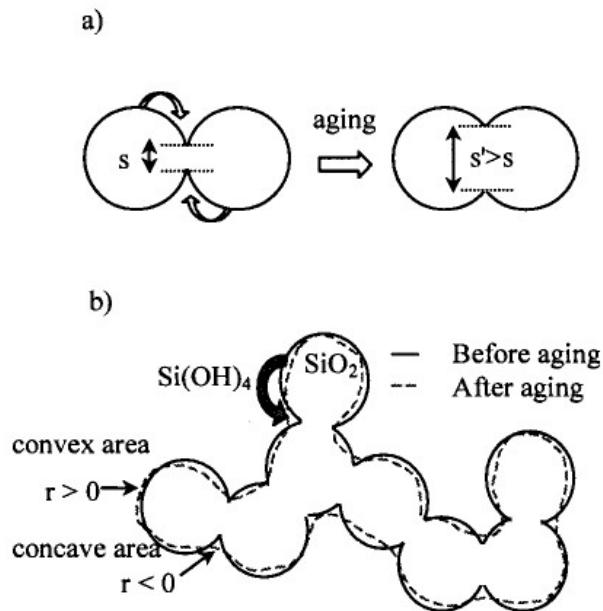
$$S = S_0 \exp\left(\frac{2\gamma_{sl}V_m}{RT}\right) \quad (1.1)$$

Dove  $S_0$  e  $V_m$  sono rispettivamente la solubilità di una superficie piana e il volume molare della fase solida,  $\gamma_{sl}$  l'energia dell'interfaccia solido-liquido,  $R$  la costante dei gas perfetti,  $T$  la temperatura e  $r$  il raggio di curvatura. [21]



**Figura 1.5:** Andamento della velocità del primo meccanismo (a) (crescita dei colli) e del secondo meccanismo (b) (maturazione di Ostwald) in funzione del periodo di invecchiamento. [20]

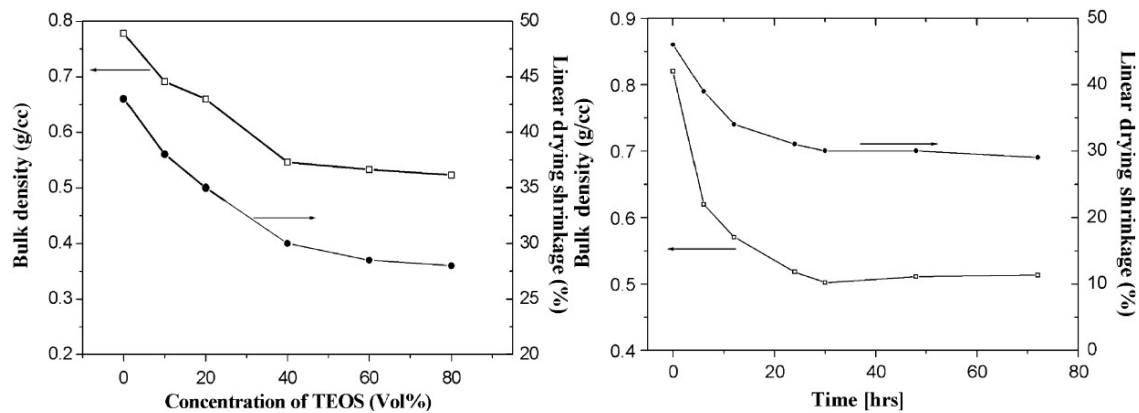
Grazie a questi meccanismi, quindi, si vengono a formare ulteriori ponti silossani tra le particelle secondarie rafforzando i colli tra le varie particelle [13], come mostrato in Figura 1.6. Tuttavia, la formazione di questi nuovi ponti può provocare un certo ritiro volumico (chiamato “sineresi”) che in alcuni casi può essere anche del 20%. [21] [22] Nel caso di gel inorganici, tale fenomeno è irreversibile, ma è possibile ridurre il ritiro volumico durante questa fase tramite l’uso di solventi che presentano una bassa tensione di vapore, come i liquidi ionici. [3] [21] Solitamente, l’invecchiamento viene effettuato usando una soluzione di acqua e alcool. [13]



**Figura 1.6:** Effetto della fase di invecchiamento tra a) due particelle secondarie e b) sulla struttura in generale [22]

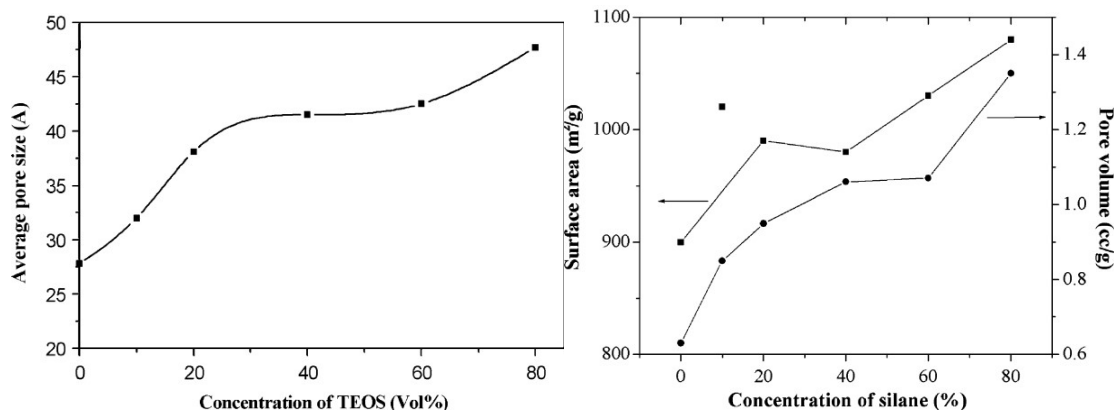
Tutte le possibili soluzioni descritte sopra sono efficaci nel rafforzare la struttura del gel ma, a seconda delle diverse composizioni e dei tempi impiegati, esse influenzano anche alcune proprietà degli aerogel finali, come la superficie specifica e le dimensioni dei pori. [3]

In letteratura sono disponibili diversi lavori che riportano gli effetti delle diverse condizioni dell'invecchiamento sugli aerogel. A titolo di esempio, nel lavoro di Smitha et al. si riportano i possibili effetti delle concentrazioni e del tempo di invecchiamento su degli aerogel di silice prodotti a partire da TEOS ed etanolo in ambiente acido. [23] Da questo studio emerge che, usando una soluzione di invecchiamento contenente 2-propanolo e TEOS, all'aumentare della concentrazione di quest'ultimo, sia la densità del bulk sia il ritiro volumico a seguito dell'essiccamento a pressione ambiente diminuiscono, come si può notare dalla Figura 1.7. [23] Dallo stesso studio, emerge anche che utilizzando una soluzione di invecchiamento contenente il 40% di TEOS, gli stessi parametri diminuiscono fino a raggiungere i valori minimi di  $0.51 \text{ g/cm}^3$  intorno alle 30 ore e circa 28% di ritiro volumico intorno alle 70 ore (Figura 1.7). [23]



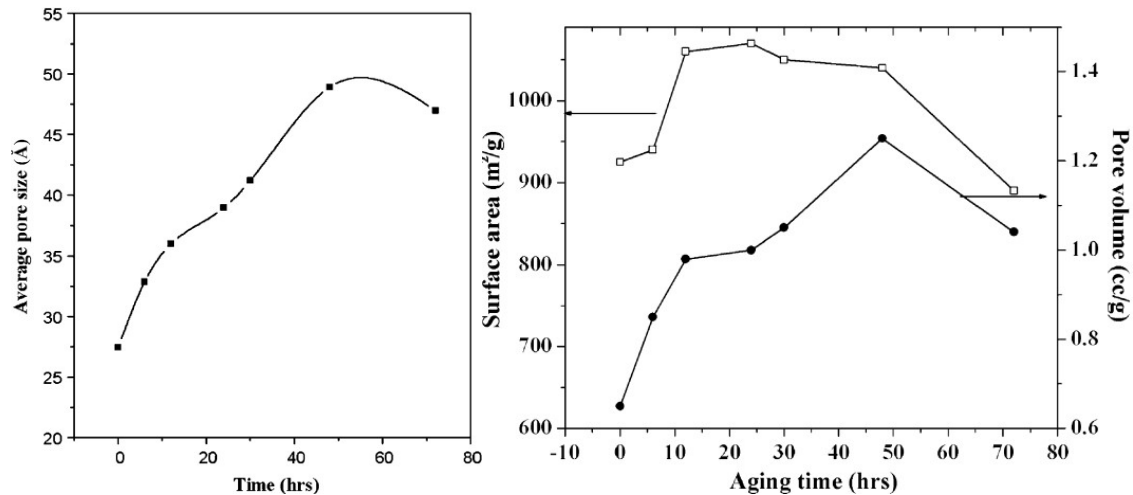
**Figura 1.7:** Influenza della concentrazione del precursore nella soluzione di invecchiamento (a sinistra) e del tempo utilizzando una soluzione di invecchiamento con il 40% di TEOS (a destra) [23]

Lo stesso effetto della concentrazione si può vedere anche sui volumi porosi, sulla superficie specifica e sulle dimensioni medie dei pori, come si può vedere in Figura 1.8. [23] In particolare, sempre per una soluzione contenente l'80% di precursore, si ottengono dei valori rispettivamente pari a circa  $1.35 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,  $1100 \text{ m}^2/\text{g}$  e  $47.50 \text{ \AA}$ . [23]



**Figura 1.8:** Influenza della concentrazione del precursore su diametro medio dei pori (a sinistra) e su volume poroso e superficie specifica (a destra). [23]

Per quanto riguarda la dipendenza di tali parametri dal tempo, invece, utilizzando una soluzione di invecchiamento contenente il 40% di TEOS, essi presentano un valore massimo tra le 50 e le 60 ore, dopo le quali poi essi diminuiscono, come si può notare in Figura 1.9. [23]



**Figura 1.9:** Influenza del tempo su diametro medio dei pori (a sinistra) e su superficie specifica e volume poroso (a destra) usando una soluzione di invecchiamento contenente il 40% di TEOS. [23]

Nello studio di Omranpour si riportano, invece, gli effetti di diversi tipi di solvente e della temperatura durante l'invecchiamento di aerogel di silice prodotti a partire da TEOS, etanolo, acqua e n-esano in ambiente basico. [24] Da tale studio si evince che, utilizzando soltanto l'acqua, le proprietà meccaniche degli aerogel diminuiscono notevolmente e che anche usando il metanolo si ha un ritiro volumico al termine dell'essiccamento a pressione ambiente non indifferente. [24] Il solvente che permette, invece, di ottenere le migliori proprietà meccaniche è l'n-esano. [24] Al termine della fase di invecchiamento, è possibile procedere anche con lo scambio di solvente, ovvero depositando sopra il gel una soluzione generalmente costituita da acqua e alcool in diverse concentrazioni.[24] Questa operazione ha una durata variabile (da poche ore a diversi giorni) ed è necessaria per sostituire l'acqua se presente nella soluzione di partenza, in modo da ottenere l'alcolgel. [24]

### 1.2.3 Essiccamento

L'ultima fase della sintesi prevede l'essiccamento del gel in modo da sostituire il liquido nei pori con aria. [3] Come anticipato precedentemente, l'essiccamento può essere effettuato con un fluido supercritico, tramite liofilizzazione o tramite evaporazione a pressione ambiente; in particolare, per ottenere un aerogel, si ricorre al primo o all'ultimo metodo. [2] L'essiccamento supercritico può essere effettuato sia ad alta temperatura (High Temperature Supercritical Drying, "HTSCD") che a bassa temperatura (Low Temperature Supercritical Drying, "LTSCD"). [3] Entrambi i metodi verranno descritti successivamente.

Durante un generico processo di essiccamento, la struttura degli aerogel subisce un ritiro volumico a causa della pressione capillare che può generare uno stress all'interno dei pori anche di 100-200 MPa; di conseguenza, se i pori hanno dimensione inferiore ai 200 Å, si può anche causare la rottura del campione durante l'essiccamento. [25] Infatti, la pressione capillare, espressa dall'equazione 1.2, dipende dalla tensione superficiale  $\gamma_{lv}$ , dal raggio dei pori  $r_p$  e dallo spessore dello strato adsorbito superficiale  $\delta$  [3]:

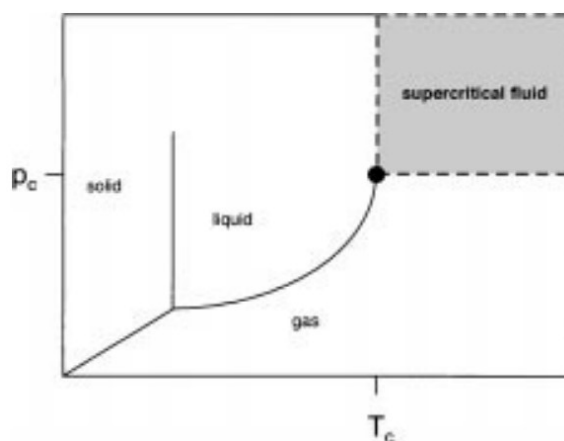
$$P_C = \left( \frac{-\gamma_{lv}}{r_p - \delta} \right) \quad (1.2)$$

Dove il raggio dei pori (equazione 1.3) dipende a sua volta dal volume poroso  $V_p$  e dalla superficie specifica  $S_p$  [3]:

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

## 1.2.4 Che cos'è un fluido supercritico?

Una sostanza viene denominata come “supercritica” quando i suoi valori di pressione e di temperatura eccedono quelli critici, come mostrato in Figura 1.10. [26] In queste condizioni, tale sostanza non può più essere definita come appartenente alla fase gas o a quella liquida ma come appartenente a un'unica fase *fluida* che presenta proprietà intermedie. [26] In particolare, mentre la densità è simile a quella della fase liquida, le proprietà di trasporto di materia sono più simili a quelle di un gas. [27] Inoltre, è possibile variare la densità e dunque il potere solvente di questi fluidi mediante una piccola variazione di pressione. [26]



**Figura 1.10:** Rappresentazione della regione supercritica [26]

Esistono diverse sostanze che possono essere utilizzate come fluidi supercritici e, tra queste, vi è l'anidride carbonica che negli ultimi anni ha iniziato a ricoprire un ruolo sempre più importante. [26] Essa, infatti:

- ha un basso costo, non è infiammabile e presenta un punto critico relativamente basso rispetto a quello di altri fluidi; in particolare, per raggiungere le condizioni supercritiche, la CO<sub>2</sub> deve avere una temperatura maggiore di 31° C e una pressione maggiore di 73.8 bar (dato il basso valore della temperatura critica, se si procede con l'essiccamento di un aerogel in presenza di CO<sub>2</sub> in condizioni supercritiche, si parla di “essiccamento a bassa temperatura”); [26]
- è ampiamente disponibile in atmosfera le cui tecnologie di cattura sono note; inoltre, essa costituisce un sottoprodotto di diversi tipi di processi; [28]
- è una molecola apolare, quindi ha un debole potere solvente nei confronti delle molecole polari ma è possibile incrementare il suo potere solvente tramite l'uso di opportuni cosolventi che posseggono un certo grado di polarità; [26]

Tuttavia, bisogna tenere in considerazione il fatto che una perdita di tale composto può risultare asfissante ad alte concentrazioni [28], quindi è necessario effettuare regolare manutenzione ai sistemi di stoccaggio.

Dati i numerosi vantaggi, l'anidride carbonica in condizioni supercritiche ( $scCO_2$ ) può essere utilizzata:

- in campo alimentare, per la produzione di bevande gassate o come solvente di estrazione (ad es. per la decaffeinizzazione); [28]
- per trattamenti superficiali dei materiali (pulizia, rivestimenti); [28]
- per la produzione di composti in campo farmaceutico come, ad esempio, la micronizzazione di farmaci o la loro inclusione in supporti; [28]
- in diversi processi chimici come solvente, ad esempio, per la rigenerazione di zeoliti usati per la reazione di alchilazione del butano-butene o come mezzo di reazione per la catalisi enzimatica o per reazioni di idrogenazione di gruppi carbossilici [29];
- come fase mobile per la tecnica di cromatografia supercritica SFC, tramite la quale è possibile analizzare in breve tempo diversi composti eterogenei con ampio range di polarità presenti in basse concentrazioni. [30]

In questo lavoro di tesi la  $scCO_2$  è stata utilizzata come fluido supercritico per l'essiccamento degli algogel ottenuti.

### 1.2.5 Essiccamento supercritico ad alta temperatura (HTSCD)

Tramite questa tecnica il gel viene posto in un solvente, il quale viene fatto diventare supercritico prima di effettuare l'essiccamento. [3] In particolare, come si può notare dalla Figura 1.11, la procedura da seguire per l'HTSCD è la seguente:

- 1) Innanzitutto, si pone all'interno di un'autoclave l'algogel che si vuole essiccare insieme ad un solvente compatibile (come ad es. il metanolo). Dopodiché, si aumentano gradualmente sia la temperatura che la pressione in modo da passare dalle condizioni atmosferiche alla regione supercritica; [3]
- 2) Una volta raggiunte e mantenute le condizioni operative desiderate per un certo periodo di tempo, avviene la fase diffusiva: affinché il solvente presente nei pori venga allontanato, la temperatura viene mantenuta costante mentre la pressione si riduce. In questo modo, il ritiro volumico del campione è ridotto. [3]
- 3) Una volta raggiunta la pressione atmosferica, si effettua il raffreddamento dell'autoclave. [3]

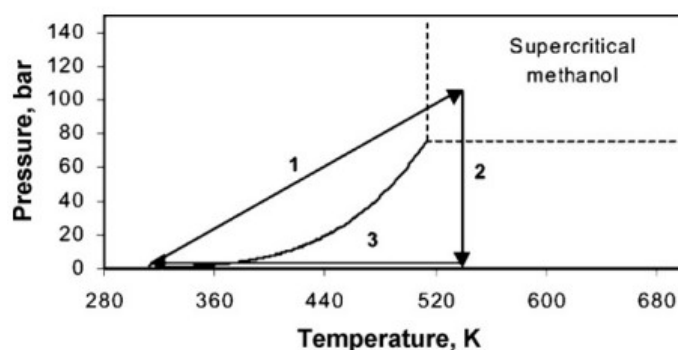


Figura 1.11: Rappresentazione delle fasi del HTSCD [3]

A causa delle alte temperature, al termine di questo processo di essiccamento, la superficie dell'aerogel di silice risulta re-esterificata e dunque idrofoba. [3] Inoltre, da un lavoro di Kirkbir et al. dove si pongono a confronto diversi tipi di solvente, si evince che al di sotto di

un certo valore di pressione che dipende dalla composizione della soluzione iniziale, la struttura collassa mentre al di sopra di tale valore la contrazione volumica del gel è trascurabile. [31]

## 1.2.6 Essiccamento supercritico a bassa temperatura (LTSCD)

Tramite questa seconda tecnica, il solvente alcolico viene sostituito con la CO<sub>2</sub>, la quale viene fatta diventare supercritica prima di effettuare l'essiccamento. [3] In particolare, la procedura per effettuare l'LTSCD (rappresentata in Figura 1.12) è la seguente:

- 1) Dopo aver posto l'alcolgel nell'autoclave, si invia la CO<sub>2</sub> liquida ad una certa temperatura costante compresa tra 4 e 10°C fino a raggiungere una pressione di circa 100 bar; [3]
- 2) Una volta raggiunto tale valore di pressione, essa viene mantenuta costante e si aumenta la temperatura fino a raggiungere 40°C in modo da entrare nella regione supercritica. Tali condizioni vengono mantenute per un certo periodo di tempo in modo da estrarre il solvente presente nei pori dell'alcolgel; [3]
- 3) Si effettua la depressurizzazione fino a raggiungere la pressione ambiente; [3]
- 4) Si raffredda l'autoclave. [3]

Gli aerogel di silice essiccati attraverso questo metodo risultano essere idrofili. [3]

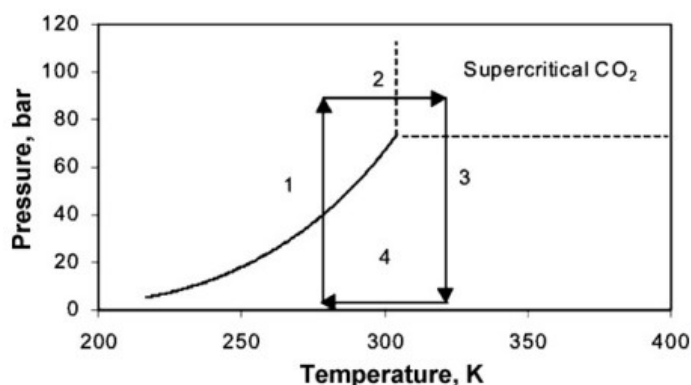


Figura 1.12: Rappresentazione delle fasi del LTSCD [3]

Dallo studio di Van Bommel et al. si evince come sia possibile effettuare l'LTSCD anche utilizzando direttamente la scCO<sub>2</sub>: in questo modo è possibile bypassare la prima e quarta operazione descritte sopra. [32]

Fra tutte le operazioni che occorre eseguire per realizzare l'LTSCD, quella che richiede maggior tempo è la fase di sostituzione del solvente alcolico presente nell'alcolgel con il fluido supercritico, ovvero la cosiddetta fase diffusiva. [33] Il tempo necessario per estrarre il solvente dagli alcolgel cilindrici può essere stimato attraverso il numero di Fourier (equazione 1.4) [33] [34]:

$$F_o = \frac{D \cdot t}{d^2} \quad (1.4)$$

Dove  $D$  è il coefficiente di diffusione nel gel (m<sup>2</sup>/s),  $d$  il diametro dei cilindri (m) e  $t$  il tempo di contatto (s).

Nel caso in cui si debbano essiccare cilindri dal diametro diverso ma alle stesse condizioni operative, il tempo necessario dipende solo dal rapporto tra i diametri in quanto il coefficiente  $D$  rimane costante (equazione 1.5) [33][34]:

$$\frac{t_2}{t_1} = \left(\frac{d_2}{d_1}\right)^2 \quad (1.5)$$

Poiché nella regione supercritica non è possibile distinguere la fase liquida da quella gassosa e dunque non vi è alcuna tensione interfacciale, gli essiccamenti con fluidi supercritici non dovrebbero indurre ritiro volumico [35]. Tuttavia, non è così, in quanto anche in questi casi viene osservato un ritiro volumico. [35] Durante l'essiccamento supercritico, però, il ritiro non è dovuto alla tensione capillare, bensì alla ristrutturazione dei cluster a causa della forza dei legami indebolita per la dissoluzione del silicio. [36] Secondo Smith et al., gli unici parametri su cui è possibile intervenire per ridurre questo effetto sono: la scelta del solvente che deve poi essere estratto dai pori, le condizioni operative dell'essiccamento (in particolare la velocità con cui si effettua la depressurizzazione) e la densità iniziale del gel. [37]

I due metodi di essiccamento supercritici sono quelli maggiormente utilizzati dal punto di vista della produzione commerciale degli aerogel; tuttavia, è possibile ricorrere ad una terza opzione, ovvero l'essiccamento a pressione ambiente. [3]

### 1.2.7 Essiccamento a pressione ambiente (APD)

Prima della fase di essiccamento si effettua la sililazione, operazione in grado di modificare la superficie del gel, irrobustire la sua matrice di silice e modificare l'angolo di contatto in modo da evitare un elevato ritiro volumico durante l'essiccamento. [3] Infatti, se questa operazione non venisse fatta, la pressione capillare potrebbe raggiungere valori talmente alti da causare, in alcuni casi, anche la rottura della matrice porosa. [38] La sililazione avviene per mezzo di particolari agenti sililanti come trimetilclorosilano (TMCS) o esametildisilazano (HMDZ) direttamente nella fase acquosa dell'idrogel e quindi può essere considerata come uno scambio di solvente. [3] Tramite questa operazione, i gruppi Si-OH vengono sostituiti con quelli Si-R, dando origine ad aerogel con caratteristiche idrofobiche e con bassa costante dielettrica. [3]

Dopo questa fase preliminare, si procede con un secondo scambio di solvente e con la fase di essiccamento a pressione ambiente: il liquido viene estratto dai pori tramite evaporazione in condizioni di pressione ambiente e temperatura variabile tra 25 e 200°C. [38] Grazie alla sililazione, al termine della fase di essiccamento si ha l'effetto "springback": il gel essiccato è in grado di espandersi nuovamente, come si può notare in figura 1.13, formando un aerogel. [3]

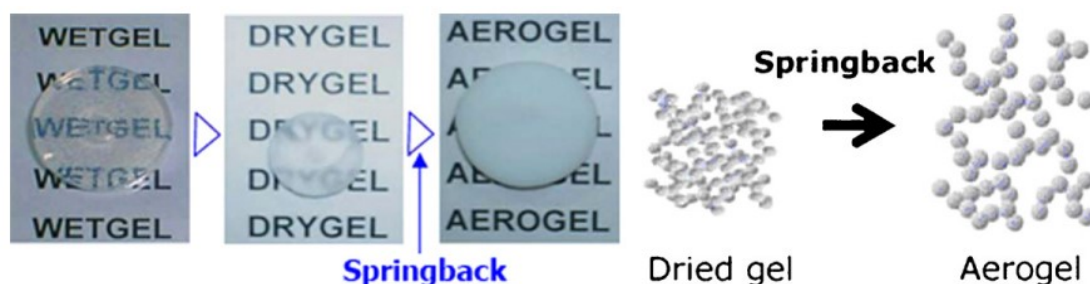


Figura 1.13: Effetto springback. [3]



### 1.3 Applicazioni degli aerogel di silice

Gli aerogel di silice vengono largamente utilizzati nel settore ambientale come mezzi per sequestrare contaminanti, i quali poi possono essere alterati oppure distrutti. [39] Un esempio di molecola gassosa inquinante che può essere rimossa dagli aerogel idrofobi è la CO<sub>2</sub>; la cattura di tale sostanza è importante non solo da un punto di vista ambientale, ma anche da quello delle condizioni igieniche negli ambienti chiusi, dove è necessario garantire la rimozione di tale sostanza al fine di evitare la formazione di un ambiente soffocante. [39] Nello studio di Melnichenko sono riportati i risultati relativi ad un esperimento (condotto a temperature di 35 e 80°C e a pressioni variabili comprese tra 0.1 e 25 MPa) di cattura della CO<sub>2</sub> da parte di aerogel di silice e vetri Vycor porosi. [40] Dai risultati riportati in tale lavoro, si evince che gli aerogel sono in grado di adsorbire e immagazzinare un contenuto di CO<sub>2</sub> supercritica maggiore rispetto a quello degli altri campioni analizzati e a quello dei classici solidi adsorbenti normalmente utilizzati (ad es. carboni attivi). [40] Tuttavia, i quantitativi adsorbiti di CO<sub>2</sub> in condizioni vicine a quelle ambiente sono decisamente ridotti rispetto ai classici sistemi chimici utilizzati. [39] [40] Questi ultimi, però, presentano numerosi svantaggi (tossicità dei liquidi utilizzati, elevata energia da spendere per lo stripping della CO<sub>2</sub>, ecc). [39] Per questi motivi, si sono condotti diversi studi per incrementare l'efficienza di adsorbimento della CO<sub>2</sub> in condizioni atmosferiche da parte degli aerogel. [39] Da tali studi, emerge che funzionalizzando gli aerogel con delle ammine (facendole adsorbire sulle superfici dei campioni) o incorporando queste ultime durante il processo sol-gel creando quindi degli ibridi, è possibile incrementare il quantitativo di CO<sub>2</sub> adsorbibile. [39] Durante la rigenerazione, tuttavia, l'ammina adsorbita superficialmente evapora e quindi la stabilità degli aerogel funzionalizzati è inferiore rispetto agli ibridi. [39] Sebbene la cattura della CO<sub>2</sub> dall'atmosfera debba ancora essere ottimizzata, si assume che in un futuro prossimo tali aerogel funzionalizzati possano essere incorporati in dei pellet per la rimozione di CO<sub>2</sub> mediante letti fluidizzati. [39]

Un'altra categoria di composti adsorbibili da aerogel ibridi a base di silice sono i composti organici volatili (VOCs), come i composti clorurati, i gas solforosi, I<sub>2</sub>. [39] Gli aerogel di silice idrofobici sono anche in grado di adsorbire contaminanti liquidi. [39] In particolare, dallo studio di Rao et al. si evince che gli aerogel superidrofobici realizzati tramite MTMS sono in grado di adsorbire sia solventi organici (come BTX: benzene, toluene, xilene) sia tagli petroliferi (come diesel o kerosene). [41] In particolare, la quantità che tali materiali sono in grado di adsorbire dipende dalla tensione superficiale del liquido: maggiore il valore di questo parametro, maggiore la quantità adsorbita. [41] Tuttavia, dopo il desorbimento dei solventi organici, gli aerogel mostrano un certo ritiro volumico che, dopo un certo periodo di tempo viene completamente recuperato (effetto springback) mentre, nel caso di tagli petroliferi, questo ritiro volumico viene solo parzialmente recuperato (l'aerogel dopo il loro desorbimento presentava un ritiro volumico del 50%). [41] Inoltre, gli aerogel di silice sono in grado di adsorbire ioni metallici come Zn<sup>2+</sup> o V<sup>2+</sup> presenti in concentrazioni di 1 mg/L in una soluzione acquosa quasi completamente secondo cinetica di I ordine. [42]

Grazie alle loro caratteristiche e al fatto che durante la sintesi sol-gel è possibile includere anche sostanze cromofore, fluorofore e persino recettori biologici, sia gli aerogel di silice idrofobi che quelli idrofili possono essere usati come sensori per il rilevamento di fasi gassose. [39] Ad esempio, in letteratura vi sono degli studi di sintesi di aerogel di silice sottoforma di film idrofili in grado di rilevare l'umidità mediante segnali di impedenza elettrica [43], di monoliti aventi sonde luminose per il rilevamento di O<sub>2</sub> [44] o vernici sensibili al pH per il rilevamento di gas acidi o di fibre polianiliniche che in base allo stato di protonazione sono in grado di rilevare anche gas alcalini [45].

Poiché sia gli aerogel di silice idrofili che quelli idrofobi sono inerti e non tossici, essi possono essere utilizzati anche come drug delivery systems, ovvero per trattenere e rilasciare in maniera controllata dei farmaci che hanno bassa solubilità in acqua. [46] Inoltre, se si considera che essi possiedono anche una conduttività termica molto bassa, circa pari a 0.02 W/mK, essi possono essere utilizzati anche come mezzi isolanti (per apparecchiature, per edifici, tubazioni oppure anche per creare pannelli fonoassorbenti). [47] Gli aerogel, inoltre, si presentano in alcuni casi anche come materiali trasparenti e con basso indice di riflessione: questa proprietà li rende idonei ad essere utilizzati come rilevatori di Cherenkov [48]

Un'altra applicazione interessante degli aerogel di silice riguarda la possibilità di rivestire alcune superfici con uno strato idrofobico mediante tecnica sol-gel depositando direttamente il sol sulla superficie che si vuole trattare. [49] Generalmente, questo rivestimento viene fatto sui tessuti, in modo da renderli impermeabili. [49]

Infine, per quanto riguarda esempi di aerogel ibridi di silice, questi possono essere utilizzati o come catalizzatori o come supporti per catalizzatori per reazioni di:

- *ossidazione parziale di molecole organiche*: è possibile avere l'ossidazione parziale dell'acetaldeide in acido acetico sia mediante aerogel di sola silice sia mediante aerogel di silice contenenti PtO<sub>2</sub> per lo 0.2%. [50] In particolare, questi ultimi presentano una velocità di reazione più elevata e una selettività maggiori rispetto ai primi. [50] Inoltre, è possibile ottenere una buona conversione del benzene in fenolo mediante un ibrido silice-Ag contenente l'1% di Ag. [51]
- *sintesi di Fischer-Tropsch* (produzione di idrocarburi a partire da H<sub>2</sub> e CO): in questo caso, in letteratura sono presenti 2 studi che dimostrano la possibilità di utilizzo degli aerogel di silice come supporti per i catalizzatori: nel primo l'aerogel è impregnato con  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mentre nel secondo l'aerogel contiene cobalto etanologico. [52][53]
- *isomerizzazione di n-alcani*: questo processo viene utilizzato soprattutto nell'industria petrolchimica per aumentare il numero di ottani (aumentando il numero di catene laterali) e diminuire la concentrazione del benzene all'interno della benzina. Affinché questo processo possa avvenire, è necessario utilizzare due catalizzatori; uno acido e uno metallico; lo studio di Akkari et al. dimostra come sia possibile usare ibridi silice-zirconia solfatata come catalizzatori acidi e come essi permettano di ottenere selettività tra il 93 e 95%. [54]
- *idrogenazione aromatici*: di solito si stocca l'H<sub>2</sub> sottoforma di cicloalcani, ottenibili mediante idrogenazione e deidrogenazione dei rispettivi composti aromatici, generalmente toluene e benzene. Per la prima fase, è presente uno studio di Klvana et al. che dimostra la possibilità di usare ibridi silice-Ni come catalizzatori. [55]

Gli esempi di ibridi di silice sopra riportati riguardano additivi inorganici; tuttavia, sono presenti anche studi di aerogel di silice e composti organici. In particolare, analizzando uno studio di Saharan et al. [56] si evince come sia possibile anche ottenere degli aerogel ibridi silice-chitosano idrofobi mediante tecnica sol-gel e modificazione della superficie con HDMZ. Questi ibridi sono in grado di adsorbire petrolio fino ad una quantità pari a 37 mgL<sup>-1</sup> (secondo il modello di adsorbimento di Langmuir) e dopo 6-7 cicli, essi risultano essere in grado di rimuovere ancora completamente l'inquinante. [56] Da uno studio di Lamy-Mendes [57] emerge anche la possibilità di sintetizzare degli aerogel ibridi a base di silice e nanotubi di carbonio (CNTs) per la rimozione di farmaci come amoxicillina e naprossene. In particolare, i campioni ottenuti in tale lavoro presentano efficienze di rimozione anche

maggiori dell'80 % per concentrazioni di tali inquinanti in soluzioni acquose comprese tra 10 e 50 mg L<sup>-1</sup>. [57]

Dal lavoro di Nagy et al. [58] si evince che sia possibile creare dei legami tra la gelatina e il methotrexate, farmaco utilizzato per trattamento chemioterapico, in modo da ottenere un complesso che può essere ancorato ad una struttura di silice. Tale struttura può diventare un alcogel, così che esso possa essere essiccato in SCF e diventare aerogel; quest'ultimo, a contatto con le cellule tumorali, è in grado di rilasciare il farmaco rapidamente. [58] L'effetto del farmaco rilasciato dall'aerogel risulta essere lo stesso di quello rilasciato attraverso il farmaco liquido classico, ad indicare dunque che il principio attivo non subisce degradazione. [58]

Gli aerogel di silice sono dei materiali molto promettenti anche nel campo della medicina rigenerativa e, in particolare, in quello dell'ingegneria tissutale. [59] Infatti, dallo studio di Peces et al. [60] si evince che ponendo degli aerogel ibridi di silice e chitosano (presente per il 10% in peso) prodotti mediante tecnica sol-gel in contatto con dei simil-fluidi corporei in vitro, è possibile osservare una certa bioattività indicata dallo sviluppo di uno strato cristallino di idrossiapatite. Tali aerogel potrebbero essere promettenti anche per la rigenerazione di tessuti ossei in quanto essi non mostrano effetti citotossici sugli osteoblasti. [60]



## 2. Le Ciclodestrine

### 2.1 Proprietà delle ciclodestrine

Le ciclodestrine costituiscono una tipologia di composti presenti in natura che, da diversi anni, ha iniziato a ricoprire un ruolo sempre più importante in molti settori, da quello alimentare a quello farmaceutico. [61] Questi oligosaccaridi cristallini furono scoperti da Villiers nel 1891 analizzando lo scarto risultante dalla degradazione enzimatica dell'amido. [62] Villiers denominò inizialmente tali sostanze con il nome di "cellulosine" e individuò attraverso una serie di esperimenti anche la loro composizione chimica (data dai multipli della formula chimica  $(C_6H_{10}O_5) \cdot 3H_2O$ ). [62] Negli anni a seguire, Schardinger ottenne esattamente le stesse cellulosine anche a partire da altri tipi di amido, e le rinominò dapprima come "destrine cristalline" e in seguito come  $\alpha$ -destrina e  $\beta$ -destrina. [62] La  $\gamma$ -destrina fu isolata invece diversi anni dopo da Freudenberg e Jacobi, i quali determinarono anche la struttura ciclica di questi composti (motivo per cui esse vennero denominate come ciclodestrine) e le loro proprietà. [62]

Le ciclodestrine sono costituite da unità di glucopiranosio collegate tra loro mediante legame  $\alpha$ -(1,4)-glucosidico (Figura 2.1) e differiscono proprio per il numero di unità di glucopiranosio presenti nella struttura (rispettivamente pari a 6, 7 e 8 nella  $\alpha$ -,  $\beta$ - e  $\gamma$ -ciclodestrina). [63] La disposizione di queste unità è tale da conferire alle ciclodestrine una particolare struttura tronco-conica, avente nella cavità interna gli atomi di ossigeno, del tipo R-O-R', che la rendono debolmente idrofobica mentre nella parte esterna sono presenti i gruppi -OH idrofilici. [61] [64] Grazie alla loro cavità lipofila e alla presenza dei gruppi -OH all'esterno, le ciclodestrine possono rispettivamente ospitare delle molecole idrofobiche e legarsi tra loro creando quindi dei complessi "sopramolecolari". [64]

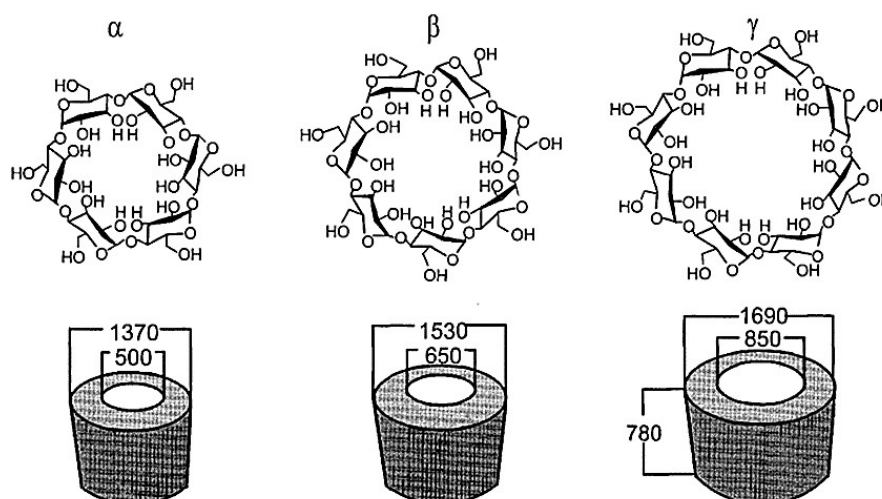


Figura 2.1: Rappresentazione grafica delle ciclodestrine  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ . [63]

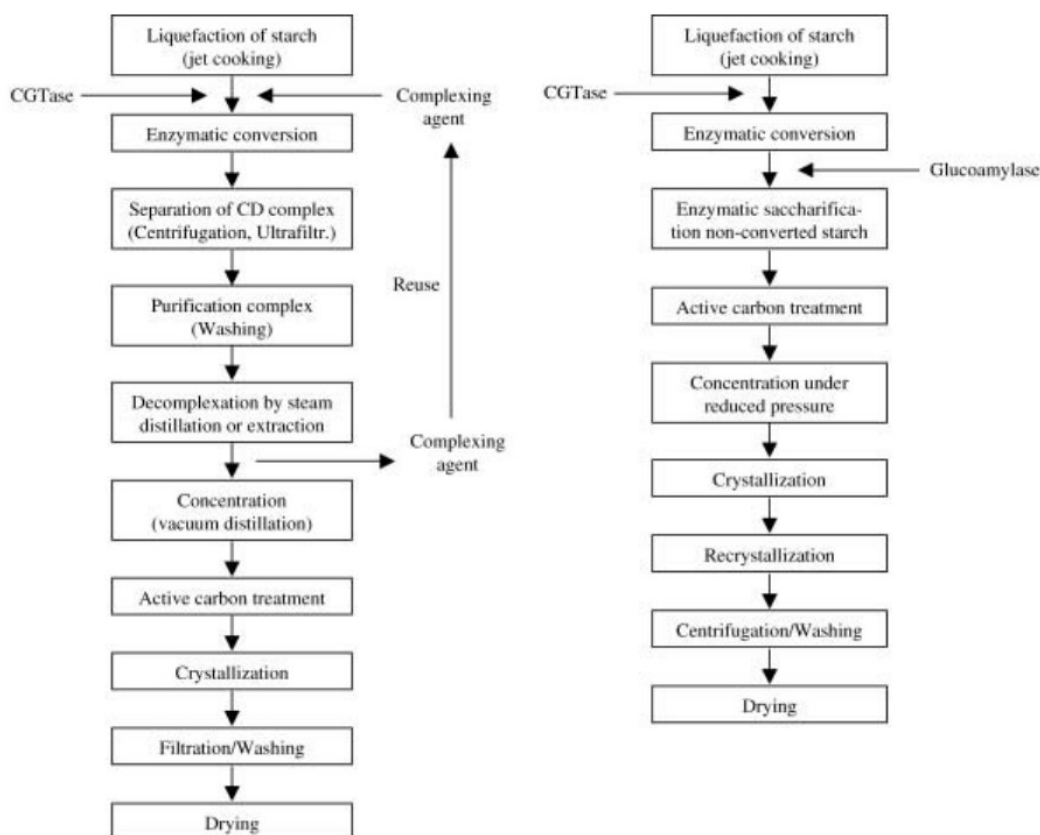
Altre proprietà delle  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ -ciclodestrine sono riportate nella tabella 2.1.

**Tabella 2.1:** Caratteristiche delle ciclodestrine [64]

	$\alpha$ - ciclodestrine	$\beta$ -ciclodestrine	$\gamma$ -ciclodestrine
<b>Peso molecolare (g/mol)</b>	972	1135	1297
<b>Solubilità in acqua a 25°C (%, w/v)</b>	14.5	1.85	23.2
<b>Volume della cavità (Å<sup>3</sup>)</b>	174	262	427

## 2.2 Sintesi delle ciclodestrine

Al giorno d'oggi, la principale tecnica produttiva per ottenere tali oligosaccaridi è ancora la degradazione enzimatica dell'amido, che può essere realizzata in presenza o meno di un solvente (come ad es. il toluene). [65] In entrambi i casi, è necessario pretrattare l'amido in modo da liquefarlo e portarlo alla temperatura di lavoro degli enzimi. [65] Segue poi la fase di conversione vera e propria dove, grazie alla CGTasi, è possibile ottenere parallelamente sia l'idrolisi dell'amido in molecole più piccole, tra le quali anche gli oligomeri, sia la ciclizzazione di queste ultime, ottenendo così le ciclodestrine. [66] Al termine della fase di conversione, seguono poi ulteriori fasi per l'isolamento delle ciclodestrine; queste fasi si differenziano a seconda dell'utilizzo o meno del solvente. [65] Lo schema che riassume i passaggi di entrambi i processi è rappresentato in figura 2.2. [65] A livello di produzione industriale, si preferisce adottare l'opzione che prevede l'utilizzo del solvente organico perché esso agisce da agente complessante e permette di ottenere selettivamente un solo tipo di ciclodestrina. [65]



**Figura 2.2:** A sinistra lo schema dei passaggi richiesti per il processo in presenza di solvente e a destra quelli per il processo in assenza del solvente. [65]

## 2.3 Applicazioni delle ciclodestrine

Come anticipato sopra, grazie alla loro conformazione tronco-conica, questi composti organici sono in grado di includere diversi tipi di composti apolari, indipendentemente dal loro stato fisico, all'interno della propria cavità lipofila. [64] Tale fenomeno di inclusione avviene in presenza di un solvente (generalmente acquoso) e solo se le molecole ospiti presentano dimensioni compatibili con tale cavità e se è presente una forza spingente tale da portare l'ospite in prossimità della ciclodestrina. [64] Questa forza spingente comporta l'espulsione dell'acqua (molecola polare) che occupa la cavità interna (apolare) in assenza di altre molecole ospiti. [64] La molecola inclusa non si lega in maniera permanente con la cavità lipofila ma vi si trova in equilibrio secondo la relazione [64]:



la cui costante di equilibrio è definita dalla seguente equazione [64]:

$$K_C = \frac{[DCD]}{[D][CD]} \quad (2.2)$$

Questi complessi di inclusione da parte delle ciclodestrine conferiscono alle molecole ospiti certe caratteristiche che esse non potrebbero mai acquisire in altri modi. [64] Ad esempio, la complessazione permette di modificare sapori e odori sgradevoli, motivo per cui esse vengono largamente utilizzate nel settore alimentare per preservare il gusto degli alimenti e per aumentare la shelf-life degli alimenti. [67] Inoltre, la  $\alpha$ -ciclodestrina può complessare i trigliceridi presenti negli alimenti, riducendone così il livello e ritardandone la digestione; in questo modo l'alimento diventa consumabile anche da persone affette da diabete di tipo 2. [68] La  $\beta$ -ciclodestrina risulta essere in grado di diminuire, invece, il livello di colesterolo mentre la  $\gamma$ -ciclodestrina viene usata per creare bevande energetiche contenenti ginseng. [69][70]

La complessazione permette anche di stabilizzare composti molto volatili o instabili, motivo per cui le ciclodestrine possono essere utilizzate anche nel settore cosmetico per formare complessi di inclusione con le fragranze in modo da rilasciarle per un periodo di tempo prolungato. [71] Per lo stesso motivo esse vengono usate in campo farmaceutico come drug delivery systems, includendo molecole di farmaci idrofobe e rilasciandole sulle membrane biologiche. [72] Il rilascio di queste sostanze è possibile se in presenza di un sistema diluito: ad esempio, iniettando nel paziente dal peso di 70 kg una soluzione di ciclodestrina-farmaco pari a 5 mL, si riesce a promuovere il rilascio del composto nel sistema. [72] Nel settore tessile, invece, esse possono anche essere usate per rendere i tessuti idrofobici o per rimuovere surfattanti dalle fibre. [73]

Le ciclodestrine possono anche essere usate nel settore ambientale per formare complessi di inclusione con contaminanti (come fenolo o benzene) presenti nei reflui di scarico oppure anche per promuovere la decomposizione di inquinanti stabili presenti nel suolo. [74] Nel settore chimico esse vengono usate come la fase fissa per la tecnica di cromatografia (liquida o gassosa) per la separazione degli enantiomeri o come catalizzatori. [75] Sostituendo infatti alcuni dei gruppi funzionali presenti nelle ciclodestrine con altri, è possibile sintetizzare dei derivati come ad esempio la  $\beta$ -metilciclodestrina, che in questo lavoro di tesi è stata utilizzata per produrre aerogel ibridi a base di silice. [65] Questi derivati possono essere usati anche per le reazioni catalitiche, selezionando e sostituendo particolari gruppi che le rendono riconoscibili come imitatori enzimatici. [76] A tal proposito, Morozumi et al. (1991) hanno

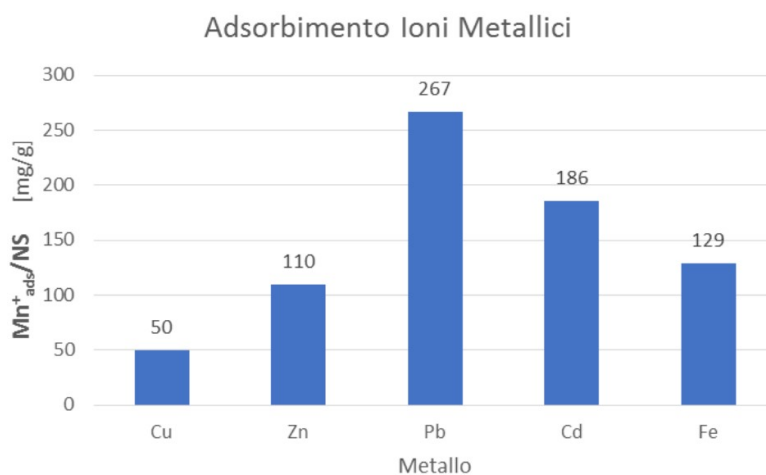
modificato la  $\beta$ -ciclodestrina in modo da usarla per la reazione di etilazione dell'ossidrile e della metilazione dell'ossidrile del fenolo. [77]

La selettività basata sull'ingombro sterico, tuttavia, permette di poter includere solo certi tipi di molecole a causa delle dimensioni delle cavità riportate in fig. 2.1. [64] In particolare, poiché l' $\alpha$ -ciclodestrina presenta la cavità più piccola, essa è in grado di includere molecole a peso molecolare minore (come i composti alifatici) rispetto alle  $\beta$ - e alle  $\gamma$ -ciclodestrine (le quali possono includere rispettivamente composti aromatici e macromolecole). [78][79] Per questo motivo, è possibile sfruttare la presenza dei gruppi -OH, in grado di formare legami idrogeno, per unire più ciclodestrine tra loro mediante l'uso di agenti reticolanti, ottenendo come prodotto finale delle nanopugne (fig.2.3). [80] In questo modo, gli spazi idrofili tra una ciclodestrina e quella seguente possono essere utilizzati per complessare un maggior numero di molecole. [80] Questi spazi, inoltre, possono anche essere resi idrofobi a seconda del tipo di agente reticolante utilizzato. [80] Le nanopugne presentano anche una struttura a gabbia, tramite la quale le molecole lipofile diffondono più lentamente: ciò significa che le molecole ospiti vengono trattenute e rilasciate in un periodo di tempo più lungo. [80]



**Figura 2.3:** Schema di reazione nanopugne. [80]

Grazie alle caratteristiche sopra descritte, le nanopugne possono essere utilizzate in molti settori. [80] Ad esempio, dal punto di vista ambientale, esse possono essere usate come sistemi per il sequestro di inquinanti organici o metallici presenti nelle acque di scarico. [80] In particolare, le nanopugne più adeguate per questo tipo di utilizzo sono quelle a base di  $\beta$ -ciclodestrina: esse sono in grado di rimuovere composti aromatici clorurati come ad esempio clorobenzene o clorotolueni con la stessa efficienza (o anche più elevata) di quella dei carboni attivi. [80] Come questi ultimi, infatti, anche le nanopugne possono essere rigenerate utilizzando in questo caso un liquido bassobollente come l'etanolo, compatibile con l'inquinante catturato. [80] Le nanopugne presentano anche una buona efficienza di rimozione degli ioni metallici come  $Pb^{2+}$  e  $Cd^{2+}$ , come si può notare dalla fig. 2.4. [80]



**Figura 2.4:** Confronto quantità ioni metallici adsorbite da nanopugne. [80]



## 2.4 Aerogel ibridi a base di silice e ciclodestrina

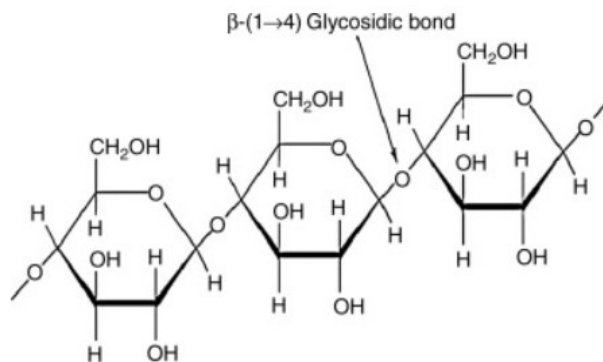
Viste le proprietà di assorbimento (e rilascio) di silice e ciclodestrina illustrate nelle sezioni precedenti, potrebbe essere vantaggioso unire queste due componenti e verificare se, tramite un effetto sinergico, le proprietà dell'ibrido così ottenuto sono superiori a quelle della singola silice e della singola ciclodestrina.

Tra i vari aerogel ibridi a base di silice presenti in letteratura, vi sono solo due lavori riguardanti la sintesi di ibridi a base di silice e ciclodestrina: il primo di Matias et al. [81] tratta la sintesi di ibridi silice-ciclodestrina mediante tecnica di grafting e il secondo di Jiang et al. [82] tratta la produzione di aerogel di silice-polirotaxano (molecola costituita da una catena polimerica legata ad una ciclodestrina) tramite tecnica sol-gel one-pot.

Nel primo lavoro, gli aerogel prodotti utilizzando sia MTMS che TMOS in diversi rapporti e in ambiente basico presentano diverse polarità. [81] In particolare, i campioni che possiedono un maggior contenuto di MTMS, presentano un maggior livello di idrofobicità (viceversa, per valori bassi, i campioni risultano essere più idrofili). [81] In tale lavoro, i campioni contenenti ciclodestrina per il 2% in peso presentano una densità di  $297 \text{ kg m}^{-3}$ , una struttura mesoporosa, con diametro medio dei pori di 9,4 nm e mostrano una capacità di adsorbimento elevata nei confronti di composti fenolici (idrofobi). [81]

Nel secondo lavoro, la tecnica di sintesi sol-gel in ambiente acido degli aerogel di silice-polirotaxano prevede dapprima la conversione del 3-isocianato propil trietossi in polirotaxano e, in seguito, l'aggiunta di quest'ultimo in diverse proporzioni (in modo da ottenere campioni con frazioni massiche comprese tra 2.5 e 10% in peso) a TMOS e acqua. [82] In questo modo, gli aerogel presentano una struttura mesoporosa con una distribuzione dei pori stretta, buona resistenza meccanica (resistenza a compressione oltre 10 MPa) e una bassa conduttività termica ( $0.010\text{--}0.012 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) per frazioni di polirotaxano basse. [82]

In letteratura sono anche presenti lavori riguardanti la sintesi di ibridi di silice e composti organici come il polistirene, la cellulosa e altri composti carboniosi. [10] La cellulosa, in particolare, è un biopolimero cui unità monomeriche sono molto simili alla  $\alpha$ -ciclodestrina (fig. 2.5).



**Figura 2.5:** Struttura della cellulosa. [83]

Gli ibridi di silice e cellulosa di Litschauer et al. sono stati realizzati mediante la tecnica sol-gel in ambiente acido utilizzando come precursore il 3-cloro propil trimetossi silano (CPTMS); i campioni ottenuti presentano un volume poroso di  $0.65 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , una superficie specifica di  $265 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e anche una buona stabilità della cellulosa. [84] Gli ibridi di silice e cellulosa sintetizzati da Yuan et al. tramite tecnica sol-gel a partire da TEOS presentano anche

un'elevata trasparenza e proprietà ignifughe. [85] Infatti, eseguendo un test comparativo con sola cellulosa, gli aerogel contenenti 33.6% di silice si auto-estinguono in 10 secondi, mentre la cellulosa continua a bruciare anche dopo l'interruzione della fiamma.[85] In un altro lavoro presente in letteratura, degli aerogel compositi di silice e cellulosa ottenuti mediante tecnica sol-gel one pot in ambiente basico utilizzando silicato di sodio ed essiccati in  $\text{scCO}_2$  presentano elevati moduli elastici (30-40 MPa) e basse densità ( $0.10\text{-}0.25 \text{ g cm}^{-3}$ ). [86] Grazie a queste proprietà essi possono essere utilizzati come mezzi isolanti leggeri oppure come adsorbenti per specie gassose. [86]

## **2.5 Obiettivo tesi**

Viste l'assenza di lavori analoghi in letteratura e le particolari proprietà della ciclodestrina e degli aerogel di silice, lo scopo di questo lavoro di tesi è stato quello di sintetizzare, per la prima volta, degli aerogel ibridi silice-ciclodestrina mediante tecnica sol-gel one pot. Oltre a verificare la fattibilità del processo si è provato a indagare, con test preliminari, se la combinazione di questi due composti sia in grado di conferire una capacità adsorbente maggiore di quella dei singoli componenti nell'ottica di impiegare tali ibridi, ad esempio, nel settore industriale per il sequestro di inquinanti.

Nei capitoli a seguire vengono pertanto riportati i materiali e metodi impiegati, le tecniche di sintesi utilizzate e infine le proprietà degli ibridi ottenuti.

## 3. Materiali e metodi

### 3.1 Reagenti e materiali

Per i due metodi di sintesi utilizzati, si sono impiegati i seguenti materiali:

- Acqua demineralizzata di grado 3, RO CUBIC 30/D
- $\beta$ -metil-ciclodestrina “bMCD” (C<sub>54</sub>H<sub>94</sub>O<sub>35</sub>), Merck ®
- Acido cloridrico (HCl), Sigma-Aldrich ®
- Tetrametossilano “TMOS” (SiC<sub>4</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>), Fluka ®
- Etanolo (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH), Fluka ®
- Acido citrico (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>),  $\geq 99.5\%$ , Thermo Scientific Chemicals ®
- Idrossido di ammonio (NH<sub>4</sub>OH), Sigma-Aldrich ®
- Tetraetossilano “TEOS” (SiC<sub>8</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>),  $\geq 99.995\%$ , Sigma-Aldrich ®

Per le tecniche di caratterizzazione, si sono usati anche:

- Bromuro di potassio (KBr), Sigma-Aldrich ®
- Blu di metilene

### 3.2 Sintesi

Gli ibridi di silice-ciclodestrina ottenuti sperimentalmente sono stati realizzati con due metodi diversi: il primo si basa su un lavoro di tesi precedente [87], mentre il secondo si basa su una sintesi riportata in letteratura da Rao et al. [88]

In particolare, le prime quattro sintesi sono state realizzate usando il primo metodo, opportunamente modificato in modo da ottenere dei campioni in forma di gel (e non solidi) che potessero essere essiccati con CO<sub>2</sub> supercritica (scCO<sub>2</sub>). Nello specifico, in questo lavoro, invece di ottenere dei ‘vetri massivi’ si è cercato di conferire, durante la gelificazione, una forma cilindrica ai campioni in modo da incrementare la superficie specifica. Inoltre, una volta avvenuta la gelificazione, invece di porre i campioni in stufa si è effettuato uno scambio di solvente, così da ottenere un alcogel che si potesse trattare in scCO<sub>2</sub>.

Le ultime tre sintesi sono state realizzate utilizzando il secondo metodo a cui, anche in questo caso, sono state apportate delle modifiche; infatti, per praticità sperimentale, si è sostituito l’acido ossalico con un altro catalizzatore analogo, ovvero l’acido citrico. Inoltre, poiché la sintesi riportata in letteratura verte alla produzione di aerogel di sola silice, in questo lavoro di tesi si è verificata la possibilità di inglobare anche la bMCD.

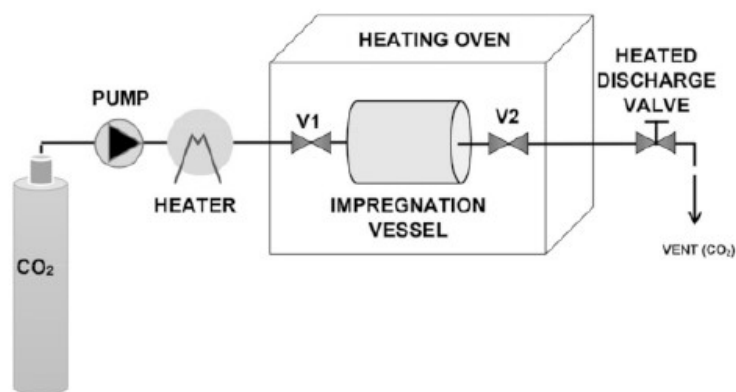
I dettagli relativi alle due tecniche di sintesi qui menzionati verranno forniti in maniera accurata nel capitolo successivo.

Dopo la fase di scambio di solvente e di invecchiamento dei campioni ottenuti seguendo, rispettivamente, la prima o la seconda sintesi, gli ibridi sono poi stati essiccati in anidride carbonica supercritica (scCO<sub>2</sub>).

### 3.2.1 Metodo di essiccamento con scCO<sub>2</sub>

Le apparecchiature utilizzate per essiccare i campioni ottenuti sono rappresentate nella Fig. 3.1: l'anidride carbonica viene prelevata alla portata desiderata attraverso una pompa e mandata in linea all'interno di una stufa, dove si trovano uno scambiatore di calore che permette di raggiungere la temperatura desiderata e l'autoclave (vessel) contenente i campioni da trattare. In particolare, il metodo di asciugatura adottato consiste nelle seguenti fasi:

- 1) Si inseriscono i campioni nell'autoclave, separando ciascuno di essi con lana di propilene; tale recipiente viene posto poi nella stufa e connesso alla linea di CO<sub>2</sub>.
- 2) Si porta la CO<sub>2</sub> in condizioni supercritiche: per tutti gli ibridi di silice-ciclodestrina ottenuti, si è utilizzata una pressione di 120 bar e una temperatura di 40°C ad eccezione di uno dei campioni (il campione ASCD\_15\_100), il quale è stato essiccato ad una temperatura di 100°C.
- 3) In seguito, si effettua un flussaggio per una durata di 5 minuti con una portata pari a 10 mL/min in modo tale da eliminare l'eventuale solvente presente intorno ai campioni.
- 4) Si esegue poi la fase di diffusione riducendo la portata fino a raggiungere un valore di 1 mL/min, mantenuta per un tempo sufficientemente lungo a garantire la diffusione della CO<sub>2</sub> e la rimozione del solvente alcolico attraverso tutto lo spessore del campione; la durata di questo trattamento è pari a 90 min (considerando le dimensioni e la geometria dei campioni).
- 5) Infine, si esegue la fase di depressurizzazione ad una velocità di 5 bar/min.



**Figura 3.1:** Schema apparato usato per l'essiccamento in scCO<sub>2</sub> [89]

Una volta terminata la fase di depressurizzazione, è possibile recuperare e analizzare i campioni essiccati.

### 3.3 Tecniche di caratterizzazione

Al fine di valutare le proprietà chimiche, strutturali e adsorbenti dei campioni ottenuti, si sono adottate diverse tecniche di caratterizzazione, che vengono di seguito descritte.

#### 3.3.1 Analisi termogravimetrica

L'analisi termogravimetrica (ATG) è una tecnica che permette di determinare la stabilità dei componenti presenti nel campione analizzato in funzione della temperatura. [90] In base alle temperature di degradazione delle sostanze volatili evidenziate durante l'analisi, è possibile intuire la natura di queste e anche la loro frazione massica, calcolabile mediante la seguente formula:

$$\Delta_m = \frac{m_{iniziale} - m_{finale}}{m_{iniziale}} \cdot 100 \quad (3.1)$$

Per effettuare tale analisi in aria, si è utilizzato lo strumento *STA Linsesis*. Si è inserita all'interno di un crogiolo in allumina una certa quantità del campione solido da analizzare, compresa tra 10 e 20 mg. Dopo aver introdotto il crogiolo all'interno dello strumento, si è impostata la "rampa di riscaldamento", ovvero di quanto si vuole aumentare la temperatura ogni minuto. In questo lavoro di tesi, si è impostato un incremento della temperatura di 10 °C/min fino a raggiungere 800°C. Nel presente lavoro questa tecnica ha permesso di valutare il contenuto in massa della frazione organica degli ibridi, cioè di misurare il contenuto di ciclodestrina dei campioni.

#### 3.3.2 Analisi di adsorbimento e desorbimento di azoto

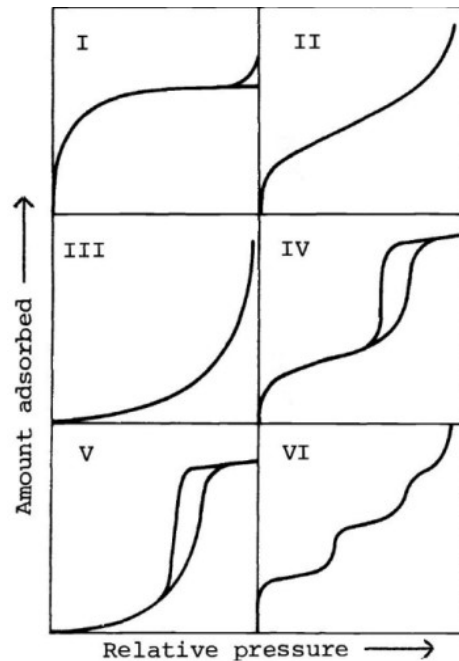
Il metodo Brunauer-Emmett-Teller (BET) permette di valutare la superficie specifica dei campioni tramite isoterme di adsorbimento di azoto mettendo in relazione la quantità di azoto adsorbita dal materiale e la pressione relativa, data dal rapporto tra la pressione di equilibrio e quella di saturazione. [91]

Attraverso questa analisi di adsorbimento, è possibile valutare anche la distribuzione media dei pori e il volume poroso dei campioni conoscendo il quantitativo di azoto inviato e la dimensione specifica di tale molecola. [91]

La IUPAC [91] identifica sei possibili tipi di isoterme di adsorbimento/desorbimento, riportate nella Figura 3.2, corrispondenti a diversi tipi di materiali:

- L'isoterma di **tipo I** è tipica di materiali microporosi ed è ottenibile usando il modello di adsorbimento di Langmuir. [91][92] Quest'ultimo considera condizioni ideali del materiale, il quale presenta superficie liscia e con diverso numero di pori, ciascuno dei quali può ospitare al massimo una molecola di adsorbato. [93] Secondo questo modello, quindi, la saturazione del materiale, corrispondente al plateau in figura, viene raggiunta con uno solo strato di adsorbato. [93] Questo tipo di modello, inoltre, a causa delle diverse limitazioni, è in grado di rappresentare solo un numero ridotto di sistemi.
- L'isoterma di **tipo II** è tipica di materiali macroporosi o non porosi: essa si differenzia dalla prima curva sia per quanto riguarda la parte iniziale che quella finale. [91] Infatti, si può notare come per valori elevati di pressione relativa la curva non raggiunga un plateau ma continui a crescere, indice del fatto che il materiale abbia un numero elevato di pori con larghezza maggiore di 50 nm oppure che esso non sia in grado di adsorbire l'azoto. Questo tipo di isoterma può essere interpretato usando il modello matematico BET.

- L'isoterma di **tipo III** non è molto comune ed è tipica di materiali non porosi o macroporosi. [91] Anche in questo caso si può notare come la parte finale della curva non raggiunga un valore costante, mentre la parte iniziale della curva risulta essere concava, al contrario dei casi precedenti.
- Le isoterme di **tipo IV e V** sono simili tra loro ad eccezione della parte iniziale e sono corrispondenti a materiali di tipo mesoporosi che presentano, ovvero, pori con un diametro compreso tra 2 e 50 nm. [91] In questo caso si può notare la presenza di un coppia di isteresi a valori elevati di pressione relativa, dove la curva inferiore rappresenta il processo di adsorbimento e quella superiore quello di desorbimento. [91] Le due curve non sono coincidenti a causa del fenomeno di condensazione capillare: durante l'adsorbimento si verifica la condensazione dell'azoto all'interno dei pori e la stessa quantità di gas adsorbita viene rilasciata durante la fase di desorbimento a valori di pressione relativa inferiori rispetto a quelli di adsorbimento. [91] Anche l'isoterma di tipo IV può essere interpretata dal modello BET.
- L'isoterma di **tipo VI** è tipica di materiali uniformi e non porosi ed è caratterizzata da una serie di plateau. [91]



**Figura 3.2:** Isotherme di adsorbimento [91]

Per quanto riguarda l'isoterma di tipo IV, in base alla larghezza e alla forma del coppia, è possibile identificare altre sottocategorie di isoterme, rappresentate nella Fig. 3.3, corrispondenti a materiali con diverse geometrie dei pori. [91] Il coppia di isteresi di tipo H1 ha una larghezza ridotta ed è indicativo di materiali con pori aventi una geometria cilindrica ben definita. [91] Il coppia di tipo H2, invece, presenta una larghezza maggiore ed è indicativo di materiali disordinati aventi pori dalle forme non definite. [91] I cappelletti di tipo H3 e H4 sono invece indicativi di pori dalla forma che ricorda una fessura ma nel secondo caso i materiali sono microporosi. [91]

In questo lavoro di tesi si è utilizzato lo strumento *ASAP 2020 Plus Micrometrics*. Per tali misure è necessario porre un certo quantitativo del materiale da analizzare all'interno di una

buretta; tale materiale subisce dapprima la fase di degasaggio a 70°C in azoto ad una pressione di 10  $\mu\text{mHg}$  per 3 h, in modo tale da eliminare qualsiasi sostanza che possa essere presente sulla sua superficie, poi si esegue il processo di adsorbimento e desorbimento di azoto a 77 K. L'interpretazione, tramite modello BET, dei dati ottenuti ha permesso di identificare superficie specifica, volume poroso e distribuzione della dimensione dei pori dei campioni analizzati.

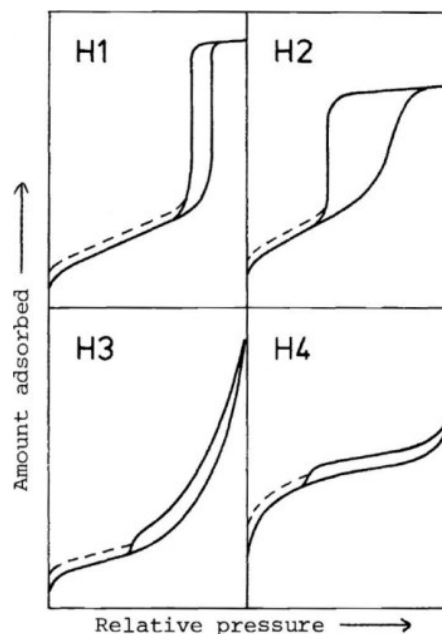


Figura 3.3: Isoterme di adsorbimento di tipo IV [91]

### 3.3.3 Analisi spettroscopica a raggi infrarossi

L'analisi spettroscopica a raggi infrarossi a trasformata di Fourier (FT-IR) è una tecnica che permette di individuare i legami molecolari all'interno del campione, il quale può essere sia in fase liquida sia in fase solida. [94] Durante l'analisi, una certa quantità di energia del raggio IR incidente viene assorbita dal materiale e l'energia del raggio provoca una vibrazione del legame di tipo *stretching* o *bending*. [94] Dunque, il segnale di assorbimento spettrale che il rivelatore fornisce è indice della natura del legame chimico presente (semplice, doppio o triplo) e permette di determinare la presenza di eteroatomi come ossigeno o azoto. [94]

In particolare, lo spettro FT-IR presenta un intervallo di frequenze compreso tra circa 600 e 4000  $\text{cm}^{-1}$  ed esso può essere diviso in due zone [94]:

- Zona dei gruppi funzionali (4000-1500  $\text{cm}^{-1}$ ) i cui picchi di assorbimento corrispondono a stretching dei gruppi funzionali presenti
- Zona delle impronte digitali (1500-500  $\text{cm}^{-1}$ ) chiamata in questo modo poiché i picchi di assorbimento sono caratteristici della molecola in esame.

In questo lavoro di tesi, si è utilizzato lo spettrofotometro *Bruker Equinox 55*. I campioni solidi sono stati macinati uniformemente al fine di ottenere una polvere, la quale viene usata per creare delle sottili pastiglie grazie ad una pressa idraulica. Affinché il raggio infrarosso sia in grado di passare attraverso queste pastiglie, è necessario che esse siano sufficientemente trasparenti e per questo motivo si può aggiungere del KBr (composto trasparente all'IR in grado di diluire il composto) durante la macinazione del campione. Una volta ottenuta la pastiglia, essa viene posta in un portacampione forato in lamina d'oro il quale viene poi

inserito in una cella di quarzo. In seguito, il campione viene degasato e la cella viene posta all'interno dello strumento in modo da effettuare la misura in vuoto.

### 3.3.4 Diffrazione a raggi-X

La diffrazione a raggi-X (XRD) è una tecnica non distruttiva basata sulla diffrazione che viene utilizzata per determinare la struttura cristallina di un campione solido. [95] La diffrazione è un fenomeno che si verifica quando una radiazione, che presenta una lunghezza d'onda compatibile con la distanza interatomica (circa pari a 2-3 Å), colpendo ad un certo angolo gli atomi di un campione cristallino genera un'interferenza costruttiva di angolo  $2\theta$ . [96] Poiché la lunghezza d'onda dei raggi-X è compresa tra 0.01 e 10 Å, essi possono essere utilizzati per tale analisi. [96] Poiché i materiali amorfi non presentano un ordine a lungo raggio, se sottoposti a questo tipo di analisi si ottiene una curva finale con molte oscillazioni e senza dei picchi marcati (il cosiddetto "alone amorfo"). [95]

I diffrattometri a raggi-X, soprattutto quelli utilizzati per le analisi su polveri, si basano sulla geometria Bragg-Brentano. [96] In tale geometria il rivelatore che misura l'intensità dei raggi X diffratti ad ogni angolo, come mostrato in fig. 3.4, si muove lungo la circonferenza attorno al portacampione. [96] La relazione che permette di determinare la struttura cristallina del materiale è fornita dalla legge di Bragg, che assume la seguente espressione:

$$2d_{h,k,l}\sin(\theta)=\lambda \quad (3.2)$$

dove  $d$  rappresenta la distanza tra i piani cristallini, i pedici  $h,k,l$  gli indici di Miller,  $\theta$  è l'angolo d'incidenza e  $\lambda$  la lunghezza d'onda del raggio incidente. [96] Conoscendo questi ultimi tre parametri è possibile ricavare dunque la distanza  $d$ . [96]

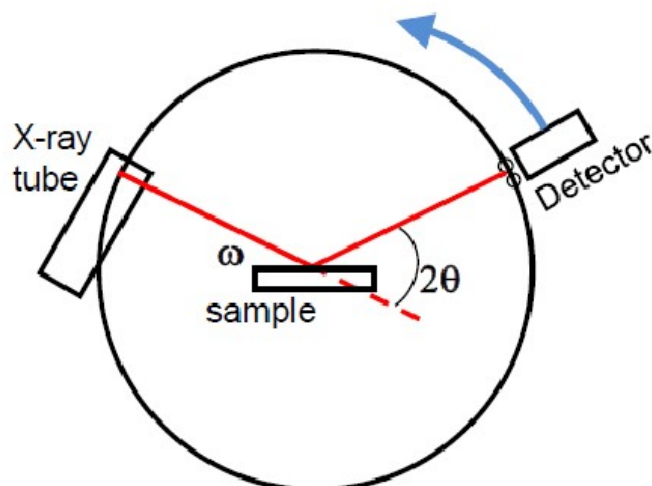


Figura 3.4: Schema della geometria Bragg-Brentano [96]

Nel presente lavoro di tesi, tale analisi è stata effettuata utilizzando il diffrattometro *X'PERT3 Panalytical* e si sono eseguite sia scansioni ad alti angoli sia scansioni a bassi angoli al fine di determinare, rispettivamente, la struttura amorfa o cristallina dei campioni ottenuti e la presenza, nelle loro strutture, di un ordine a lungo raggio.



### 3.3.5 Spettroscopia UV-Vis

Questa tecnica spettroscopica permette di ottenere informazioni di tipo qualitativo e quantitativo e si basa sul fenomeno per cui l'assorbimento di una radiazione elettromagnetica da parte di una molecola determina un salto degli elettroni da un orbitale ad uno successivo.[97] In particolare, gli elettroni passano da un orbitale di legame ( $\sigma$ ,  $\pi$ ) o di non legame ( $n$ ) a bassa energia ad uno di antilegame non occupato ( $\sigma^*$ ,  $\pi^*$ ,  $n^*$ ) avente maggiore energia. [97] In base, quindi, ai picchi di assorbimento caratteristici di ciascuna molecola, è possibile determinare la natura dei composti presenti nel campione analizzato. [97]

Per effettuare questo tipo di analisi, si è utilizzato lo strumento *Lambda 25 Perkin Elmer*, ponendo all'interno di cuvettes di quarzo con cammino ottico di 1 cm le soluzioni da analizzare. In particolare, questa tecnica è stata utilizzata per valutare la concentrazione di Blu di metilene presente nelle varie soluzioni ottenute durante il test di adsorbimento illustrato nel paragrafo successivo. Ogni misura è stata ripetuta tre volte e la curva risultante ne rappresenta la media.

### 3.4 Test di adsorbimento con blu di metilene

Al fine di valutare la capacità di adsorbimento degli ibridi silice-ciclodestrina nei confronti di potenziali inquinanti, si è deciso di effettuare una prova preliminare, basata su lavori presenti in letteratura, [98] [99] utilizzando come molecola modello da adsorbire il blu di metilene (BM). Il test è stato svolto sia sui campioni massivi sia sui campioni in polvere (ottenuti macinando manualmente i campioni massivi).

Dopo aver preparato una soluzione acquosa con pH circa neutro (pari a 7.9) e con concentrazione di BM pari a 15 mg/L, i test sono stati effettuati miscelando manualmente a temperatura ambiente il campione ibrido e la soluzione con un rapporto di 10 mg di materiale in 20 mL di soluzione. [98] [99]

Completata l'agitazione, l'assorbanza delle soluzioni è stata misurata tramite spettroscopia UV-Vis in tempi successivi, ovvero dopo 30 minuti, 3 ore e 24 ore di immersione.

Per confronto, la stessa procedura è stata ripetuta anche su un campione denso di silice e bMCD realizzato in un precedente lavoro di tesi [87], su una silice mesoporosa commerciale (SBA-15) e sulla bMCD pura, tutti sottoforma di polveri.

I risultati ottenuti mediante il test di adsorbimento e le tecniche di caratterizzazione illustrate precedentemente sono riportati nel capitolo «Risultati».



## 4. Sintesi

Nel presente capitolo vengono presentate le diverse prove di sintesi effettuate. Tali prove possono essere divise in due gruppi: un gruppo di sintesi sol-gel in ambiente acido e uno in ambiente acido-basico.

### 4.1 Primo metodo di sintesi

Come anticipato nel capitolo precedente, le prime quattro sintesi sono state ottenute seguendo la stessa procedura in ambiente acido riportata in un lavoro di tesi precedente di Alessi [87], variando in alcuni casi i contenuti di ciclodestrina e colando la soluzione in alcuni cilindretti di vetro (aventi tutti diametro interno di 10 mm e lunghezza variabile compresa tra 20 e 25 mm).

Anche in questo lavoro di tesi si sono utilizzati come precursore di silice il TMOS, come mezzo di dispersione H<sub>2</sub>O, bMCD come additivo, HCl come catalizzatore e infine anche l'etanolo (EtOH) per lo scambio di solvente (necessario per l'essiccamento in CO<sub>2</sub> supercritica).

#### 4.1.1 Sintesi aerogel silice- $\beta$ -metil-ciclodestrina SCD\_45\_1 (1° sintesi ibrido silice-CD con 45% wt. di bMCD)

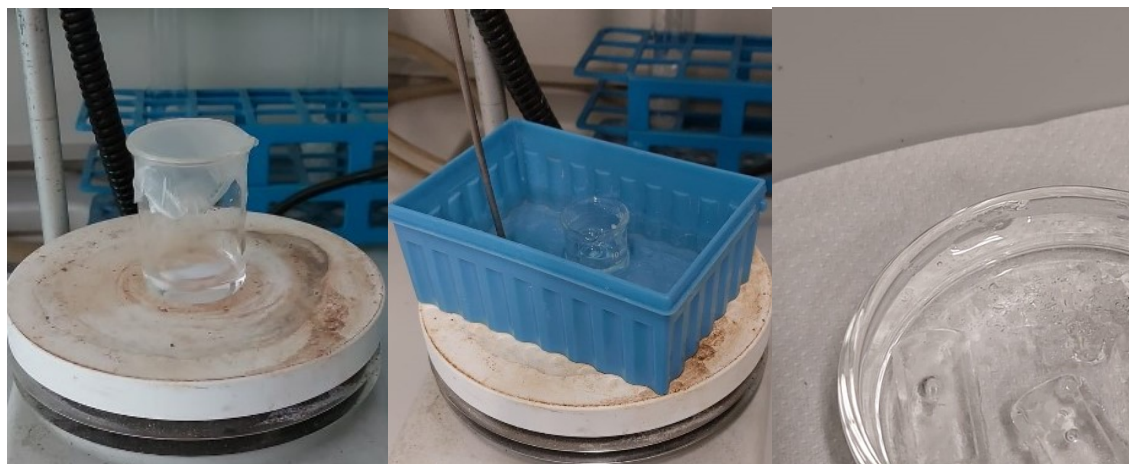
Per la prima sintesi sono stati seguiti gli stessi rapporti molari presentati nel lavoro di Alessi [87] che corrispondono ad un contenuto teorico in massa di bMCD di circa 45% sul materiale finale. Nello specifico, la sintesi è stata ottenuta aggiungendo 2.0 g di bMCD a 3.0 g di H<sub>2</sub>O all'interno di un beaker; la soluzione è stata poi posta a miscelazione su piastra per 10 minuti a circa 200 rpm. In seguito, sono state aggiunte 2/3 gocce di HCl in modo tale da raggiungere un pH compreso tra 1 e 2. Poi, sono stati aggiunti 3.9 mL di TMOS goccia a goccia e si è versata la soluzione all'interno di cilindri di vetro posti in verticale in un secondo beaker fino a riempirli del tutto. Infine, si è immerso il secondo beaker in un recipiente contenente acqua posto su una piastra riscaldata, in modo da ottenere la gelificazione della soluzione a bagnomaria. Quest'ultima è avvenuta dopo 5 ore a 40°C. Tale temperatura è stata scelta in accordo con quanto emerso dal lavoro di Alessi dove, qualora veniva adottata una temperatura maggiore, si verificava la degradazione della ciclodestrina.

Una volta avvenuta la gelificazione, i cilindri contenenti i campioni di gel sono stati estratti dal beaker e posti orizzontalmente su una piastra di Petri. Inizialmente si è provato ad estrarre i campioni dai cilindri di vetro senza romperli, ma questa operazione è risultata difficoltosa in quanto il gel aveva aderito saldamente alle superfici interne e per questo motivo si è deciso di lasciarli al loro interno. Successivamente si è proceduto ad effettuare lo scambio di solvente, realizzando dapprima due soluzioni, una soluzione satura di bMCD in EtOH e una soluzione satura di bMCD in acqua, che poi sono state mescolate nelle seguenti proporzioni:

- Si è preparata una soluzione costituita per il 25% dalla prima soluzione e per il 75% dalla seconda; essa è stata poi versata fino a ricoprire totalmente i cilindri.
- Dopo circa 22 ore, i cilindri sono stati trasferiti su un'altra piastra di Petri e ricoperti di una soluzione costituita per il 50% dalla prima soluzione e 50% dalla seconda.
- Dopo altre 22 ore si è ripetuta la procedura usando una soluzione costituita per il 75% e 25% dalla prima e seconda soluzione rispettivamente.

- Trascorse altre 23 ore, sono stati immersi nella prima soluzione allo stato puro (quella contenente EtOH).

Terminato lo scambio di solvente, si è proceduto all'essiccamento in  $scCO_2$  ad una temperatura di  $40^\circ C$  ed una pressione di 120 bar per un periodo di tempo (necessario per estrarre il solvente dai campioni cilindrici di diametro interno pari a 10 mm) di 90 minuti. Nella Figura 4.1, è possibile vedere alcune delle fasi della sintesi appena descritta. I campioni, una volta essiccati, presentavano un aspetto vetroso ed erano visibilmente collassati, a indicazione che la sintesi e l'essiccamento non hanno portato all'ottenimento di un aerogel.

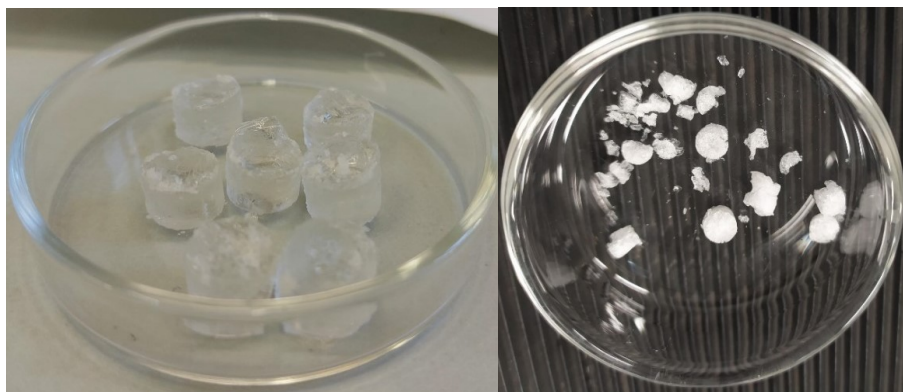


**Figura 4.1:** A sinistra la fase di miscelazione della soluzione bMCD e  $H_2O$ , al centro la fase di gelificazione a bagnomaria a  $40^\circ C$  e a destra i campioni durante il primo scambio di solvente.

#### **4.1.2 Sintesi aerogel silice- $\beta$ -metil-ciclodestrina SCD\_45\_2 (2° sintesi ibrido silice-CD con 45% wt. di bMCD)**

La seconda sintesi è stata realizzata come la prima, ma ottimizzando il trattamento termico di gelificazione. A differenza dalla prima sintesi, infatti, il beaker contenente i campioni è stato immerso in acqua non a temperatura ambiente e poi successivamente riscaldata, bensì in acqua già in temperatura (a  $40^\circ C$ ). In tal modo, la gelificazione della soluzione è avvenuta dopo 2 ore. Una volta avvenuta la gelificazione, si sono preparate le due soluzioni usate per effettuare gli scambi e si è seguita la stessa procedura illustrata per la prima sintesi.

Dopo il quarto scambio, si è effettuata l'essiccamento in  $scCO_2$ ; anche questa fase è stata modificata rispetto alla prima sintesi in quanto è stata aggiunta una prima fase di flussaggio (10 L/min per 5 min) per eliminare il solvente intorno ai campioni. Come si può notare dalla fig. 4.2, anche da questa seconda sintesi i campioni essiccati presentavano un aspetto vetroso e la struttura collassata, indicativi del fatto che i prodotti ottenuti non fossero degli aerogel.



**Figura 4.2:** A sinistra i campioni SCD\_45\_2 dopo gelificazione, a destra i campioni dopo asciugatura in  $scCO_2$ .

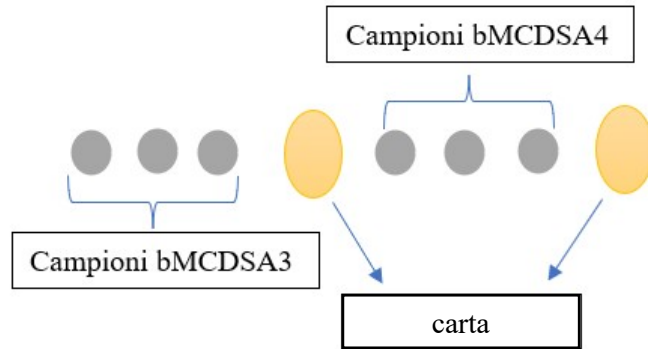
### **4.1.3 Sintesi aerogel silice- $\beta$ -metil-ciclodestrina SCD\_22 e SCD\_15 (ibridi silice-CD con 22% e 15% wt. di bMCD)**

Visti i risultati insoddisfacenti delle prime due sintesi e la consistenza non ottimale dei primi due gel, per le sintesi successive si è provato a ridurre il contenuto di bMCD. La terza e quarta sintesi sono state realizzate, quindi, riducendo alla metà e a un terzo, rispettivamente, il contenuto di bMCD rispetto alle prime due sintesi. In due beaker sono stati posti, rispettivamente:

- 0.50 g di bMCD e 1.5 g di  $H_2O$
- 0.33 g di bMCD e 1.5 g di  $H_2O$

Le due soluzioni sono poi state poste a miscelazione su piastra per circa 10 minuti, ponendo a riscaldare parallelamente l'acqua fino a raggiungere i  $40^\circ C$ . Una volta terminata la miscelazione si sono aggiunte 2 gocce di HCl alle due soluzioni al fine di renderle acide. Sono stati aggiunti 1.9 mL di TMOS goccia a goccia e le soluzioni sono poi state versate in altri due beaker contenenti i cilindri di vetro. I beaker sono stati immessi all'interno del contenitore di acqua per un periodo di tempo sufficiente a raggiungere la gelificazione, avvenuta dopo 2 ore. Dopodiché si sono preparate le due soluzioni usate per effettuare gli scambi e si è seguita la stessa procedura illustrata per il primo campione.

Dopo il quarto scambio, si è effettuato un unico essiccamento in  $scCO_2$ , separando i campioni ottenuti attraverso la 3° sintesi da quelli ottenuti mediante la 4° con dei cilindri di carta, secondo lo schema sottostante (Figura 4.3). Al termine di questa ultima fase i campioni non risultavano essere completamente essiccati, probabilmente a causa della presenza della carta, motivo per cui negli essiccamenti successivi essa non è stata più utilizzata. Poiché anche in questo caso i campioni ottenuti da entrambe le sintesi mostravano le stesse caratteristiche di quelli precedenti e quindi non erano degli aerogel, si è deciso di adottare un nuovo metodo di sintesi.



**Figura 4.3:** Schema disposizione dei campioni all'interno dell'autoclave.

## 4.2 Secondo metodo di sintesi

Poiché i vari tentativi di sintesi in ambiente acido non hanno portato ad ottenere dei gel di consistenza adeguata e, di conseguenza, degli aerogel, è stato deciso di cambiare strategia, utilizzando un altro tipo di sintesi. Le ultime tre sintesi sono state realizzate prendendo come riferimento la sintesi di un aerogel di silice proposta da Rao et al. [88] e realizzata usando il TEOS come precursore siliceo, l'etanolo come mezzo di dispersione e l'acido ossalico e l'idrossido di ammonio come catalizzatori. Utilizzando sia un catalizzatore acido sia uno basico, il tempo necessario per la gelificazione di tale processo sol-gel risulta essere ridotto. Inoltre, trattandosi di una sintesi in etanolo, non è più necessario eseguire alcun passaggio di scambio di solvente prima dell'asciugatura supercritica.

In questo lavoro di tesi, rispetto al lavoro di Rao et al., si è sostituito l'acido ossalico con l'acido citrico per praticità sperimentale. Nel lavoro di riferimento, sono stati condotti diversi esperimenti variando le quantità dei reagenti al fine di evidenziare l'influenza di questi sulle caratteristiche finali degli aerogel. [88] Dai risultati, emerge che gli aerogel con le migliori proprietà fossero quelli ottenuti:

- utilizzando un rapporto molare TEOS:EtOH:soluzione acida:soluzione basica pari a 1:6.9:3.5:2.2; [88]
- usando delle concentrazioni delle soluzioni acida e basica, rispettivamente pari a 0.001 M e 1 M; [88]
- aspettando un periodo di tempo pari a 24 ore prima dell'aggiunta del secondo catalizzatore. [88]

Per questo lavoro di tesi, sono state calcolate le seguenti quantità di reagenti da utilizzare in modo da mantenere gli stessi rapporti molari del lavoro di Rao:

- 12.5 g di TEOS
- 19.4 g di etanolo
- 3.80 g acido citrico 0.001 M
- 2.40 g idrossido di ammonio 0.5 M; la concentrazione del catalizzatore basico è stata dimezzata rispetto a quella del lavoro di Rao, per consentire dei tempi di gelificazione più lunghi e compatibili con le operazioni di colatura della soluzione negli stampi.

Per le prime due sintesi, si è deciso di ottenere dei campioni con contenuto in peso di ciclodestrina pari al 15% mentre, per la terza sintesi, tale contenuto è stato fissato al 10%. A tale scopo, per valutare le quantità necessarie di bMCD da inglobare nella soluzione, si è calcolata innanzitutto la quantità di silice prodotta, ipotizzando che tutto il precursore reagisca (equazione 4.1):

$$\frac{12.5 \text{ g}}{208.33 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0.06 \text{ mol di SiO}_2 \quad (4.1)$$

$$\Rightarrow 0.06 \text{ mol} \cdot 60.08 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 3.6 \text{ g di SiO}_2 \text{ prodotta}$$

Dove 208.33 g/mol è la massa molare del TEOS, 60.08 g/mol la massa molare della SiO<sub>2</sub>. Dunque, per ottenere il 15% in peso di bMCD, si evince che sia necessario inglobarne 0.6 g (equazione 4.2). Infatti:

$$x = 0.15(x + 3.6 \text{ g SiO}_2) \quad \text{dove } x = \text{g bMCD} \quad (4.2)$$

$$\Rightarrow x = \frac{0.54 \text{ g}}{0.85} \approx 0.6 \text{ g di bMCD}$$

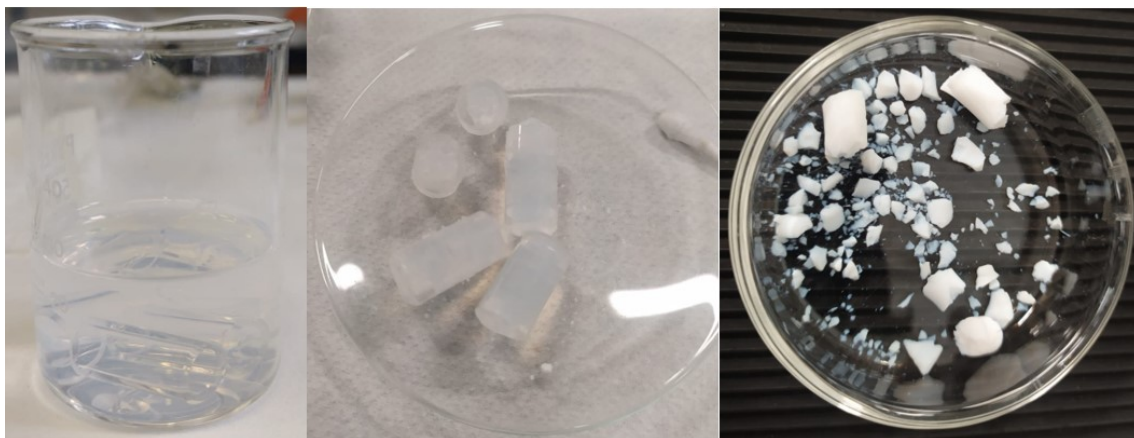
Analogamente, per avere un contenuto del 10%, si è ricavato un quantitativo di bMCD da inglobare pari a 0.4 g.

Poiché il valore di volume di soluzione madre ipotizzato risultava essere troppo elevato rispetto al numero di campioni che si volevano creare, si sono poi scalati i valori dei reagenti di 1/2, 1/10 e 1/3 rispettivamente per i campioni ASCD\_15\_40, ASCD\_15\_100 e ASCD\_10\_40.

#### **4.2.1 Sintesi aerogel silice-β-metil-ciclodestrina ASCD\_15\_40 (ibrido silice-CD con 15% wt. di bMCD essiccato a 40°C)**

Questa sintesi è stata ottenuta preparando, all'interno di un beaker, la soluzione contenente 0.33 g di bMCD e 9.7 g di EtOH. Tale soluzione è stata poi messa in agitazione su piastra per 5 minuti a circa 300 rpm prima di aggiungere 1.9 g di acido citrico 0.001 M e 6.6 mL di TEOS (corrispondenti a 6.2 g). Dopodiché, la soluzione è stata posta ad agitazione per 24 ore a temperatura ambiente, al termine delle quali si sono aggiunti 1.2 g di idrossido di ammonio 0.5 M. Dopo un'ulteriore fase di miscelazione su piastra della durata di 5 minuti a 300 rpm, si è poi colata la soluzione all'interno di un altro beaker contenente i cilindretti di vetro disposti in orizzontale. Come ci si aspettava, tramite catalisi in 2 step si è riusciti ad ottenere la gelificazione della soluzione in un tempo pari a 1 ora, periodo dimezzato rispetto alla sintesi precedente.

Avvenuta la gelificazione, si è proceduto con la fase di invecchiamento depositando un piccolo strato di soluzione satura di bMCD in EtOH sulla superficie del gel, in maniera da evitarne l'essiccamento; tale strato è stato mantenuto per 72 ore prima di effettuare l'asciugatura in scCO<sub>2</sub> (40°C, 120 bar, 90 min). A titolo di confronto, una parte del gel non è stato inserito nell'autoclave ma è stata lasciata asciugare all'aria, in modo da ottenere uno xerogel. Nelle immagini rappresentate in fig. 4.4 è possibile notare alcune fasi della sintesi.



**Figura 4.4:** A sinistra la fase di gelificazione, al centro i campioni estratti dai cilindri prima dell'essiccamento in  $scCO_2$ , a destra i campioni dopo la fase di essiccamento.

A differenza dei casi precedenti, in questo caso si è riusciti ad estrarre i campioni dai cilindri di vetro al termine della fase di invecchiamento senza romperli. Tuttavia, come si può notare dalla figura, al termine dell'essiccamento alcuni dei campioni si erano fratturati. Per questo motivo, per le fasi di essiccamento successive, si è deciso di mantenere i campioni all'interno dei cilindri.

#### **4.2.2 Sintesi aerogel silice- $\beta$ -metil-ciclodestrina ASCD\_15\_100 (ibrido silice-CD con 15% wt. di bMCD essiccato a 100°C)**

Questa sintesi è stata ottenuta aggiungendo 0.065 g di bMCD a 1.9 g di EtOH all'interno di un beaker. La soluzione così ottenuta è stata poi messa in agitazione su piastra per una durata di 5 minuti a 300 rpm prima di aggiungere 0.39 g di acido citrico 0.001 M e 1.2 mL di TEOS. Il tutto è stato poi rimesso in agitazione su piastra alla stessa velocità per 24 ore, al termine delle quali si sono aggiunti 0.24 g di idrossido di ammonio 0.5 M. Dopo un'ulteriore miscelazione per 5 minuti, si è poi colata la soluzione in un beaker contenente i cilindretti di vetro. Anche in questa seconda sintesi la gelificazione è avvenuta in 1 ora. Una volta ottenuto il gel, si è proceduto a depositare sulla sua superficie un piccolo strato di soluzione satura di bMCD in EtOH e ad invecchiare il campione per 72 ore prima di effettuare l'essiccamento in  $scCO_2$ .

L'operazione di essiccamento è stata condotta alla stessa pressione e per lo stesso periodo di tempo delle precedenti sintesi ma la temperatura è stata aumentata fino a 100°C per verificare se ciò apportasse un miglioramento delle proprietà finali dei campioni. I campioni così ottenuti non erano fratturati, ma, visivamente, sembravano aver subito un ritiro volumico non trascurabile (Figura 4.5).





**Figura 4.5:** Campione ASCD\_15\_100 dopo la fase di essiccamento.

### **4.2.3 Sintesi aerogel silice- $\beta$ -metil-ciclodestrina ASCD\_10\_40 (ibrido silice-CD con 10% wt. di bMCD essiccato a 40°C)**

L'ultima sintesi è stata ottenuta come la sintesi ASCD\_15\_40, ma con un contenuto inferiore di bMCD, pari al 10% (al posto del 15%). Per la sintesi si è proceduto preparando una soluzione contenente 0.14 g di bMCD e 6.5 g di EtOH. La soluzione è stata poi messa in agitazione su piastra per 5 minuti a 300 rpm prima di aggiungere 1.3 g di acido citrico 0.001 M e successivamente 4.2 g di TEOS. Il tutto è stato poi rimesso in agitazione per 24 ore, al termine delle quali si sono aggiunti 0.80 g di idrossido di ammonio 0.5 M. Dopo un'ulteriore agitazione per altri 5 minuti, si è poi colata la soluzione in un beaker contenente i cilindretti di vetro fino a coprirli completamente. Anche in questo caso, grazie alla reazione catalisi in 2 step, si è ottenuta la gelificazione in 1 ora. Dopodiché, si è proceduto con la deposizione sulla superficie del gel di un piccolo strato di soluzione satura di bMCD in EtOH; i campioni sono stati così conservati per 72 ore prima di effettuare l'essiccamento in scCO<sub>2</sub> (40°C, 120 bar, 90 min).

Analogamente alla procedura descritta nel paragrafo 4.2.1, una parte del gel non è stato inserito nell'autoclave ma è stato lasciato asciugare all'aria, in modo da formare uno xerogel. Come si può notare dalla immagine centrale della Figura 4.6, gli aerogel ottenuti presentano una contrazione volumica trascurabile, in quanto dopo l'essiccamento il campione è ancora adeso al cilindro di vetro usato come stampo. Questa procedura di sintesi ha quindi permesso di ottenere campioni di tipo monolitico.



**Figura 4.6:** A sinistra la fase di invecchiamento, al centro e a destra ASCD\_10\_40 un campione dopo la fase di essiccamento.

In conclusione, le sintesi in ambiente acido non hanno portato all'ottenimento di campioni soddisfacenti e, quindi, non sono stati caratterizzati. Le sintesi acido-basiche, invece, hanno permesso di ottenere dei campioni soddisfacenti e con un ritiro volumico limitato. Per questi motivi, i campioni ASCD\_15\_40, ASCD\_15\_100 e ASCD\_10\_40 sono stati caratterizzati approfonditamente e i risultati di tali analisi vengono illustrati nel capitolo seguente.

## 5. Risultati

In questo capitolo vengono presentati i risultati relativi alle prove di caratterizzazione effettuate sui campioni ASCD\_15\_40, ASCD\_15\_100 e ASCD\_10\_40, cui contenuti teorici di bMCD e relative temperature di essiccamento sono riepilogate nella tabella sottostante (Tabella 5.1).

**Tabella 5.1:** Contenuto teorico di bMCD e temperatura di essiccamento dei tre campioni ottenuti.

Campioni	ASCD_15_40	ASCD_15_100	ASCD_10_40
Contenuto teorico bMCD (wt%)	15	15	10
T essiccamento (°C)	40	100	40

Tali tecniche di caratterizzazione sono state effettuate sia sui campioni massivi sia sui campioni sotto forma di polveri (ottenute macinando omogeneamente i primi).

### 5.1 Risultati delle prove effettuate sui campioni massivi

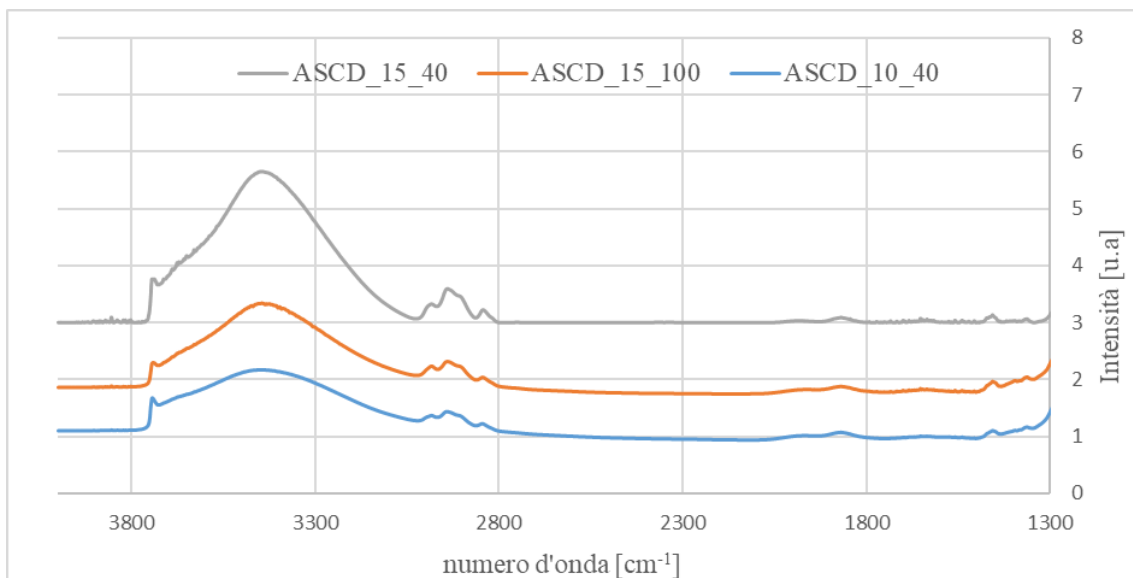
Sui campioni massivi sono state effettuate tutte le caratterizzazioni descritte nel capitolo 3: analisi termogravimetrica (ATG), diffrattometria a raggi X (XRD), spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (FT-IR), analisi di adsorbimento/desorbimento di azoto e di adsorbimento di blu di metilene.

#### 5.1.1 Spettroscopia FT-IR

In Figura 5.1 si riportano gli spettri FT-IR dei tre campioni ottenuti sperimentalmente; da tali spettri è possibile notare picchi caratteristici sia della silice che della ciclodestrina, ad indicazione del fatto che i materiali in esame sono effettivamente degli ibridi di questi due composti. In particolare, è possibile notare:

- La banda tra 3300 e 3500  $\text{cm}^{-1}$  attribuibile allo stretching dei gruppi -OH interagenti [100] e il picco intorno a 3700  $\text{cm}^{-1}$  attribuibile invece ai gruppi -OH isolati [101] della silice;
- un insieme di picchi intorno a 2900  $\text{cm}^{-1}$ , attribuibile allo stretching di legami C-H, [102] cioè alla presenza di una fase organica, in questo caso rappresentata dalla ciclodestrina.

Per queste misure non è stato necessario ricorrere al KBr in quanto le pastiglie ottenute macinando manualmente i campioni avevano visibilmente un elevato grado di trasparenza.



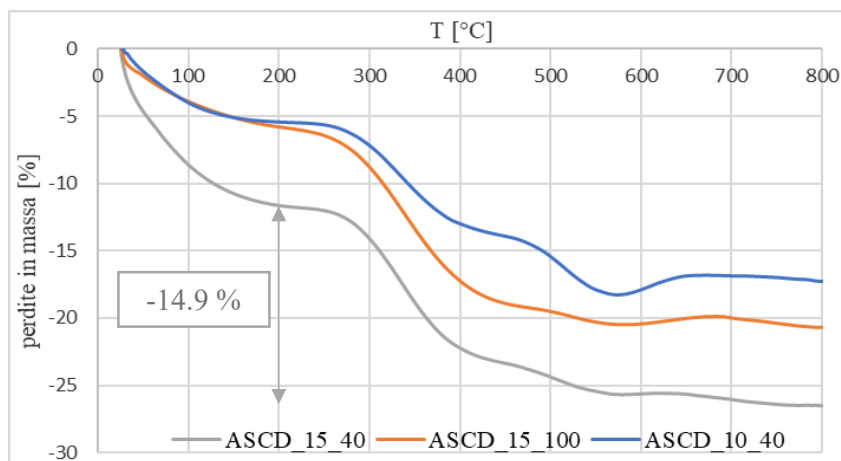
**Figura 5.1:** Spettro FT-IR campioni ASCD\_15\_40, ASCD\_15\_100 e ASCD\_10\_40 in vuoto.

### 5.1.2 Analisi termogravimetrica (ATG)

Nel grafico in Figura 5.2 vengono riportate le curve che rappresentano le perdite in massa percentuali dei campioni ASCD\_15\_40, ASCD\_15\_100 e ASCD\_10\_40. Tali perdite sono state calcolate mediante la formula (5.1):

$$\text{perdite \%} = \frac{\Delta m_{i,t}}{m_{i,in}} \cdot 100 \quad (5.1)$$

dove  $\Delta m_{i,t}$  rappresenta la variazione di massa del campione *i-esimo* ad un certo istante di tempo *t* fornita dall'analisi termogravimetrica (ATG) e  $m_{i,in}$  rappresenta la massa iniziale del campione *i-esimo* posta all'interno del crogiolo e soggetta ad un riscaldamento di 10 °C al minuto fino a raggiungere gli 800 °C. Mediante queste analisi è stato possibile valutare la frazione massica di bMCD dei campioni ottenuti. Infatti, la silice non si degrada nell'intervallo di temperature sopra indicato, mentre la ciclodestrina presenta una temperatura di degradazione pari a circa 180 °C. Per valutare il suo contenuto in peso, per ciascuno dei tre campioni si calcola la differenza tra le perdite in massa a 200 °C e quelle a 800 °C, in quanto le perdite di massa tra 25 e 200 °C sono imputabili all'acqua fisisorbita sui campioni.



**Figura 5.2:** Perdite in massa dei campioni mediante misure ATG.

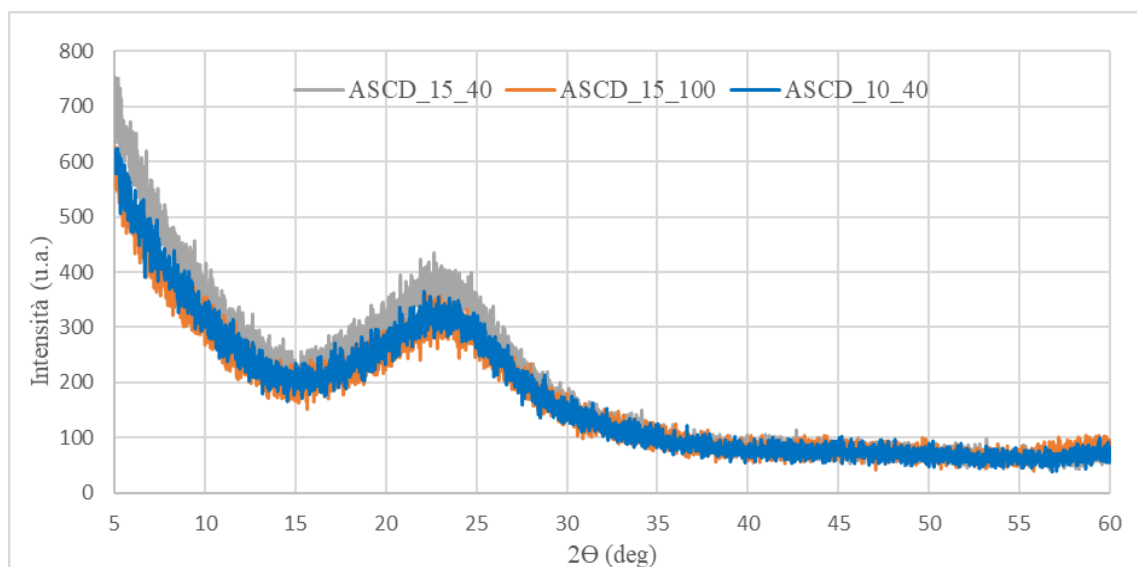
Le frazioni massiche teoriche e misurate della bMCD nei tre campioni ottenuti sono riportate nella Tabella 5.2. I contenuti teorici sono stati calcolati sulla base delle quantità di composto inserite nel bagno di sintesi, come riportato nel capitolo 4. Le misure ATG confermano che il processo di sintesi ha permesso di incorporare con successo la bMCD nei materiali e che la percentuale in massa di bMCD misurata è prossima a quella teorica (15 % per i campioni ASCD\_15\_40 e ASCD\_15\_100, 12 % per il campione ASCD\_10\_40). Eventuali scostamenti possono essere imputabili a fenomeni minori (come la condensazione dei silanoli della silice, che può causare una contenuta perdita di massa) e a incertezze intrinseche nella misura.

**Tabella 5.2:** Contenuto % di bMCD nei tre campioni.

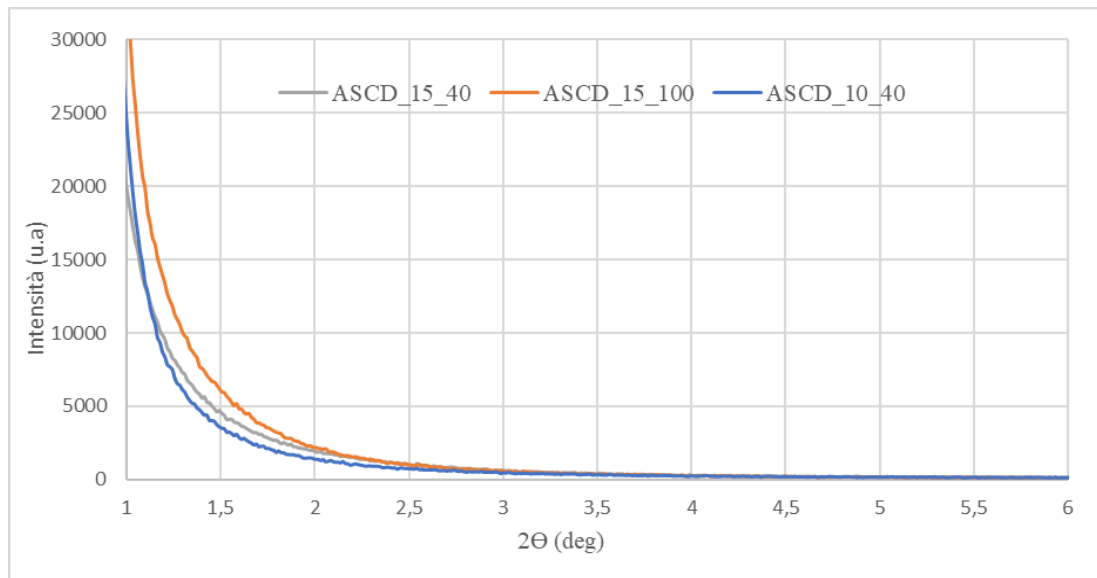
Campioni	ASCD_15_40	ASCD_15_100	ASCD_10_40
Contenuto bMCD misurato (%)	15	15	12
Contenuto bMCD teorico (%)	15	15	10

### 5.1.3 Diffrazione a raggi X (XRD)

Nelle Figure 5.3 e 5.4 vengono riportati gli spettri XRD rispettivamente ad alto e a basso angolo dei tre campioni. Nella Figura 5.3, le curve non presentano picchi, ma solo una larga banda tra 15 e 30 °, ad indicazione del fatto che i materiali in esame sono amorfi. L'assenza di picchi marcati anche a bassi angoli (Figura 5.4) indica l'assenza di un ordine a lungo raggio e suggerisce che l'eventuale mesoporosità dei materiali non è di tipo ordinato.



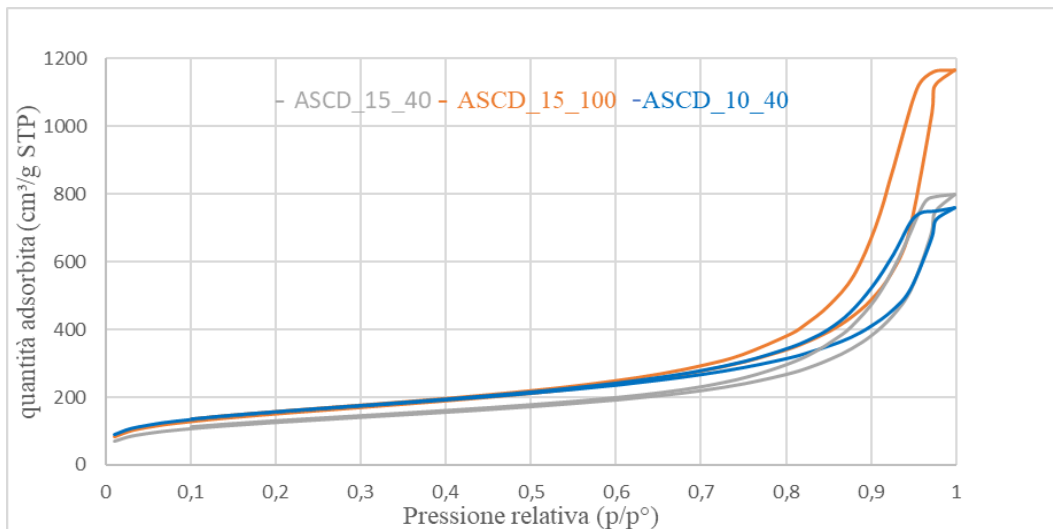
**Figura 5.3:** Spettri XRD ad alti angoli dei campioni ASCD\_15\_40, ASCD\_15\_100 e ASCD\_10\_40.



**Figura 5.4:** Spettri XRD a bassi angoli dei campioni ASCD\_15\_40, ASCD\_15\_100 e ASCD\_10\_40.

### 5.1.4 Analisi di adsorbimento/desorbimento di azoto.

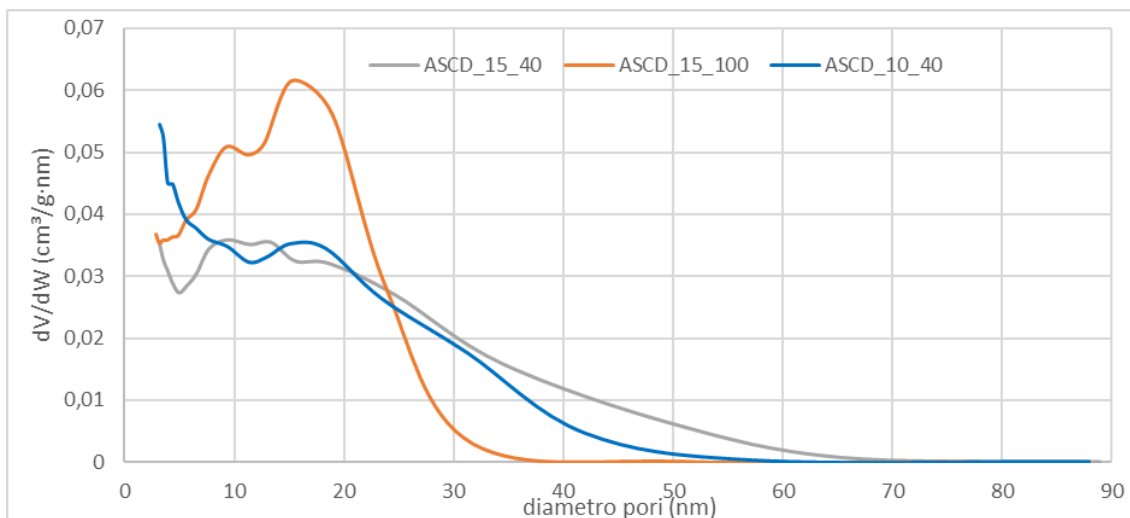
Come anticipato nel capitolo 3, da questo tipo di analisi è possibile ricavare diverse informazioni riguardo la struttura porosa del campione in esame. Una prima informazione è fornita dalle isoterme di adsorbimento e desorbimento di azoto in quanto, in base ai loro andamenti, esse permettono di identificare subito se il materiale sia micro-, meso-, macroporoso o non poroso. Inoltre, nel caso in cui il materiale sia poroso, in base al tipo di coppia di isteresi è possibile avere anche un'indicazione della geometria dei pori. Per questo motivo, in Figura 5.5, vengono riportate le isoterme dei tre campioni di aerogel ottenuti sperimentalmente. Secondo il report della IUPAC [91], tali curve possono essere attribuite a delle isoterme di tipo IV e quindi i campioni risultano essere mesoporosi (diametro dei pori compreso tra 2 e 50 nm), mentre la forma del cappio ricorda quella di tipo H1 o H2b (indice di sistemi con struttura porosa complessa).



**Figura 5.5:** Isotherme di adsorbimento/desorbimento di azoto dei campioni ASCD\_15\_40, ASCD\_15\_100 e ASCD\_10\_40.

Da questo tipo di analisi è possibile ottenere anche la distribuzione dei pori in desorbimento calcolata mediante metodo BJH. Il metodo BJH è applicabile nel caso di pori dalla forma cilindrica e mette in relazione il volume o l'area all'interno dei pori in funzione del loro diametro. Tale metodo viene applicato di solito ai materiali che presentano dei mesopori (il cui diametro è compreso tra 2 e 50 nm). [103]

Le distribuzioni dei pori presenti nei tre campioni ottenuti sperimentalmente sono rappresentate nella Figura 5.6. Da tale figura è possibile notare diversi andamenti. In particolare, le distribuzioni dei campioni ASCD\_15\_40 (15 % wt. di bMCD) e ASCD\_10\_40 (12% wt. di bMCD) risultano essere più ampie rispetto a quella del campione ASCD\_15\_100 (15 % wt. di bMCD ma essiccato a 100°C). In particolare, quest'ultimo presenta dei pori dal diametro compreso tra 2 e 35 nm ad indicazione quindi di una struttura mesoporosa, mentre gli altri due campioni, anch'essi prevalentemente mesoporosi, presentano in minor misura anche dei pori dal diametro maggiore di 50 nm (e, quindi, dei macropori). Ciò può essere dovuto alle differenti condizioni di essiccamento in  $scCO_2$ ; dunque, una minor temperatura di essiccamento permette di preservare anche alcuni macropori. Inoltre, è possibile notare che tutte le distribuzioni presentano all'incirca lo stesso picco e, dunque, un diametro medio dei pori presenti nei tre campioni intorno a 15 nm.



**Figura 5.6:** Distribuzione pori in desorbimento BJH dei campioni ASCD\_15\_40, ASCD\_15\_100, ASCD\_10\_40.

Una terza informazione che è possibile ottenere da questa analisi riguarda le superfici specifiche (tramite modello Brunauer–Emmett–Teller, BET) e i volumi porosi; i valori di tali parametri per i tre campioni ottenuti sono riportati in Tabella 5.3. Da tali valori si evince come tutti i campioni massivi presentino elevati valori di superficie specifica e volume poroso; si sottolinea come entrambe queste caratteristiche siano funzionali per un eventuale utilizzo di questi materiali come adsorbenti.

**Tabella 5.3:** Volumi porosi e superfici specifiche dei campioni ASCD\_15\_40, ASCD\_15\_100, ASCD\_10\_40.

Campioni	ASCD_15_40	ASCD_15_100	ASCD_10_40
Superficie specifica [m <sup>2</sup> /g]	450	540	550
Volume poroso [cm <sup>3</sup> /g]	1.2	1.8	1.2

Infine, misurando il diametro e il peso dei campioni monoliti è stato possibile effettuare una stima delle loro densità apparenti. Tali stime sono risultate pari a 0.16, 0.15 e 0.12 cm<sup>3</sup>/g per i campioni ASC\_15\_40, ASCD\_15\_100 e ASCD\_10\_40 rispettivamente. Tali valori rientrano nel range di densità tipico degli aerogel. [3]

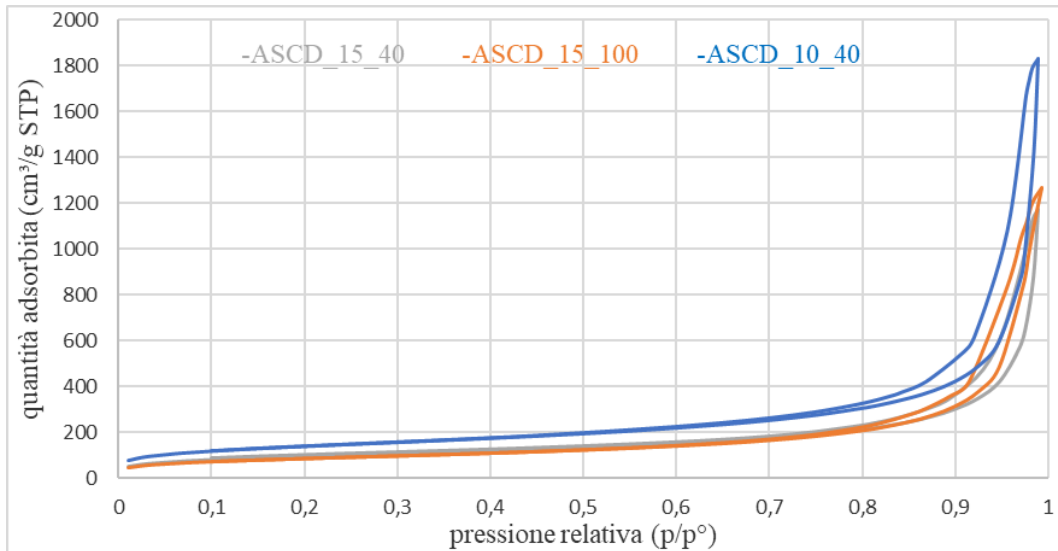
## 5.2 Risultati delle prove effettuate sui campioni in polvere

Sui campioni in polvere sono state effettuate le seguenti caratterizzazioni: analisi di adsorbimento/desorbimento di azoto e test di adsorbimento di blu di metilene.

### 5.2.1 Analisi di adsorbimento/desorbimento di azoto

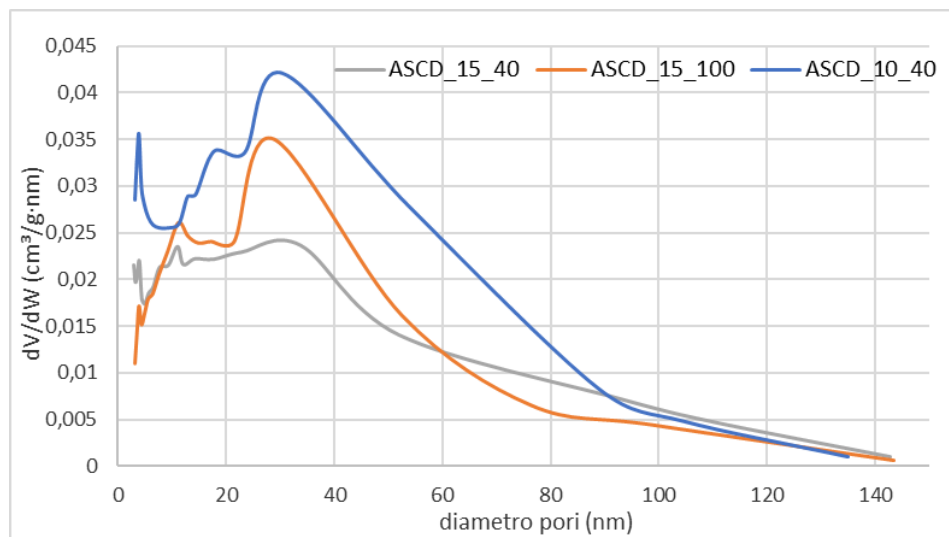
In Figura 5.7 vengono riportate le isoterme di adsorbimento/desorbimento di azoto dei campioni ASCD\_15\_40, ASCD\_15\_100 e ASCD\_10\_40 sotto forma di polveri. In questo caso, in accordo con la classificazione fornita da IUPAC, le isoterme sono di tipo II (indice di macroporosità interparticellare) con cappi di isteresi dovuti alla condensazione nei volumi interparticellari. [91]





**Figura 5.7:** Isotherme di adsorbimento/desorbimento di azoto per i campioni ASCD\_15\_40, ASCD\_15\_100 e ASCD\_10\_40 in polvere.

Nella Figura 5.8 vengono riportate le distribuzioni dei pori in desorbimento calcolate mediante metodo BJH per i tre campioni in esame. In questo caso si può notare come tutte le distribuzioni siano molto ampie, anche quella del campione ASCD\_15\_100 che, sotto forma di massivo, presenta un diametro massimo di 35 nm. In particolare, i campioni sotto forma di polvere presentano sia mesopori, che macropori che raggiungono anche diametri sopra i 100 nm. In questo caso, i campioni presentano un diametro medio dei pori di circa 30 nm, valore raddoppiato rispetto a quello dei campioni massivi.



**Figura 5.8:** Distribuzione dei pori in desorbimento BJH dei campioni ASCD\_15\_40, ASCD\_15\_100 e ASCD\_10\_40 in polvere.

Nella Tabella 5.4 vengono riportati a confronto i valori di superfici specifiche e volumi porosi dei campioni in polvere e sotto forma di massivi. Per tutti i campioni si osserva una diminuzione della superficie specifica, probabilmente causata dal collasso meccanico indotto dalla macinazione del network poroso dei campioni massivi. I volumi porosi, invece, aumentano, presumibilmente grazie alla presenza di volumi interparticellari; in particolare, il

campione che presenta il valore più elevato (più che raddoppiato rispetto al valore del corrispettivo massivo) è l'ASCD\_10\_40 ovvero quello a minor contenuto di bMCD. Da tali valori, quindi, si può intuire che le proprietà di adsorbimento delle polveri possano essere differenti da quelle dei campioni massivi.

**Tabella 5.4:** Superfici specifiche e volumi porosi dei campioni ASCD\_15\_40, ASCD\_15\_100 e ASCD\_10\_40 in polvere e sotto forma di massivi.

Campioni	ASCD_15_40	ASCD_15_100	ASCD_10_40
Superficie specifica massivi [m <sup>2</sup> /g]	450	540	550
Superficie specifica polveri [m <sup>2</sup> /g]	360	310	490
Volume poroso massivi [cm <sup>3</sup> /g]	1.2	1.8	1.2
Volume poroso polveri [cm <sup>3</sup> /g]	1.8	1.9	2.8

### 5.3 Effetto del tempo sui campioni in polvere

La prova di adsorbimento/desorbimento di azoto è stata effettuata anche sulle polveri dei campioni ASCD\_15\_40 e ASCD\_10\_40 dopo circa 4 mesi dalla loro produzione; i valori di superficie specifica e volume poroso così ottenuti sono riportati in Tabella 5.5. Per entrambi i campioni i valori di volume poroso cambiano solo leggermente rispetto a quello iniziale (Tabella 5.4), mentre le superfici specifiche sono praticamente invariate. Ciò indica che i campioni sono stabili nel tempo.

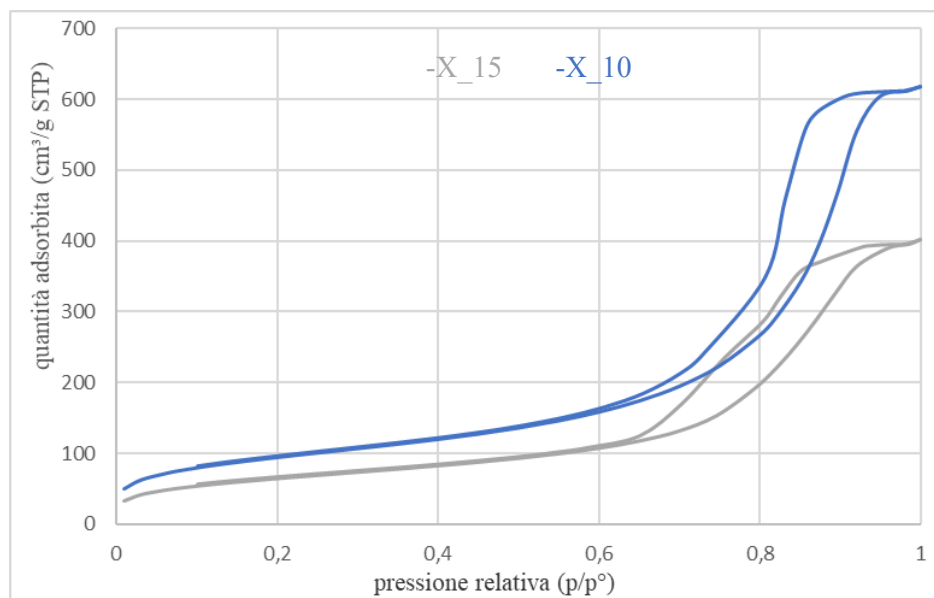
**Tabella 5.5:** Volumi porosi e superfici specifiche delle polveri invecchiate.

	volume poroso (cm <sup>3</sup> /g)	superficie specifica (m <sup>2</sup> /g)
ASCD_15_40	2.1	375
ASCD_10_40	3.2	494

### 5.4 Xerogel

Come anticipato nel capitolo precedente, il gel delle sintesi dei campioni ASCD\_15\_40 e ASCD\_10\_40 non inserito nell'autoclave è stato lasciato asciugare all'aria, ottenendo così degli xerogel denominati rispettivamente X\_15 (15% wt. nominale di bMCD) e X\_10 (10% wt. nominale di bMCD). Anche per tali campioni sono state effettuate delle analisi di adsorbimento/desorbimento di azoto al fine di valutare le differenze delle strutture porose rispetto a quelle degli aerogel. Dalle isoterme di adsorbimento/desorbimento rappresentate in Figura 5.9 è possibile notare come anche questi campioni siano mesoporosi. In questo caso, però il coppia è di tipo H2b, indice di sistemi con struttura porosa complessa. Dallo stesso grafico si può notare anche come le quantità di azoto adsorbite siano decisamente inferiori rispetto a quelle dei campioni di aerogel, a indicazione quindi di una forte influenza del metodo di essiccazione sulle proprietà finali dei campioni. A conferma di questo, in Tabella 5.6 vengono riportate le superfici specifiche e i volumi porosi degli xerogel: da tali valori è possibile notare come sia le superfici specifiche che i volumi porosi siano nettamente inferiori rispetto a quelle degli aerogel. In particolare, i volumi porosi dei campioni di xerogel sono un terzo del corrispettivo aerogel in polvere, mentre le superfici specifiche degli xerogel risultano ridotte di un terzo rispetto a quelle del corrispettivo aerogel. Inoltre, gli xerogel presentano una struttura mesoporosa con una distribuzione più stretta dei pori rispetto agli aerogel, come

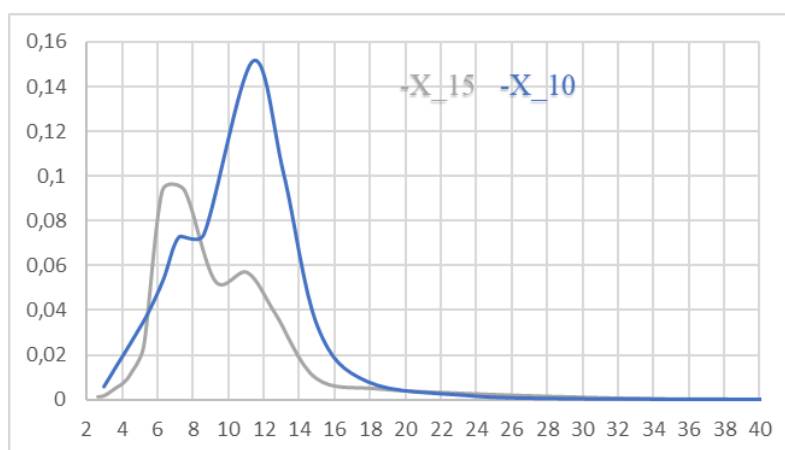
si può notare dalla Figura 5.10. In particolare, i diametri sono compresi tra 2 e 25 nm mentre i diametri massimi misurati nel caso dei campioni ASCD\_15\_40 e ASCD\_10\_40 sono rispettivamente di 55 e 65 nm. Inoltre, il diametro medio dei pori del campione X\_15 è pari a 7 nm (circa la metà del corrispettivo aerogel che presenta diametro medio di 15 nm), mentre quello del campione X\_10 è pari a 11 nm (ridotto di un terzo rispetto al diametro medio di 15 nm del corrispettivo aerogel).



**Figura 5.9:** Isoterme di adsorbimento/desorbimento di azoto dei campioni X\_15 e X\_10.

**Tabella 5.6:** Volumi porosi e superfici specifiche dei campioni X\_15, X\_10.

	<b>volume poroso (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>superficie specifica (m<sup>2</sup>/g)</b>
X_15	0.6	240
X_10	0.9	340



**Figura 5.10:** Distribuzione dei pori in desorbimento dei campioni X\_15 e X\_10 tramite metodo BJH.

In conclusione, si può dedurre che il trattamento in scCO<sub>2</sub> è utile per preservare i pori a diametro maggiore (che nello xerogel, invece, collassano) garantendo così un elevato volume

poroso totale, una considerevole superficie specifica e, dunque, una maggiore capacità di adsorbimento.

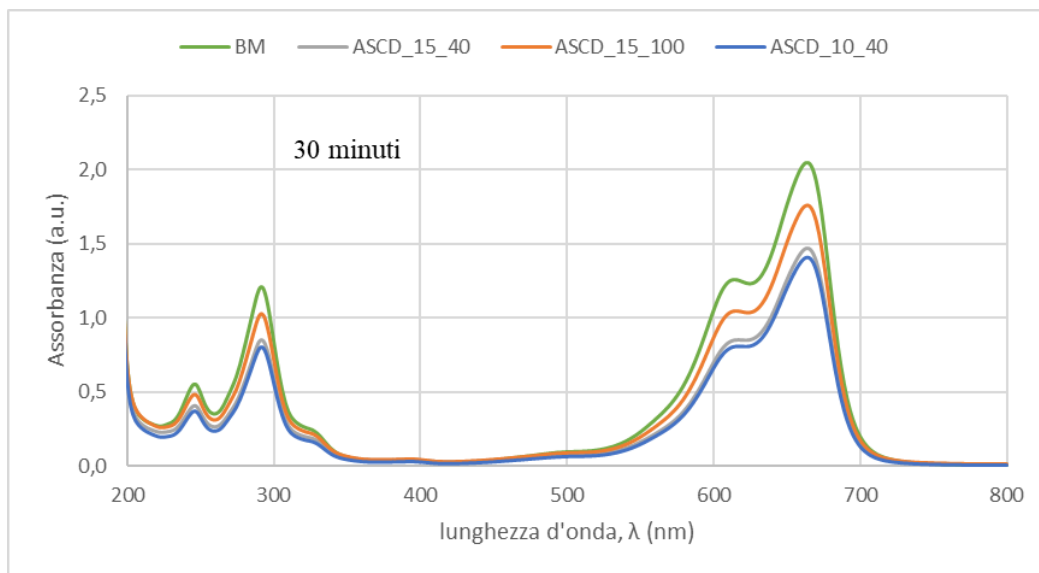
## 5.5 Analisi di adsorbimento di blu di metilene sui campioni massivi

Viste le superfici specifiche e i volumi porosi dei campioni ottenuti, come anticipato nel capitolo 3, sono state effettuate delle prove preliminari di adsorbimento utilizzando come molecola modello il blu di metilene (BM). Lo scopo di tale test è quello di valutare le capacità di adsorbimento di un possibile inquinante da parte dei campioni. I risultati relativi a queste prove sono illustrati nel presente paragrafo.

Dopo aver completato l'agitazione manuale a temperatura ambiente dei tre campioni massivi presenti in soluzioni circa neutre e con una concentrazione di 15 mg/L di BM (con un rapporto campione/soluzione pari a 10 mg/20 mL [98][99]), si è misurata l'assorbanza delle soluzioni dopo tre diversi periodi di tempo di immersione dei campioni.

Gli spettri di assorbimento dopo 30 minuti, 3 ore e 24 ore sono riportati rispettivamente nelle Figure 5.11, 5.12 e 5.13 e da essi è possibile individuare un picco di assorbimento del BM a 666 nm. [104] L'evoluzione nel tempo del picco a 666 nm viene riportato in Figura 5.14. Infine, sulla base dei valori di assorbimento, è stato possibile ricavare le efficienze di adsorbimento, presentate in Tabella 5.7.

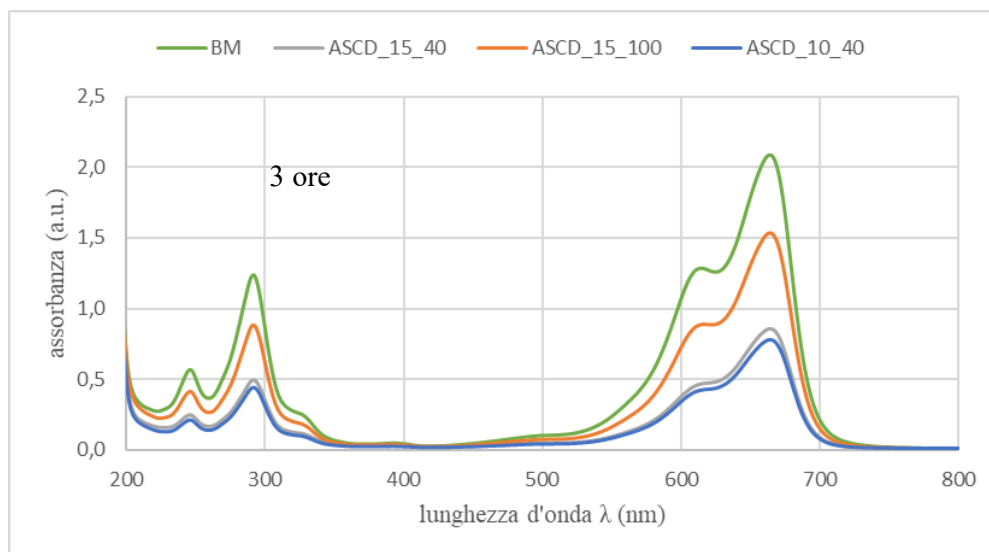
Dagli spettri di assorbimento dopo 30 minuti (Figura 5.11), è possibile notare come dopo 30 minuti di immersione i campioni ASCD\_15\_40 e ASCD\_10\_40 essiccati a 40 °C presentino circa la stessa efficienza di adsorbimento (~30%), la quale risulta essere più elevata rispetto al campione ASCD\_15\_100 essiccato a 100 °C (14%).



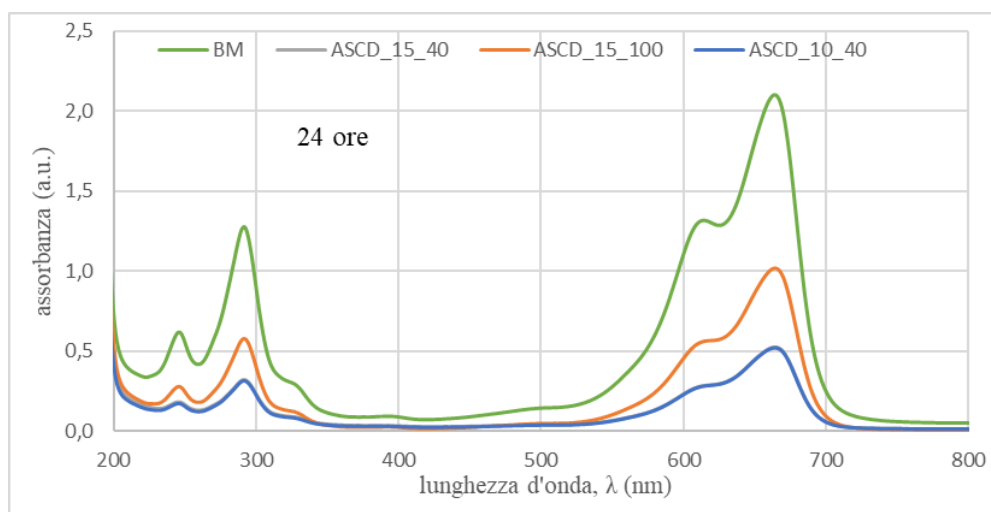
**Figura 5.11:** Assorbanze soluzioni trattate mediante i campioni massivi ASCD\_15\_40, ASCD\_15\_100, ASCD\_10\_40 dopo 30 minuti di immersione.

Mantenendo i campioni massivi immersi per più di 30 minuti, essi risultano essere in grado di adsorbire un quantitativo più elevato di BM dalla soluzione. In particolare, dopo 24 ore, i campioni ASCD\_15\_40 e ASCD\_10\_40 adsorbono circa il 75% della concentrazione iniziale di BM mentre il campione ASCD\_15\_100 adsorbe circa il 50% (per i valori percentuali

vedere Tabella 5.7). Si sottolinea, infine, come il valore di assorbanza della soluzione di BM tal quale, senza aggiunta di campioni, sia costante nel tempo, ad indicare che la soluzione non subisce degradazione.



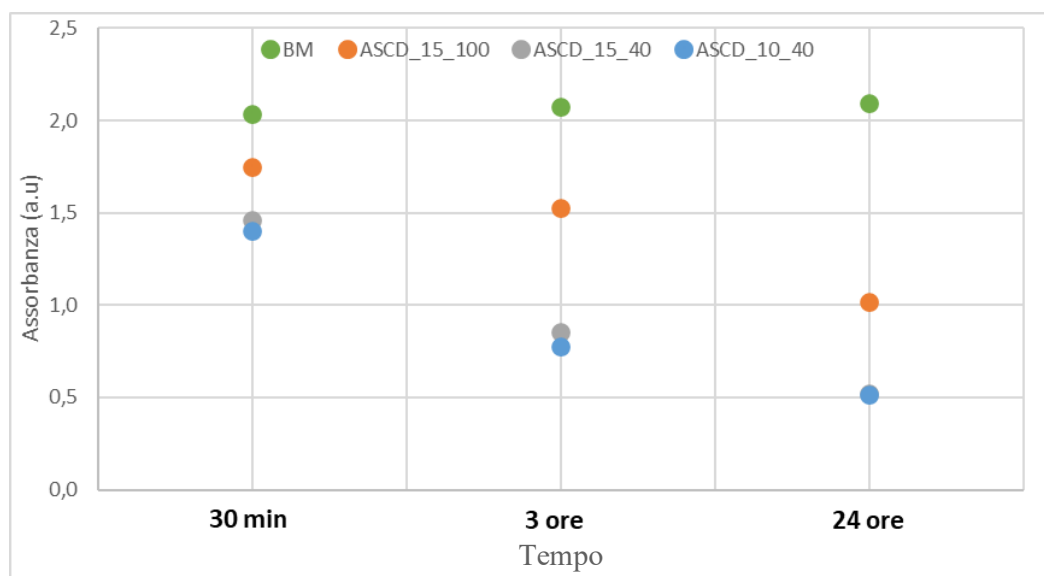
**Figura 5.12:** Assorbanze soluzioni trattate mediante i campioni massivi ASCD\_15\_40, ASCD\_15\_100, ASCD\_10\_40 dopo 3 ore di immersione.



**Figura 5.13:** Assorbanze soluzioni trattate mediante i campioni massivi ASCD\_15\_40, ASCD\_15\_100, ASCD\_10\_40 dopo 24 ore di immersione.

In Figura 5.14 sono riportati i picchi di assorbanza a 666 nm per i tre campioni e la soluzione tal quale di BM dopo i tre periodi di tempo. Questo grafico conferma quanto riportato sopra ed evidenzia le diverse efficienze di adsorbimento da parte dei campioni. In particolare, l'influenza delle differenti condizioni di essiccamento determina nel campione ASCD\_15\_100 una efficienza di adsorbimento inferiore del 25% rispetto agli altri due campioni dopo 24 ore di immersione, suggerendo che il trattamento a 100 °C oltre ad essere più energivoro, non comporta un miglioramento nelle proprietà finali del materiale e non risulta, quindi, vantaggioso. Infine, non si osservano significative differenze tra il campione ASCD\_15\_40 e ASCD\_10\_40 né in termini di assorbanza finale né di cinetiche di

adsorbimento, indice del fatto che una differenza del 5 % di bMCD porta a conseguenze trascurabili in termini di prestazione del materiale.



**Figura 5.14:** Picchi di adsorbimento a 666 nm dei campioni massivi.

**Tabella 5.7:** Efficienze di rimozione di BM dei campioni massivi.

Efficienze rimozione (%)	30 minuti	3 ore	24 ore
ASCD 15 40	28 %	59 %	75 %
ASCD 15 100	14 %	26 %	51 %
ASCD 10 40	31 %	63 %	75 %

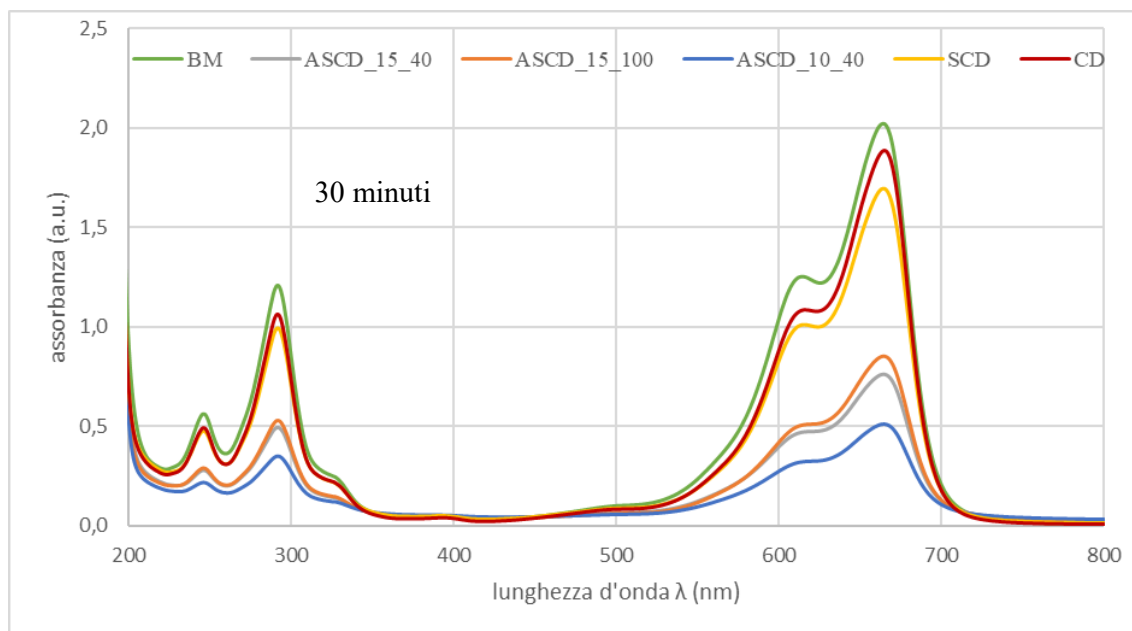
## 5.6 Analisi di adsorbimento di blu di metilene sui campioni in polvere

Viste la capacità di adsorbimento da parte dei campioni massivi, la stessa procedura (concentrazione di BM pari a 15 mg/L, con un rapporto massa campione/volume di soluzione pari a 0.5 g/L [98][99]) è stata effettuata anche sulle polveri dei tre campioni ottenuti sperimentalmente per valutare l'influenza della forma sulla capacità adsorbente. Inoltre, per confronto, le prove di adsorbimento sono state eseguite anche sulle polveri di un campione denso di silice e bMCD denominato SCD (contenente il 45 % in massa di bMCD) realizzato in un precedente lavoro di tesi [87] e di una silice mesoporosa commerciale SBA-15 (con superficie specifica di 670 m<sup>2</sup>/g e volume poroso di 0.7 cm<sup>3</sup>/g) denominato SBA. In questo paragrafo, dunque, vengono illustrati i risultati relativi a queste prove.

Nelle Figure 5.15, 5.16 e 5.17 sono riportati gli spettri di assorbimento delle soluzioni rispettivamente dopo 30 minuti, 3 ore e 24 ore. L'evoluzione nel tempo dei valori di assorbimento a 666 nm viene mostrata in Figura 5.18 e, infine, le efficienze di rimozione calcolate a partire dai dati di assorbimento iniziali sono riportate nella Tabella 5.8.

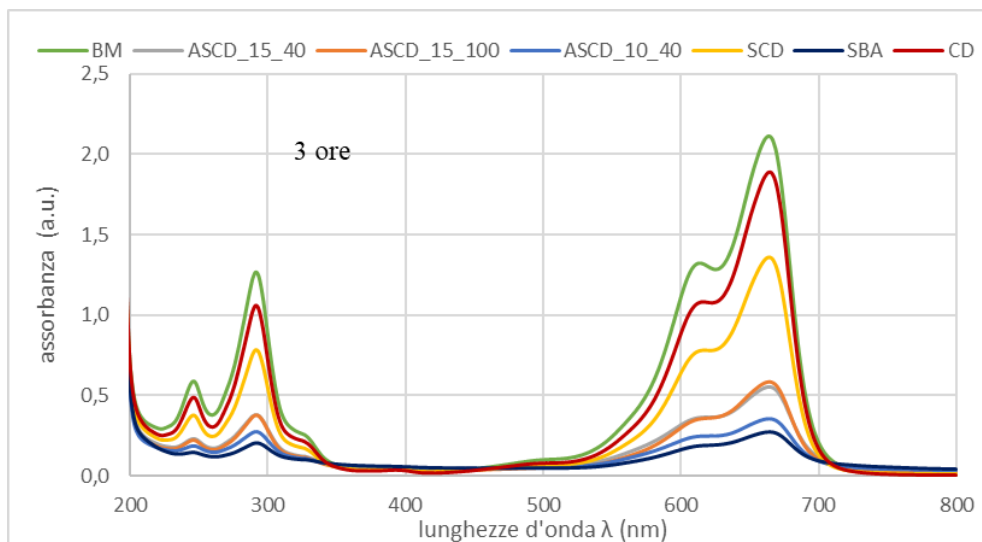
Dalla Figura 5.15, si può notare come, in questo caso, dopo 30 minuti di immersione l'assorbimento a 666 nm del campione ASCD\_15\_40 sia solo leggermente più basso rispetto a quello del campione ASCD\_15\_100 e che quindi la differenza tra i due in termini di efficienza di rimozione (58 % e 62% per il campione ASCD\_15\_100 e ASCD\_15\_40

rispettivamente) sia nettamente ridotta rispetto al caso dei campioni massivi. Ciò può essere spiegato ipotizzando che la macinazione del campione ASCD\_15\_100 renda accessibili alla soluzione di BM alcune porosità che nei campioni massivi non lo erano. Inoltre, gli spettri del campione ASCD\_10\_40 (a minor contenuto di bMCD) e della silice commerciale SBA-15 sono sovrapposti e quindi, in questo periodo di tempo, l'efficienza di rimozione dei due è la medesima (~75%). Il campione denso SCD [87], al confronto con i campioni realizzati in questo lavoro di tesi, invece, adsorbe una minor quantità di BM (16%). Il campione in polvere che adsorbe in assoluto la minor quantità di BM è la CD (7%).

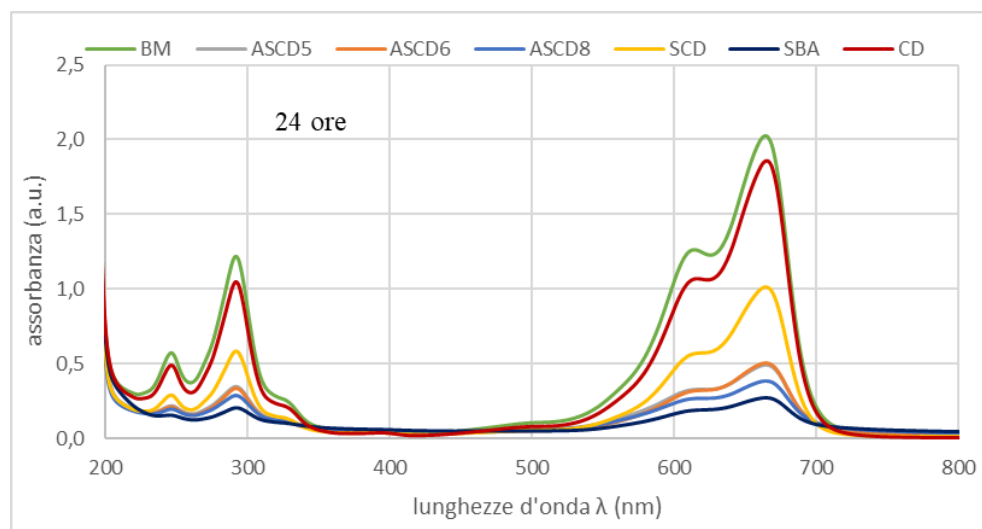


**Figura 5.15:** Spettri di assorbanza delle soluzioni dopo 30 minuti di immersione dei campioni in polvere.

In Figura 5.16 e 5.17 vengono riportati gli spettri di assorbanza dei campioni in polvere rispettivamente dopo 3 ore e 24 ore di immersione. Da questi grafici si può notare come, all'aumentare del tempo di immersione, gli spettri di assorbanza dei campioni ASCD\_15\_40, ASCD\_15\_100 siano praticamente sovrapponibili. Quindi, con l'aumento del tempo, la differenza indotta dalla diversa temperatura di essiccazione in scCO<sub>2</sub> diventa completamente trascurabile. Oltre le 3 ore di immersione, gli spettri di assorbanza del campione ASCD\_10\_40 e della silice commerciale SBA non sono più sovrapposti ma dopo 24 ore le efficienze di rimozione differiscono soltanto del 5% (a differenza dei campioni a 15% wt. di bMCD, che presentano un'efficienza di rimozione inferiore del 10 % rispetto alla SBA). Anche il campione SCD è in grado di adsorbire una maggior quantità di BM all'aumentare del tempo, ma sempre in minore quantità rispetto ai campioni ottenuti sperimentalmente in questo lavoro di tesi. Dopo 24 ore, il campione in polvere che risulta adsorbire di meno rimane la CD, la quale presenta un'efficienza di rimozione dell'11%.



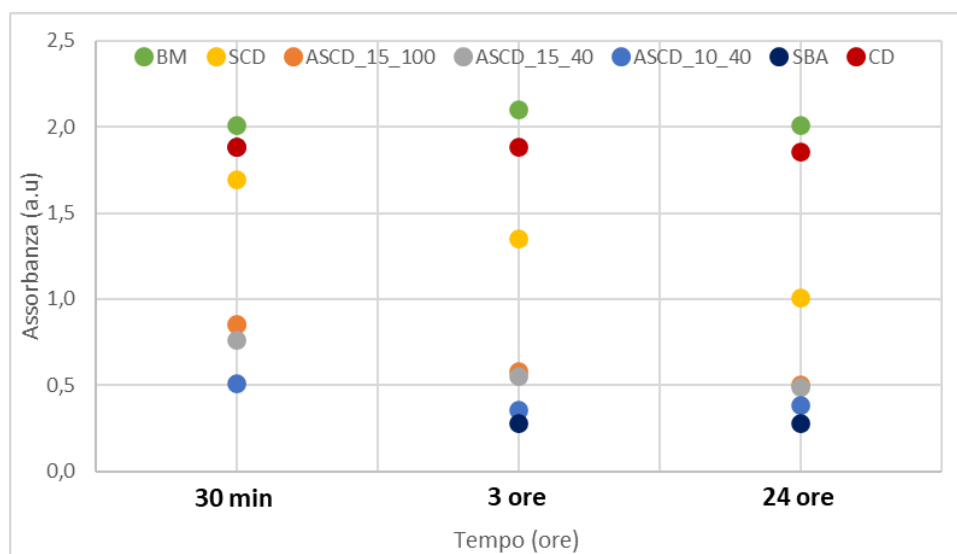
**Figura 5.16:** Spettri di assorbimento delle soluzioni dopo 3 ore di immersione dei campioni in polvere



**Figura 5.17:** Spettri di assorbimento delle soluzioni dopo 24 ore di immersione dei campioni in polvere

In Figura 5.18 vengono riportati i picchi di assorbimento a 666 nm i quali confermano quanto detto in precedenza e mettono in evidenza le efficienze di rimozione. In conclusione, si evince che i campioni aerogel ibridi in polvere e la silice commerciale raggiungano la massima efficienza di rimozione già dopo 3 ore. Il campione denso SCD, invece, non sembra raggiungere una condizione asintotica; pertanto, si evince che le quantità adsorbite da tale campione possano aumentare nel tempo. Dunque, il campione in polvere che presenta la capacità di adsorbimento più simile alla silice commerciale è il campione ASCD\_10\_40 avente il 12% wt di bMCD.





**Figura 5.18:** Picchi di adsorbimento a 666 nm delle varie soluzioni trattate con i diversi tipi di campione.

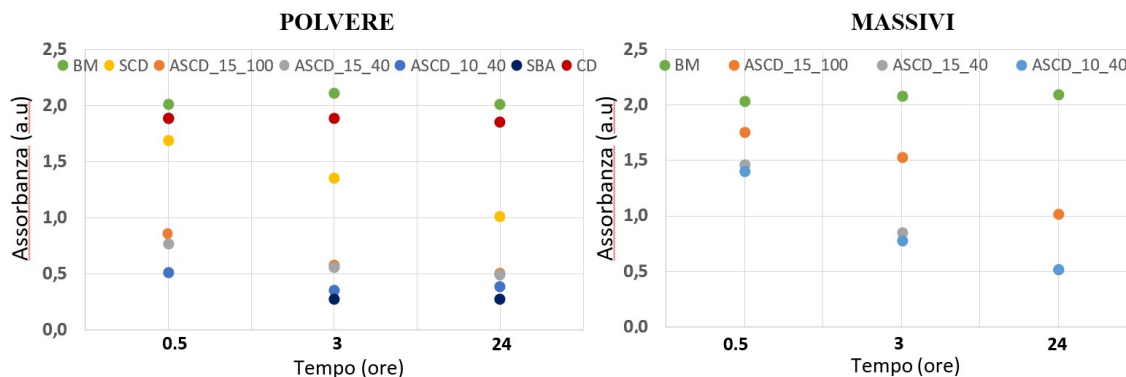
**Tabella 5.8:** Efficienze di rimozione dei campioni in polvere nei tre periodi di tempo

Efficienze rimozione	30 minuti	3 ore	24 ore
ASCD 15 40	62 %	74 %	76 %
ASCD 15 100	58 %	72 %	75 %
ASCD 10 40	75 %	83 %	81 %
SCD	16 %	36 %	50 %
SBA	74 %	87 %	86 %
CD	7 %	9 %	11 %

## 5.7 Confronto risultati prove di adsorbimento di blu di metilene effettuate con massivi e polveri

In Figura 5.19 vengono messi al confronto i grafici riportanti i valori dei picchi di assorbimento a 666 nm delle soluzioni trattate con i vari campioni massivi e in polvere. Da tali grafici, poiché la CD in sé presenta un'efficienza di rimozione piuttosto bassa, si evince che combinando la silice e la bMCD si riesce effettivamente ad ottenere un elevato potere adsorbente. In particolare, è possibile notare come gli ibridi aerogel sotto forma di polvere ottenuti in questo lavoro di tesi abbiano un'efficienza maggiore (sia in termini di quantità adsorbite sia in termini di cinetica) rispetto al campione denso SCD. Si osserva anche come gli aerogel sotto forma di polvere presentino una cinetica di adsorbimento più rapida, probabilmente perché nei campioni macinati il cammino diffusivo è più breve rispetto a quello nei campioni massivi. Si nota, tuttavia, che una differenza in massa di bMCD del 5% è quasi trascurabile in quanto i campioni ASCD\_15\_40 e ASCD\_10\_40 in polvere presentano dopo 24 ore efficienze tra loro paragonabili. Infine, poiché anche il campione di silice commerciale SBA presenta degli ottimi risultati, si evince che nell'adsorbimento del BM la superficie della silice riveste un ruolo fondamentale. Al pH della soluzione di BM, infatti, la silice è parzialmente deprotonata [105] e, quindi, in parte carica negativamente, mentre il BM è carico positivamente. [106] Ne consegue che la silice presenta un forte potere adsorbente nei confronti del BM anche a causa della presenza di interazioni elettrostatiche. Infine, il BM è

una molecola solubile in acqua e, quindi, con una ridotta affinità nei confronti della cavità lipofila della bMCD. Quest'osservazione potrebbe spiegare la non significativa influenza del contenuto di bMCD sull'efficacia di adsorbimento del BM. In conclusione, per verificare l'effettiva influenza della bMCD sull'efficacia di adsorbimento dei materiali ibridi qui presentati, in futuro servirà effettuare un test più mirato con molecole modello idrofobe e che risentano in maniera minore della presenza della silice.



**Figura 5.19:** Picchi di adsorbimento a 666 nm dei campioni in polvere (a sinistra) e dei massivi (a destra).

## 5.8 Possibili contaminanti da testare con gli ibridi silice-ciclodestrina

I test preliminari di adsorbimento di BM esposti in precedenza mostrano che gli ibridi ottenuti sono adatti ad adsorbire contaminanti idrofili. Tuttavia, dai risultati ottenuti, si evince che la presenza della CD è ininfluente in quanto essa non incrementa né diminuisce la capacità adsorbente della silice. Per questo motivo, data la natura idrofoba della cavità che la caratterizza, nasce l'esigenza di testare tali ibridi con dei contaminanti lipofili o con miscele di contaminanti lipofili. A questo scopo, è stata effettuata una ricerca bibliografica per individuare dei possibili contaminanti di interesse per tali materiali.

Nel lavoro di Matias et al. [81], gli aerogel di silice e  $\beta$ -CD realizzati si prestano bene all'adsorbimento di composti come il fenolo, 4-clorofenolo, p-cresolo (i quali possiedono sia gruppi funzionali idrofobi che idrofili) presenti in soluzione acquosa neutra. In particolare, tali campioni presentano l'efficienza di rimozione più elevata (60% per una concentrazione di 200 mgL<sup>-1</sup>) del 4-clorofenolo, il composto più idrofobico tra quelli citati. [81] Nei confronti invece del fenolo e del p-cresolo, gli ibridi presentano efficienze di rimozioni più basse (rispettivamente pari a 8 e 9 % per concentrazioni di 50 e 1000 mgL<sup>-1</sup>) in quanto tali composti presentano un livello di idrofobicità inferiore. [81]

Nel lavoro di He et al. [107] i polimeri contenenti  $\beta$ -CD sono stati testati per l'adsorbimento di metalli pesanti come rame (Cu), piombo (Pb) e cadmio (Cd). I test sono stati condotti immergendo i campioni in soluzioni leggermente acide (pH=5) con diverse concentrazioni di inquinante (30-200 mg/L) poste a miscelazione di 150 rpm e usando un rapporto campione/soluzione pari a 0.5 g/L. [107] In particolare, per una concentrazione pari a 200 mg/L, le quantità massime adsorbite da parte di questi materiali sono pari a 196.42, 164.45 e 136.43 mg/g per Pb, Cu e Cd rispettivamente. [107] Nel lavoro di Murai et al. [108] viene testata l'efficienza di rimozione da un ambiente acquoso acido da parte della  $\beta$ -CD e polimeri a base di  $\beta$ -CD di esteri ftalati come il dimetil ftalato (DMP), dietil ftalato (DEP), di-n-propil ftalato (DPP), di-n-butil ftalato (DBP) e di-n-eptil ftalato (DhHP) e 2-dietil-esilftalato (DEHP), composti che vengono utilizzati come plasticizzanti. Nel caso della  $\beta$ -CD, dallo

spettro NMR si evince che essa sia in grado di formare complessi di inclusione con il DMP in quanto le relative intensità diminuiscono all'aumentare della concentrazione. [108] Invece, i test effettuati sui polimeri di  $\beta$ -CD sono stati realizzati ponendo tali composti all'interno di una soluzione acquosa 5 M con un rapporto campione/volume soluzione pari a 10 g/L, posta ad agitazione a 100 rpm a temperatura ambiente. [108] Da tali test emerge come, dopo 5 ore, i campioni presentino un rapporto concentrazione adsorbita/concentrazione iniziale elevato per il DBP (88%), DhHP (88%) e DEHP (85%). [108] Nel lavoro di Wang et al. [109] viene testato anche l'adsorbimento del bisfenolo A da parte di nanoparticelle a base di  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , silice e poliglicidil metacrilato -PGMA, dove la  $\beta$ -CD è stata inserita a posteriori in modo da modificarne le superfici. I test di adsorbimento sono stati condotti immergendo diverse quantità dei campioni in un volume di soluzione pari a 5 mL con concentrazione pari a 0.2 mM di bisfenolo A, posta ad agitazione per 24 ore. [109] La massima efficienza di rimozione (97.2%) è stata ottenuta aggiungendo 10 mg di nanoparticelle e utilizzando il 44.4 % di  $\beta$ -CD. [109]

In letteratura, la maggior parte dei lavori riguardanti l'adsorbimento di molecole idrofile da parte della silice riguarda il BM, colorante già utilizzato in questo lavoro; tuttavia, è presente anche un lavoro riguardante l'adsorbimento della rodamina B [110], un altro colorante che può essere presente in un refluio di un'industria tessile. In tale lavoro, gli aerogel di silice idrofili (realizzati mediante tecnica sol-gel in ambiente acido-basico ed essiccati a pressione ambiente) in polvere risultano in grado di adsorbire dopo 3 ore di immersione un massimo di 185.61 mg/g di rodamina B da un ambiente acquoso, con un rapporto campione/soluzione pari a 1 g/L. [110]

In base ai lavori di letteratura appena citati, quindi, per testare i materiali ibridi di questa tesi si potrebbe utilizzare in futuro una soluzione modello contenente molecole idrofobe, come i composti fenolici, che verrebbero adsorbite dalla bMCD e molecole idrofile, come la rodamina B, che verrebbe adsorbita dalla silice.



## 6. Conclusioni e possibili futuri sviluppi

L'obiettivo del presente lavoro di tesi è stato quello di sintetizzare degli aerogel di silice e CD mediante un processo semplice e rapido in cui la bMCD viene inglobata direttamente nel bagno di sintesi, mediante tecnica sol-gel one-pot. Un materiale di questo tipo, al momento, non è mai stato realizzato in quanto non sono riportati lavori in letteratura al riguardo. Il fine è quello di verificare se la combinazione di silice e ciclodestina sia in grado di conferire a tali materiali ibridi una capacità di adsorbimento più elevata rispetto a quelle dei singoli componenti. A tale scopo, le prime sintesi sono state realizzate apportando delle modifiche alla procedura riportata in un lavoro precedente di tesi [87] in modo da ottenere dei campioni in forma di gel (e non dei vetri massivi) che potessero essere essiccati in  $scCO_2$ . Tuttavia, nonostante le modifiche apportate al processo originale (sostituzione dell'essiccamento in stufa con la gelificazione a bagnomaria, scambi di solvente per ottenere degli alcogel) non è stato possibile ottenere i materiali desiderati: essi, infatti, una volta essiccati mostravano un aspetto vetroso ed erano visibilmente collassati. In seconda battuta, allora, per ottenere gli ibridi desiderati, si è scelto di basarsi su un metodo di sintesi differente riportato in letteratura [88] apportando anche in questo caso delle modifiche (sostituzione dell'acido ossalico con l'acido citrico, inserimento della ciclodestrina nel bagno di sintesi, riduzione della concentrazione del catalizzatore basico). Tramite questo secondo metodo si sono ottenuti tre aerogel, denominati ASCD\_15\_40, ASCD\_15\_100 e ASCD\_10\_40, dei quali i primi due presentano lo stesso contenuto in peso di bMCD (15% nominale) ma differiscono per la temperatura di essiccamento (rispettivamente pari a 40°C e 100°C), mentre l'ultimo presenta un contenuto minore di bMCD (10 % nominale).

Tramite questo secondo metodo è stato possibile dunque realizzare per la prima volta degli aerogel a base di silice e ciclodestrina mediante tecnica di sintesi sol-gel one-pot. I campioni ottenuti sono sicuramente dei compositi (in quanto formati da due componenti di base differenti), ma non è possibile dire se essi siano effettivamente degli ibridi o meno. Infatti, negli ibridi, i due componenti di base sono intimamente legati tramite legami chimici e la presenza di questi legami può essere verificata da analisi NMR (risonanza magnetica nucleare) allo stato solido che in questo lavoro non è stato possibile effettuare. Dunque, un primo interessante futuro sviluppo di questo lavoro potrebbe proprio consistere nell'effettuare delle analisi NMR al fine di conoscere la natura dei legami di questi compositi.

Dai risultati ottenuti mediante le tecniche di caratterizzazione e le prove di adsorbimento di BM si evince come i tre aerogel ottenuti, sia sotto forma di massivi sia sotto forma di polveri, presentino una capacità di adsorbimento maggiore della bMCD. Ciò è dunque indicativo del fatto che la sua combinazione con la silice è in grado di conferire effettivamente un elevato potere adsorbente. In particolare, gli aerogel sotto forma di polveri presentano una cinetica di adsorbimento più veloce rispetto agli stessi campioni sotto forma di massivi. Inoltre, le stesse prove di adsorbimento di BM sono state effettuate anche su un campione denso di silice e CD [87] ridotto in polvere tramite macinatura manuale e sebbene anch'esso adsorba più della bMCD, la sua efficienza di rimozione (sia in termini di quantità adsorbita che di cinetica) è inferiore rispetto a quella degli ibridi di questo lavoro. Ciò conferma l'interesse dell'essiccamento in fluidi supercritici.

Si osserva, inoltre, un'influenza trascurabile del contenuto di bMCD; una variazione (teorica) del 5 % in peso del contenuto di bMCD all'interno dei campioni, infatti, risulta irrilevante in quanto le polveri dei differenti ibridi presentano dopo 24 ore di immersione nella soluzione di

BM efficienze paragonabili. Tra i campioni ottenuti sperimentalmente in questo lavoro di tesi, quello che presenta i migliori risultati, sia sotto forma di massivo sia sotto forma di polvere, è l'ASCD\_10\_40, ovvero quello che possiede la frazione massica minore di bMCD. Pertanto, un possibile futuro sviluppo potrebbe consistere nel sintetizzare altri campioni aventi un contenuto in peso di bMCD nettamente inferiore o superiore a quello del campione ASCD\_10\_40 (10% wt.), in modo da verificare se le capacità di adsorbimento possano variare sensibilmente.

È necessario sottolineare come la silice commerciale SBA presenti un'ottima efficienza di rimozione del BM; infatti, è intuibile come, nell'adsorbimento di questa molecola, la superficie della silice rivesta un ruolo fondamentale (anche a causa di interazioni elettrostatiche). Il BM utilizzato per queste prove preliminari di adsorbimento è infatti una sostanza idrofila, adsorbibile dunque sia dalla silice (che, essiccata con fluido supercritico a bassa temperatura, diventa idrofila) che dalla superficie esterna della bMCD (grazie alla presenza dei gruppi funzionali esterni in grado di formare legami a idrogeno). In tale contesto è evidente come l'aggiunta della CD non porti alcun vantaggio nella rimozione del BM. Tuttavia, poiché la CD presenta anche una cavità idrofoba, questi ibridi potrebbero essere testati per l'adsorbimento simultaneo sia di contaminanti lipofili (compatibili con la dimensione della cavità della bMCD) sia idrofili, come ci si può aspettare da un tipico reffluo di origine industriale.

In futuro, quindi, sarà necessario effettuare nuovi test di adsorbimento utilizzando soluzioni che contengano contemporaneamente molecole idrofobiche e idrofiliche in maniera da verificare l'influenza sull'adsorbimento sia da parte della bMCD (per le molecole idrofobiche) che della silice (per le molecole idrofiliche). Sulla base di una ricerca bibliografica effettuata su sistemi simili agli ibridi ottenuti in questo lavoro, la soluzione in questione potrebbe contenere composti fenolici e la rodamina B.

## Bibliografia e sitografia

- [1] Karamikamkar, S. et al., “Advances in precursor system for silica-based aerogel production toward improved mechanical properties, customized morphology, and multifunctionality: A review.”, *Advances in colloid and interface science*, 276, 102101, (2020).
- [2] Akhter, F. et al., “Silica aerogels; a review of synthesis, applications and fabrication of hybrid composites.”, *Journal of Porous Materials*, 28(5), 1387-1400, (2021).
- [3] Dorcheh, A. S., Abbasi, M. H., “Silica aerogel; synthesis, properties and characterization.”, *Journal of materials processing technology*, 199(1-3), 10-26, (2008).
- [4] Kistler, S. S., “Coherent expanded aerogels and jellies”, *Nature*, 127(3211), 741-741, (1931).
- [5] Pajonk, G. M., Teichner, S. J., “On some recent applications of aerogels.”, *Aerogels: Proceedings of the First International Symposium, Würzburg, Fed. Rep. of Germany September 23–25*, 193-199, (1986).
- [6] Wagh, P. B. et al., “Comparison of some physical properties of silica aerogel monoliths synthesized by different precursors.”, *Materials chemistry and physics*, 57(3), 214-218, (1999).
- [7] Rao, A. V. et al., “Synthesis of flexible silica aerogels using methyltrimethoxysilane (MTMS) precursor.”, *Journal of colloid and interface science*, 300(1), 279-285, (2006).
- [8] Rao, A. V., Haranath, D. “Effect of methyltrimethoxysilane as a synthesis component on the hydrophobicity and some physical properties of silica aerogels.”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 30(2-3), 267-273, (1999).
- [9] Cao, B., Zhu, C. “Sol–gel derived self-supporting film.”, *Journal of non-crystalline solids*, 246(1-2), 34-38, (1999).
- [10] Meti, P. et al., “Overview of organic–inorganic hybrid silica aerogels: Progress and perspectives.”, *Materials & Design*, 111091, (2022).
- [11] Martin, J. et al., “Mechanical and acoustical properties as a function of PEG concentration in macroporous silica gels.”, *Journal of non-crystalline solids*, 285(1-3), 222-229, (2001).
- [12] <https://chimica.campusnet.unito.it/didattica/att/040b.9992.file.pdf>
- [13] Maleki, H. et al., “An overview on silica aerogels synthesis and different mechanical reinforcing strategies.”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 385, 55-74, (2014).
- [14] Zhang, G. et al., “Isocyanate-crosslinked silica aerogel monoliths: preparation and characterization.”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 350, 152-164, (2004).
- [15] Karmakar, B. et al., “Dense silica microspheres from organic and inorganic acid hydrolysis of TEOS.”, *Journal of non-crystalline solids*, 272(2-3), 119-126, (2000).
- [16] Moner-Girona, M. et al., “Sol-gel route to direct formation of silica aerogel microparticles using supercritical solvents.” *Journal of sol-gel science and technology*, 26, 645-649, (2003).
- [17] Wright, J.D., Sommerdijk, N., “Silica sol-gels: reaction mechanisms.”, *Sol–Gel Materials Chemistry and Applications*, Gordon and Breach Pub., 15–31, 2001.

- [18] Kirkbir, F. et al., "Drying and sintering of sol-gel derived large SiO<sub>2</sub> monoliths.", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 6, 203-217, (1996).
- [19] Dieudonné, P. et al., Transformation of nanostructure of silica gels during drying. *Journal of non-crystalline solids*, 262(1-3), 155-161, (2000).
- [20] 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, 291-298, (2007).
- [21] Brinker, C. J., Scherer, G. W., "Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing.", Academic press. Inc., Londra, (1990).
- [22] Bisson, A. et al., "Drying of silica gels to obtain aerogels: phenomenology and basic techniques.", *Drying technology*, 21(4), 593-628, (2003).
- [23] Smitha, S. et al., "Effect of aging time and concentration of aging solution on the porosity characteristics of subcritically dried silica aerogels.", *Microporous and Mesoporous Materials*, 91(1-3), 286-292, (2006).
- [24] Omranpour, H., Motahari, S., "Effects of processing conditions on silica aerogel during aging: Role of solvent, time and temperature.", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 379, 7-11, (2013).
- [25] Scherer, G. W., Smith, D. M., "Cavitation during drying of a gel.", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 189(3), 197-211, (1995).
- [26] Sihvonen, M. et al., "Advances in supercritical carbon dioxide technologies.", *Trends in Food Science & Technology*, 10(6-7), 217-222, (1999).
- [27] <https://www.galileonet.it/le-due-facce-dei-fluidi-supercritici/>
- [28] [https://iscamapweb.chem.polimi.it/wp-content/uploads/sites/2/2016/01/M6\\_5b\\_15\\_Solventi\\_supercritici.pdf](https://iscamapweb.chem.polimi.it/wp-content/uploads/sites/2/2016/01/M6_5b_15_Solventi_supercritici.pdf)
- [29] Liu, R. et al., "Ionic liquids and supercritical carbon dioxide: green and alternative reaction media for chemical processes.", *Reviews in Chemical Engineering*, 32(6), 587-609, (2016).
- [30] <https://www.shimadzu.de/sites/shimadzu.seg/files/SDG/PDFs/6-SFC-Basic-Guide.pdf>
- [31] Kirkbir, F. et al., "Drying of aerogels in different solvents between atmospheric and supercritical pressures.", *Journal of non-crystalline solids*, 225, 14-18, (1998).
- [32] Tewari, P. H. et al., "Ambient-temperature supercritical drying of transparent silica aerogels.", *Materials letters*, 3(9-10), 363-367, (1985).
- [33] Van Bommel, M. J., De Haan, A. B., "Drying of silica aerogel with supercritical carbon dioxide.", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 186, 78-82, (1995).
- [34] Beek W.J., Muttzal K.M.K., "Transport Phenomena", Wiley, New York, p. 156, 1975.
- [35] Brinker, C.J., Sherer, G.W., "The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing.", Acad. Press, New York, (1990).
- [36] Kocon, L. et al., "Ultralow density silica aerogels by alcohol supercritical drying.", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 225, 96-100, (1998).
- [37] Smith, D. M. et al., "Preparation of low-density xerogels at ambient pressure.", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 186, 104-112, (1995).
- [38] Şahin, İ. et al., "Kinetics of supercritical drying of gels.", *Gels*, 4(1), 3, (2017).



- [39] Amonette, J. E., Matyáš, J., “Functionalized silica aerogels for gas-phase purification, sensing, and catalysis: A review.”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 250, 100-119, (2017).
- [40] Melnichenko, Y. B. et al., “Adsorption of supercritical CO<sub>2</sub> in aerogels as studied by small-angle neutron scattering and neutron transmission techniques.”, *The Journal of chemical physics*, 124(20), (2006).
- [41] Rao, A. V. et al., “Absorption and desorption of organic liquids in elastic superhydrophobic silica aerogels.”, *Journal of colloid and interface science*, 305(1), 124-132, (2007).
- [42] Noei, M. et al., “Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions using Silica Aerogel as Adsorbent.”, *Journal of Science Education and Technologies*, 112, 161-170, (2005).
- [43] Wang, C. T. et al., “Humidity sensors based on silica nanoparticle aerogel thin films.”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 107(1), 402-410, (2005).
- [44] Ayers, M. R., Hunt, A. J., “Molecular oxygen sensors based on photoluminescent silica aerogels.”, *Journal of non-crystalline solids*, 225, 343-347, (1998).
- [45] Anderson, M. L. et al., “Composite aerogels for sensing applications.”, *Engineered Nanostructural Films and Materials*, 3790, 38-42, SPIE, (1999).
- [46] 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).
- [47] Noroozi, M. et al., “Nanostructure of aerogels and their applications in thermal energy insulation.”, *ACS Applied Energy Materials*, 2(8), 5319-5349, (2019).
- [48] Tabata, M. et al., “Recent progress in silica aerogel Cherenkov radiator.”, *Physics Procedia*, 37, 642-649, (2012).
- [49] Mekonnen, B. T. et al., “Preparation of aerogel and its application progress in coatings: A mini overview.”, *Journal of Leather Science and Engineering*, 3, 1-16, (2021).
- [50] Foster, H. D., Keyes, D. B., “Catalysts for the vapor-phase oxidation of acetaldehyde.”, *Industrial & Engineering Chemistry*, 29(11), 1254-1260, (1937).
- [51] Balkis Ameen, K. Et al., “Silver nanoparticles in mesoporous aerogel exhibiting selective catalytic oxidation of benzene in CO<sub>2</sub> free air.” *Catalysis letters*, 119, 289-295, (2007).
- [52] Blanchard, F. et al., “On the mechanism of the Fischer-Tropsch synthesis involving unreduced iron catalyst.”, *Journal of Molecular Catalysis*, 17(2-3), 171-181, (1982).
- [53] Dunn, B. C. et al., “Silica aerogel supported catalysts for Fischer-Tropsch synthesis”, *Applied Catalysis A: General*, 278(2), 233-238, (2005).
- [54] Akkari, R. et al., “Silica supported sulfated zirconia prepared by a sol-gel process: Effect of solvent evacuation procedure on the structural, textural and catalytic properties.”, *Journal of sol-gel science and technology*, 38, 185-190, (2006).
- [55] Klvana, D. et al., “Catalytic storage of hydrogen: Hydrogenation of toluene over a nickel/silica aerogel catalyst in integral flow conditions.”, *Applied catalysis*, 42(1), 121-130, (1988).
- [56] Saharan, Y. Et al., “Nanoporous and hydrophobic new Chitosan-Silica blend aerogels for enhanced oil adsorption capacity.”, *Journal of Cleaner Production*, 351, 131247, (2022).

- [57] Lamy-Mendes, A. et al., “Carbon Nanostructures—Silica Aerogel Composites for Adsorption of Organic Pollutants.” *Toxics*, 11(3), 232, (2023).
- [58] Nagy G. et al., “Controlled release of methotrexate from functionalized silica-gelatin aerogel microparticles applied against tumor cell growth.”, *International journal of pharmaceutics*, 558, 396–403, (2019).
- [59] Maleki, H. et al., “Synthesis and biomedical applications of aerogels: Possibilities and challenges.”, *Advances in colloid and interface science*, 236, 1-27, (2016).
- [60] Reyes-Peces M. et al., “Chitosan-GPTMS-Silica hybrid mesoporous aerogels for bone tissue engineering”, *Polymers*, 12, (2020).
- [61] Kurkov, S. V., Loftsson, T., “Cyclodextrins.”, *International journal of pharmaceutics*, 453(1), 167-180, (2013).
- [62] Loftsson, T., Duchene, D., “Cyclodextrins and their pharmaceutical applications.”, *International journal of pharmaceutics*, 329(1-2), 1-11, (2007).
- [63] Challa, R. et al., “Cyclodextrins in drug delivery: an updated review”, *Aaps Pharmscitech*, 6, E329-E357, (2005).
- [64] Del Valle, E. M., “Cyclodextrins and their uses: a review. *Process biochemistry*,”, 39(9), 1033-1046, (2004).
- [65] Biwer, A. et al., “Enzymatic production of cyclodextrins.”, *Applied microbiology and biotechnology*, 59, 609-617, (2002).
- [66] Li, Z. et al., “ $\gamma$ -Cyclodextrin: a review on enzymatic production and applications.”, *Applied microbiology and biotechnology*, 77, 245-255, (2007).
- [67] Fenyvesi, E., Szente, L., “Cyclodextrin in starchy foods.”, *Acta Alimentaria*, (2021).
- [68] Jarosz P.A. et al., “The effect of  $\alpha$ -cyclodextrin on postprandial lipid and glycemic responses to a fat-containing meal.”, *Metabolism*, 62(10), 1443–1447, (2013).
- [69] Dos Santos C. et al., “Phase solubility studies and stability of cholesterol/ $\beta$ -cyclodextrin inclusion complexes.”, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 91(14), 2551-2557, (2011).
- [70] Tamamoto L.C. et al., “Sensory properties of ginseng solutions modified by masking agents.” *Journal of food science*, 75(7), S341-S347, (2010).
- [71] Buschmann, H. J., Schollmeyer, E., “Applications of cyclodextrins in cosmetic products: A review.”, *Journal of cosmetic science*, 53(3), 185-192, (2002).
- [72] Stella, V. J., He, Q., “Cyclodextrins.”, *Toxicologic pathology*, 36(1), 30-42, (2008).
- [73] Szejtli J., “Cyclodextrins in the Textile Industry”, *Starch/Stärke*55, 191–196, (2003).
- [74] Sharma, N., Baldi, A., “Exploring versatile applications of cyclodextrins: an overview.”, *Drug delivery*, 23(3), 729-747, (2016).
- [75] Han C. et al., “Enantioseparation of racemic trans-d-viniferin using high speed counter-current chromatography based on induced circular dichroism technology.”, *Journal of Chromatography A*, 1324, 164–70, (2014).
- [76] Szejtli J., “Introduction and general overview of cyclodextrin chemistry.”, *Chemical Reviews*, 98(5), 1743–1754, (1998).

- [77] Morozumi T. et al., “Selective synthesis using cyclodextrins as catalyst: Part 6. Cyclodextrin modification for para selective hydroxymethylation and hydroxyethylation of phenol.”, *Journal of Molecular Catalysis*, 70(3), 399–406, (1991).
- [78] Godínez, L. A. et al., “Thermodynamic Studies on the Cyclodextrin Complexation of Aromatic and Aliphatic Guests in Water and Water– Urea Mixtures. Experimental Evidence for the Interaction of Urea with Arene Surfaces.”, *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(17), 3376-3380, (1997).
- [79] Szejtli, J., “Introduction and general overview of cyclodextrin chemistry.”, *Chemical reviews*, 98(5), 1743-1754, (1998).
- [80] Caldera, F. et al., “Nanospugne di ciclodestrine”, *Chimica & Nanotecnologie*, 6, 10-16, (2017).
- [81] Matias, T. et al., “Towards improved adsorption of phenolic compounds by surface chemistry tailoring of silica aerogels.”, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 84, 409-421, (2017).
- [82] Jiang, L. et al., “One-pot synthesis and characterization of polyrotaxane–silica hybrid aerogel.”, *ACS Macro Letters*, 6(3), 281-286, (2017).
- [83] Abhilash, M., Thomas, D., “Biopolymers for biocomposites and chemical sensor applications.”, *Biopolymer composites in electronics*, 405-435, Elsevier, (2017).
- [84] Litschauer, M. et al., “Silica modified cellulosic aerogels.”, *Cellulose*, 18, 143-149, (2011).
- [85] Yuan B. et al., “Transparent cellulose–silica composite aerogels with excellent flame retardancy via an in situ sol–gel process.”, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(11), 11117-11123, (2017).
- [86] Demilecamps, A. et al., “Cellulose–silica composite aerogels from “one-pot” synthesis.”, *Cellulose*, 21, 2625-2636, (2014).
- [87] Alessi A., «sintesi di materiali ibridi silice-ciclodestrina», Tesi di Laurea, Politecnico di Torino, 2022
- [88] 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).
- [89] Banchemo, M., “Supercritical carbon dioxide as a green alternative to achieve drug complexation with cyclodextrins.”, *Pharmaceuticals*, 14(6), 562, (2021).
- [90] Ebnesajjad, S., “Surface and material characterization techniques”, in *Handbook of adhesives and surface preparation* (pp. 31-48). William Andrew Publishing, (2011).
- [91] 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).
- [92] Khalifaoui, M. et al., “New theoretical expressions for the five adsorption type isotherms classified by BET based on statistical physics treatment.”, *Journal of colloid and interface science*, 263(2), 350-356, (2003).
- [93] Langmuir, I., “The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum.”, *Journal of the American Chemical society*, 40(9), 1361-1403, (1918).
- [94] <https://www.edinst.com/blog/what-is-ftir-spectroscopy/>

- [95] Chauhan, A., & Chauhan, P., "Powder XRD technique and its applications in science and technology.", *Journal of Analytical and Bioanalytical Technologies*, 5(5), 1-5, (2014).
- [96] [https://www.iitk.ac.in/che/PG\\_research\\_lab/pdf/resources/XRD-reading-material.pdf](https://www.iitk.ac.in/che/PG_research_lab/pdf/resources/XRD-reading-material.pdf)
- [97] <https://www.slideshare.net/narizzano/spettroscopia-uvvis>
- [98] Lagiewka, J. Et al. «A novel multifunctional  $\beta$ -cyclodextrin polymer as a promising sorbent for rapid removal of methylene blue from aqueous solutions», *Carbohydrate Polymers*, 307, 120615, (2023).
- [99] Jiang, H. L. et al. «A novel crosslinked  $\beta$ -cyclodextrin-based polymer for removing methylene blue from water with high efficiency», *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 560, 59-68, (2019).
- [100] Paukshtis, E. et al., "A FTIR study of silanol nests over mesoporous silicate materials.", *Microporous and Mesoporous Materials*, 288, 109582, (2019).
- [101] Ellerbrock, R. et al., "Comparing amorphous silica, short-range-ordered silicates and silicic acid species by FTIR.", *Scientific Reports*, 12(1), 11708, (2022).
- [102] <https://www.sigmaaldrich.com/IT/it/technical-documents/technical-article/analytical-chemistry/photometry-and-reflectometry/ir-spectrum-table>
- [103] <https://www.microtrac.it/it/applicazioni/conoscenza-base/mesopore-macropore-analysis/>
- [104] Zhang, G. et al., "Study on the interaction of methylene blue with cyclodextrin derivatives by absorption and fluorescence spectroscopy.", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 59(13), 2935-2941, (2003).
- [105] Sulpizi, M. et al., "The silica–water interface: how the silanols determine the surface acidity and modulate the water properties.", *Journal of chemical theory and computation*, 8(3), 1037-1047, (2012).
- [106] Scott, J. Et al., "Methyl- $\beta$ -cyclodextrin directly binds methylene blue and blocks both its cell staining and glucose uptake stimulatory effects.", *Biochimie*, 91(2), 271-276, (2009).
- [107] He, J. Et al., "Rapid adsorption of Pb, Cu and Cd from aqueous solutions by  $\beta$ -cyclodextrin polymers.", *Applied Surface Science*, 426, 29-39, (2017).
- [108] Murai, S. et al., "Removal of phthalic acid esters from aqueous solution by inclusion and adsorption on  $\beta$ -cyclodextrin." *Environmental science & technology*, 32(6), 782-787, (1998).
- [109] Wang, N. et al., "Adsorption of environmental pollutants using magnetic hybrid nanoparticles modified with  $\beta$ -cyclodextrin.", *Applied Surface Science*, 305, 267-273, (2014).
- [110] Han, H. et al., "Removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption onto hydrophobic/hydrophilic silica aerogel.", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 509, 539-549, (2016).