

## INTRODUZIONE

Il presente lavoro di Tesi è stato incentrato sull'ottimizzazione delle metodologie di sintesi per la preparazione di materiali ibridi organico/silice mesoporosa, con particolare, anche se non esclusiva, attenzione all'applicazione degli stessi nel campo della rimozione selettiva di tracce di cationi metallici inquinanti o preziosi. In particolare, la prima parte del lavoro è stata incentrata principalmente sullo studio comparativo e sulla sperimentazione di diverse metodologie di sintesi dei materiali ibridi mesoporosi d'interesse. Ciascun materiale sintetizzato è stato successivamente caratterizzato mediante diffrazione ai raggi X (RX), analisi termogravimetrica (TG), porosimetria (registrazione di isoterme di adsorbimento-desorbimento di azoto), spettroscopia nell'infrarosso in trasformata di Fourier (FTIR) e microscopia sia ottica, sia a scansione elettronica (SEM).

L'indagine sulle proprietà di cattura dei materiali sintetizzati nei confronti di cationi metallici, tanto in soluzioni acquose preparate in laboratorio, quanto in soluzioni derivanti da un opportuno attacco acido su dei campioni di RAEE (Rifiuti da Apparecchiature Elettriche ed Elettroniche), è stata effettuata attraverso esperimenti denominati "batch sorption test", avvalendosi della spettrometria di massa di plasma accoppiato induttivamente (ICP-MS) come strumento d'analisi.

Nel 1992 i ricercatori della Mobil Oil Research and Development<sup>[1]</sup> hanno sintetizzato con successo il materiale MCM-41 (Mobil Composition of Matter), ossia il primo solido mesoporoso dotato di un sistema di pori ordinato e regolare, nonché di una distribuzione delle dimensioni dei pori estremamente stretta (variabile nell'intervallo 15 Å ÷ 150 Å) e di un'area superficiale elevata (superiore a 1000 m<sup>2</sup>/g). La scoperta di questo nuovo materiale ha dato un forte impulso alla ricerca

nel campo dei materiali mesoporosi che, per le loro speciali caratteristiche, ben si prestano ad applicazioni sia in campo industriale, sia in campo ambientale. Negli anni a seguire, la ricerca si è concentrata su temi quali: sintesi e meccanismi di formazione, caratterizzazione e controllo della morfologia, sintesi di nuovi materiali basate sulla tipologia di sintesi del materiale MCM-41, applicazioni tecnologiche. Nonostante le potenzialità dei materiali mesoporosi fossero state ampiamente riconosciute, il progresso delle loro applicazioni pratiche nel corso degli anni è stato lento. Nello specifico, diverse applicazioni nel campo della catalisi<sup>[2]</sup>, dello scambio ionico, dell'adsorbimento<sup>[3]</sup>, della cromatografia, delle membrane, del rilascio controllato di farmaci e della sensoristica, richiedono che i materiali abbiano siti di legame specifici, con appropriate configurazioni stereochimiche, densità di carica, acidità<sup>[4]</sup>. Ai fini dell'applicazione in molti dei campi sopra citati, spesso si verifica che i materiali mesoporosi non possiedono le appropriate e necessarie proprietà di superficie. Ciò ha reso necessario lo sviluppo di nuove metodologie di sintesi atte alla modifica (funzionalizzazione) della superficie delle cavità mesoporose, e la ricerca in questo campo ha condotto ai cosiddetti materiali *mesoporosi ibridi* o mesoporosi funzionalizzati. Questi ultimi altro non sono, dunque, che materiali mesoporosi ordinati caratterizzati dall'aver delle funzionalità chimiche, ossia dei gruppi funzionali (molecole funzionalizzanti), legate covalentemente sulle pareti delle cavità. La possibilità di modificare ulteriormente il gruppo funzionale del funzionalizzante presente in un materiale mesoporoso ibrido, incentiva la ricerca per l'applicazione di questi materiali nel campo della catalisi in fase eterogenea<sup>[5]</sup>, così come in quello dei materiali elettroottici<sup>[6]</sup>. I materiali mesoporosi ibridi dotati di gruppi complessanti che formano composti colorati in presenza di ioni metallici, contribuiscono allo sviluppo delle procedure di determinazione

fotometrica in assorbimento mediante l'utilizzo della spettroscopia in riflettanza diffusa<sup>[7]</sup>.

Con l'introduzione dei *polisilsesquiossani mesoporosi* la funzionalizzazione dei materiali mesoporosi è diventata ancora più versatile, permettendo di manipolare le proprietà chimiche e fisiche di questi stessi materiali a livello molecolare<sup>[8]</sup>. Questa classe di composti appartiene ad una famiglia più ampia di materiali denominati *organosilicati mesoporosi periodici* (PMO<sub>s</sub>), caratterizzati dal fatto che in essi è la matrice stessa del materiale ad essere un ibrido organico-inorganico essendo costituita da porzioni organiche legate a ponte tra due atomi di Si.

Il campo delle potenziali applicazioni dei materiali mesoporosi ibridi si allarga ulteriormente se questi ultimi vengono considerati quali materiali di partenza per creare un imprinting molecolare. La tecnica dell'*imprinting molecolare*<sup>[9]</sup> prevede la formazione di una matrice cosiddetta "ospitante" attraverso una polimerizzazione delle molecole del precursore d'interesse intorno alle molecole della specie chimica imprintante. Quest'ultima è la stessa che serve a modellare la cavità mesoporosa conferendole le caratteristiche di forma, dimensione ed intorno chimico desiderate che, nel complesso, costituiscono l'imprinting. È proprio grazie alle proprietà di specificità e selettività create all'interno della cavità imprintata, che quest'ultima, successivamente ad una fase di estrazione, è capace di riconoscere univocamente, legandosi nuovamente ad essa, la specie chimica di "imprinting". L'"imprinting" oltre che guidare ed influenzare le caratteristiche di forma e di dimensione delle cavità del materiale poroso risultante, ne determina, altresì, la stereochimica attraverso la modifica della reattività sulla superficie dei pori. Lo sviluppo della tecnica di imprinting ha condotto a sempre nuove applicazioni dei materiali

improntati nei campi più svariati quali: produzione di enzimi<sup>[10]</sup> ed antibiotici artificiali<sup>[11]</sup>, sintesi di resine per cromatografia<sup>[12]</sup>, preparazione di materiali per la rimozione di ioni di metalli inquinanti<sup>[9a,11c,11e,13]</sup>.

I cationi bivalenti di metalli quali ad esempio rame, nichel, zinco, piombo, mercurio, ecc. sono i costituenti più comunemente riscontrati negli scarichi inquinanti prodotti dall'uomo. Essi sono spesso presenti in miscela (contemporaneamente) nelle acque di scolo municipali, nelle acque di scarico di miniera ed, in generale, nei reflui industriali. Il recupero dei cationi di detti metalli inquinanti (Cu, Hg, Zn, Ni, Pb, ecc.) o di metalli preziosi (Au, Ag, Pd, Pt) dalle acque di processo che li contengono, è oggetto di intensa ricerca in campo industriale dal momento che può comportare una notevole riduzione dei relativi costi di produzione<sup>[14]</sup>. Un'ulteriore problematica che va assumendo importanza sempre maggiore è costituita dal cosiddetto Electronic-waste. L'E-waste comprende una vasta e crescente gamma di dispositivi elettrici ed elettronici che vanno dalle grandi apparecchiature domestiche (frigoriferi, televisori, condizionatori, impianti stereo, ecc.), fino a telefoni cellulari e personal computer. Il problema dell'E-waste ha raggiunto proporzioni critiche sia perché col progredire della tecnologia i rifiuti elettronici sono prodotti ad un ritmo vertiginoso, e sia perché detti rifiuti, se non gestiti correttamente e senza un adeguato trattamento preliminare, sono molto pericolosi dal momento che inquinano l'aria, l'acqua ed il suolo, con conseguente grave danno per l'ecosistema. A tal proposito la Comunità Europea ha preparato negli ultimi sei anni due direttive che dovranno essere recepite dai Paesi membri, al più tardi nel 2007. In definitiva, tematiche di tipo ambientale (salvaguardia della salute dell'uomo e dell'ambiente), di tipo economico (ottimizzazione del rendimento dei processi industriali, recupero dei metalli preziosi dai RAEE) e, non meno

importanti, motivazioni legislative (recepimento in Italia delle normative comunitarie sopra menzionate), supportano e giustificano l'importanza dello sviluppo di nuove e più efficienti tecniche di separazione, nonché del recupero dei cationi metallici d'interesse in tracce (quantità dell'ordine dei ppb). In questo trovano il loro limite i processi di recupero dei cationi metallici tradizionalmente usati negli impianti industriali quali la precipitazione chimica, la filtrazione, lo scambio ionico, l'osmosi inversa. D'altra parte è proprio questo il campo d'applicazione in cui i materiali mesoporosi ibridi possono rappresentare l'alternativa vincente. Infatti per le finalità menzionate la funzionalizzazione dei materiali mesoporosi, specie se operata attraverso la tecnica dell'imprinting molecolare, può rivelarsi una procedura particolarmente utile ed efficace grazie all'elevata versatilità insita in essa. La possibilità di modificare nella maniera più adeguata tanto la dimensione dei pori, quanto le proprietà stereochimiche della superficie degli stessi, può condurre alla creazione di un sistema "scavenger" specifico e selettivo per una determinata specie chimica. A questo punto, una auspicabile applicazione industriale dei materiali mesoporosi ibridi potrebbe consistere nell'introduzione, in coda ai tradizionali stadi di separazione, di una colonna riempita con uno "scavenger" atto alla cattura selettiva di tracce del catione metallico d'interesse. Per questo tipo d'applicazione diventa importante il controllo, in fase di sintesi, della morfologia e delle dimensioni delle particelle del materiale sintetizzato. Di fatti, particelle di forma sferica sono particolarmente indicate come supporti catalitici nei reattori a letti fissi e fluidi, nonché per i processi di separazione ad elevata risoluzione che richiedono il miglior impiccamento possibile del materiale di riempimento della colonna di separazione come è, ad esempio, il caso della cromatografia liquida ad alta prestazione (HPLC). L'utilizzo nei processi di separazione di materiali in forma sferica

piuttosto che di forma irregolare comporta una serie di vantaggi tra cui: elevata efficienza del flusso eluente, migliore risoluzione dei componenti di una miscela, più facile impiccamento della colonna di separazione, resistenza meccanica più elevata a pressioni più alte. In particolare, l'utilizzo di sfere caratterizzate da una distribuzione delle dimensioni molto stretta (particelle monodisperse), favorendo un migliore impaccamento del materiale in colonna, garantisce il massimo livello di separazione. Ai fini delle applicazioni cromatografiche risulta essere, altresì, molto importante la dimensione delle sfere dal momento che, in questo caso sono richieste particelle di diametro pari almeno a  $5\mu\text{m}$ <sup>[15]</sup>. Per i motivi appena specificati, buona parte della tesi in esame è stata rivolta all'ottimizzazione dei parametri di sintesi per l'ottenimento dei materiali d'interesse in forma sferica e di dimensioni adeguate.

# CAPITOLO I

## MATERIALI MESOPOROSI

Gli ossidi mesoporsi, denominati altresì setacci molecolari mesoporosi o mesostrutture, sono materiali sintetizzati utilizzando degli aggregati molecolari o assemblamenti sopramolecolari (micelle di tensioattivo) che fungono da agenti templanti per la struttura del prodotto finale. A differenza degli ossidi sintetizzati con un tipico processo sol-gel, che risultano essere cristallograficamente amorfi e con una struttura porosa non ben definita, i materiali mesoporosi esibiscono un ordine a lungo raggio e sono caratterizzati dall'aver un sistema di pori ordinato, con diametro dei pori compreso nell'intervallo  $20\div 500\text{\AA}$ , ed elevate aree superficiali, dell'ordine di  $1000\text{m}^2\text{g}^{-1}$ . Dette proprietà rendono i materiali mesoporosi particolarmente interessanti dal punto di vista della scienza delle superfici. Fino ad oggi, sono stati sviluppati svariati percorsi di sintesi, diversi tra loro ma tutti basati sulla metodologia del templante sopramolecolare, che hanno portato alla formazione di un'ampia gamma di ossidi mesoporosi con differenti strutture sia del sistema di pori che della matrice propria del materiale, nonché con una notevole varietà di forme delle particelle, in funzione della natura delle interazioni instauratesi tra tensioattivo e precursore inorganico all'interno della miscela di sintesi<sup>[16-35]</sup>. Le prime sintesi di ossidi mesoporosi prevedevano l'impiego di tensioattivi ionici che portano alla formazione di materiali sotto forma di particelle monolitiche micrometriche, e caratterizzati dall'aver un sistema di pori ben definito ed ordinato<sup>[16-24]</sup>. Le mesostrutture di questo tipo sono state raggruppate in due diverse classi di materiali, una denominata M41S<sup>[16,17]</sup>, a cui appartengono il

materiale MCM-41 a struttura esagonale e quello MCM-48 a struttura cubica, e l'altra nota come classe dei materiali SBA<sup>[18-20]</sup>. Nuovi percorsi di sintesi sperimentati successivamente e basati su interazioni tra tensioattivo e precursore inorganico di tipo legame ad idrogeno oppure covalente, hanno portato alla formazione delle classi di materiali mesoporosi denominate HMS<sup>[25,26]</sup> ed MSU-X<sup>[28-33]</sup>. A differenza dei materiali appartenenti alle classi M41S ed SBA, quelli appartenenti alle classi HMS ed MSU-X sono mesostrutture caratterizzate da una struttura porosa disordinata e contorta, indicata con il termine “wormhole-like” o “wormlike”, priva di qualsiasi simmetria spaziale. Inoltre, questi materiali, tipicamente, si presentano sotto forma di particelle molto piccole (submicrometriche) che spesso sono dotate di un elevato grado di porosità di matrice (la cosiddetta “textural porosity” associata alla presenza di rotture o vuoti nella matrice del materiale)<sup>[25-30,36]</sup>.

### **1.1 Il materiale MCM-41**

Il materiale MCM-41 (Mobil Composition of Matter) sintetizzato per la prima volta nel 1992 dai ricercatori della Mobil Oil Research and Development<sup>[1]</sup>, è un solido mesoporoso dotato di un sistema di pori ordinato e regolare, nonché di una distribuzione delle dimensioni dei pori estremamente stretta e di un'area superficiale elevata (superiore a 1000 m<sup>2</sup>/g). Più precisamente, detto materiale è caratterizzato da una struttura a nido d'ape che è il risultato di un impacchettamento a simmetria esagonale di un sistema di pori cilindrico ed unidimensionale, con la dimensione dei pori che può variare da 15 Å a 150 Å. Esso si sintetizza ponendo a reagire in una soluzione acquosa basica un precursore inorganico (silicato di sodio, tetraalcoossilani, ecc.) ed un tensioattivo

(alogenuri d'ammonio quaternario, alchilammine, polietileneossidi e copolimeri a blocchi), ad una temperatura superiore o uguale a 100°C per 24÷144 ore. Le molecole di tensioattivo interagendo tra loro danno vita ad un raggruppamento sopramolecolare che funge da templante per la formazione della matrice mesoporosa. Il tensioattivo genera una fase micellare ordinata, la più comune delle quali è costituita da micelle cilindriche disposte in simmetria esagonale. La polimerizzazione della fonte di silice attorno al templante produce la matrice del materiale mesoporoso. Successivamente, la rimozione del templante organico, mediante calcinazione o estrazione con solvente, genera il prodotto finale costituito da un materiale mesoporoso nel quale l'ordine strutturale, nonché forma e dimensione dei pori sono stati determinati dal templante. In figura I.1 è schematizzato il meccanismo di formazione del materiale MCM-41 proposto, subito dopo la sua scoperta, da "Beck et al." e noto come meccanismo del templante liquido-cristallino (LCT)<sup>[1b]</sup> in virtù delle similitudini tra le mesofasi liquido-cristalline generate da una soluzione acquosa di tensioattivo, e la struttura cristallografica del materiale mesoporoso risultante. Quest'ultimo prevede due percorsi di sintesi principali di cui, il primo subordina la formazione del materiale alla creazione iniziale della fase liquido-cristallina di templante a simetria esagonale (sequenza (a) in figura I.1), mentre il secondo percorso di sintesi attribuisce alle specie inorganiche il ruolo di mediazione nei confronti della formazione della fase liquido-cristallina liotropica esagonale che segue dopo le fasi di condensazione e reticolazione della silice attorno alle micelle di tensioattivo (sequenza (b) in figura I.1).

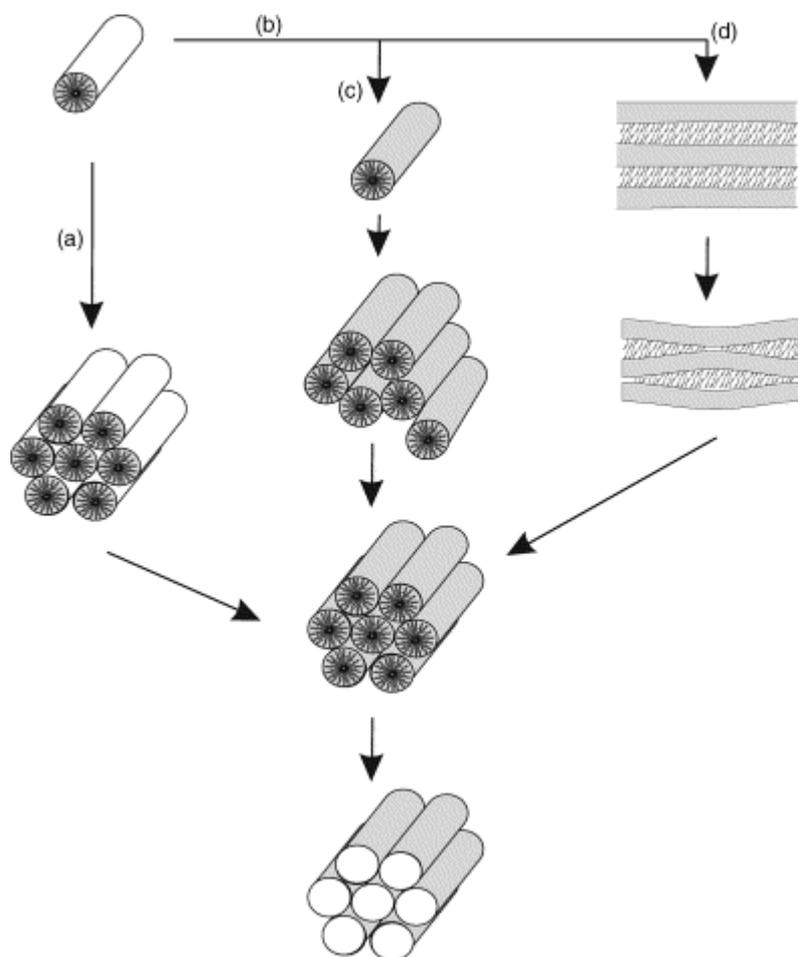


Figura I.1. Meccanismo del templante liquido-cristallino (LCT) per la formazione del materiale MCM-41. Percorso (a): condensazione della silice sulla preesistente fase liquido cristallina esagonale del tensioattivo; percorso (b): formazione di micelle di tensioattivo ricoperte di silice che successivamente alla condensazione assumono una disposizione esagonale (percorso c), oppure originano una fase lamellare che genera la fase esagonale finale in seguito ad una transizione di fase (percorso d). La rimozione finale del tensioattivo produce il materiale mesoporoso a simmetria esagonale.

L'approccio del templante liquido-cristallino per la sintesi del materiale MCM-41 non è limitato solo a tensioattivi ionici, bensì è esteso a qualsiasi specie capace di generare strutture liquido-cristalline in soluzione acquosa<sup>[37]</sup>. La struttura del materiale ottenuto dipende da molti fattori quali: dimensioni e carica della testa polare di un tensioattivo ionico; carica, lunghezza e grado di saturazione della catena alchilica del tensioattivo; pH e forza ionica della miscela di reazione; temperatura;

rapporti molari tensioattivo/acqua e tensioattivo/silice. Quest'ultimo rapporto molare costituisce una variabile d'importanza cruciale nella formazione della mesofase tanto che la struttura del prodotto finale cambia rispetto a quella esagonale mano a mano che detto rapporto varia da 0.5 a 2. Come mostrato in figura I.2, al variare del rapporto tensioattivo/silice in tale intervallo si ottengono quattro differenti simmetrie di fase: esagonale (MCM-41), cubica Ia3d (MCM-48), lamellare e la fase Pm3n dell'ottamero cubico.

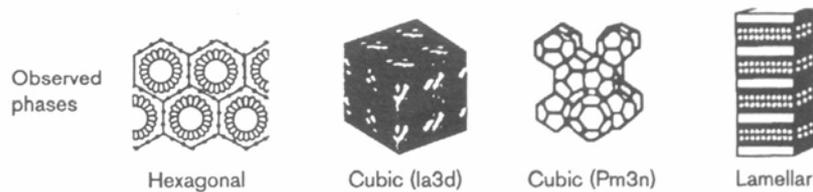


Figura I.2. Differenti fasi ottenute variando il rapporto molare tensioattivo/silice

Al fine di ottenere il materiale MCM-41 la concentrazione del tensioattivo può variare da un minimo che coincide con il valore della concentrazione micellare critica (CMC), fino al raggiungimento dei valori corrispondenti alla formazione della fase liquido-cristallina<sup>[38]</sup>. Tensioattivi caratterizzati da gruppi polari di grosse dimensioni in soluzione acquosa generano aggregati micellari di forma sferica. Per contro, se i gruppi polari sono di piccole dimensioni il numero di aggregazione aumenta e risulta favorita la formazione di aggregati lamellari o cilindrici.

## 1.2 Materiali mesoporosi ibridi

I materiali mesoporosi ibridi o mesoporosi funzionalizzati altro non sono che materiali mesoporosi caratterizzati dall'aver dei gruppi funzionali (molecole funzionalizzanti) legati covalentemente sulle pareti delle cavità. In generale, esistono due diversi possibili approcci alla funzionalizzazione delle cavità dei silicati mesoporosi: uno è quello della **post-sintesi**, che a sua volta si distingue in *sililazione* e *coating*; l'altro consiste nella sintesi diretta o **co-condensazione**.

La *sililazione* è una metodologia di sintesi che prevede due stadi successivi. Il primo di questi consiste nella sintesi del materiale mesoporoso di partenza, lo stesso che si vuole modificare per ottenere l'ibrido d'interesse. Il secondo stadio è quello della funzionalizzazione delle cavità del mesoporoso precedentemente sintetizzato, ossia lo stadio durante il quale la superficie delle cavità mesoporose già esistenti nel materiale di partenza, viene modificata attraverso l'ancoraggio (grafting) superficiale della specie chimica prescelta (funzionalizzante), mediante la formazione di un legame covalente. Le prime funzionalizzazioni del materiale MCM-41 sono state ottenute mediante sililazione con alchiltrialcossisilani (figura I.3) in condizioni anidre ed in solventi apolari<sup>[39]</sup>.

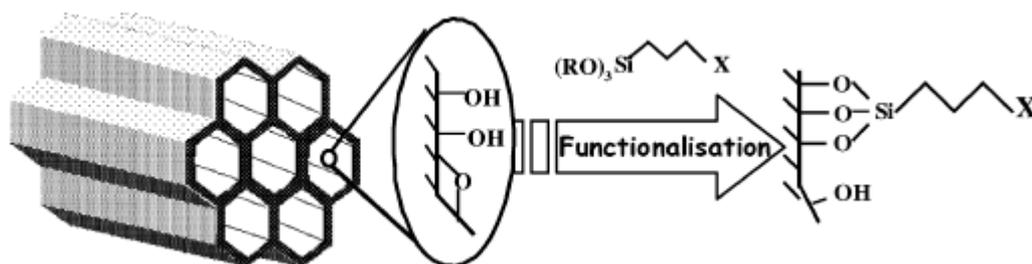


Figura I.3. Sililazione del materiale MCM-41.

La superficie delle cavità del materiale MCM-41 esibisce due differenti porzioni con carattere idrofilo ed idrofobo, rispettivamente. Le zone idrofile sono costituite da gruppi silanoli (-SiOH) adiacenti: l'effetto cooperativo sull'assorbimento di acqua operato da due silanoli adiacenti, è responsabile degli elevati calori di assorbimento. Per contro, le porzioni idrofobe sono le zone deidrossilate, costituite da silossani a ponte (generati durante la calcinazione del tensioattivo templante utilizzato nella sintesi del mesoporoso), e silanoli isolati. Attraverso studi di microcalorimetria e spettroscopia IR<sup>[40]</sup> è stato verificato che, indipendentemente dalla natura dell'alchiltrietossisilano utilizzato come funzionalizzante, in solventi anidri e non polari la sililazione ha luogo, essenzialmente, sulla porzione idrofoba della superficie della cavità mesoporosa, ossia in corrispondenza dei silossani a ponte, lasciando immutate le zone idrofile. Inoltre, studi di MAS NMR su <sup>29</sup>Si e <sup>13</sup>C<sup>[41]</sup> hanno mostrato che la catena organosilanica funzionalizzante si lega covalentemente alla superficie della cavità mesoporosa attraverso un meccanismo di sostituzione nucleofila sull'atomo di silicio della parete, ad opera del gruppo alchilsilossanico dell'agente sililante (figura I.4).

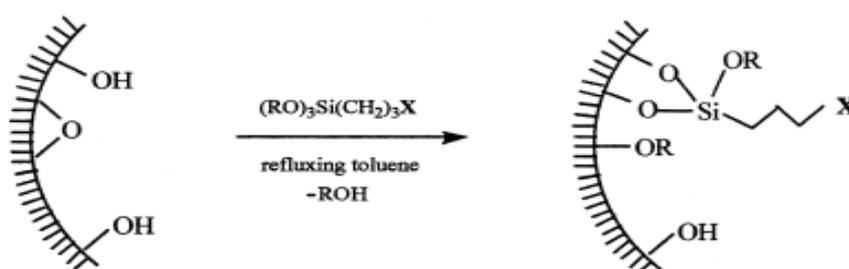


Figura I.4. Sililazione del materiale MCM-41 con un generico X-propilalcolossilano.

Il fatto che durante la sililazione restino preservate le zone idrofile della cavità mesoporosa, è importante ai fini della valutazione delle proprietà di superficie dell'ibrido risultante. Difatti, la persistenza di silanoli interagenti, con forte carattere idrofilo, in prossimità dei siti attivi

dell'ibrido prodotto, può influenzare la reattività dello stesso, promuovendo reazioni secondarie o meccanismi diversi da quelli desiderati.

Il *coating* è una metodologia di post-sintesi per la produzione di mesoporosi ibridi basata su un convenzionale processo sol-gel di superficie. Al contrario della sililazione, il coating non viene condotto in condizioni anidre bensì prevede l'aggiunta di una quantità controllata di acqua, e condizioni acide di catalisi. Nonostante la funzionalizzazione di vari silicati con organosilani, mediante metodi differenti, sia stata estensivamente studiata in passato, specie per scopi applicativi nel campo della cromatografia sia analitica che preparativa<sup>[42]</sup>, a tutt'oggi il dibattito è ancora aperto sulla comprensione dei meccanismi di reazione<sup>[43]</sup>. In lavori pionieristici sull'argomento in esame, Fritz e King<sup>[44]</sup> proposero un trattamento acido, preliminare all'aggiunta dell'alchiltrialcossisilano, allo scopo di aumentare la percentuale di rivestimento superficiale da parte del funzionalizzante, fino a raggiungere la situazione ideale di un monostrato di ricoprimento della superficie (figura I.5)

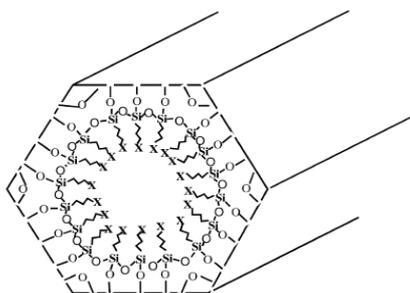


Figura I.5. Monostrato ideale di ricoprimento.

Con lo stesso intento, in altri lavori<sup>[45]</sup> è stata proposta l'aggiunta di acqua alla miscela di reazione. Questa non si è dimostrata una procedura efficace dal momento che l'acqua presente in eccesso, inducendo una polimerizzazione di tipo "verticale", produce una funzionalizzazione di tipo ad "isola" (figura I.6a) che ostacola la formazione del monostrato di

funzionalizzante legato sulla superficie della cavità mesoporosa. Un tentativo per controllare opportunamente la quantità di acqua adsorbita sulla superficie da funzionalizzare, così da creare un monostrato di funzionalizzazione, è stato proposto da “Liu et al.”<sup>[46]</sup> e consiste in una distillazione azeotropica, seguita dall’aggiunta del funzionalizzante in eccesso rispetto alla quantità teorica necessaria alla formazione del monostrato (figure I.5 e I.6b). Purtroppo questa procedura presenta l’inconveniente che durante la fase di distillazione azeotropica non viene preservata la struttura del materiale MCM-41. E’ stato dimostrato che seguendo tale via si giunge ad una riduzione del volume mesoporoso causata da una riorganizzazione della struttura in silicato<sup>[47]</sup>.

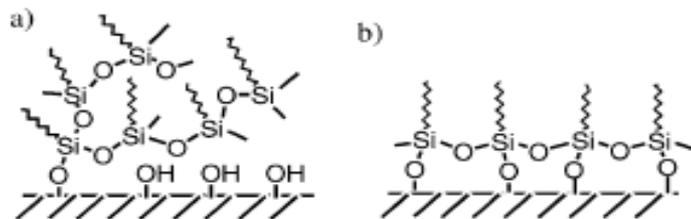


Figura I.6. (a) Polimerizzazione sol-gel superficiale verticale; (b) grafting sol-gel orizzontale sulla superficie dell’MCM-41.

Per contro, si è rivelata efficace, sia ai fini dell’aumento della percentuale di funzionalizzazione ottenuta nel rivestimento, che in termini di mantenimento della struttura mesoporosa, la procedura secondo cui il materiale da funzionalizzare, opportunamente desidratato (180 °C, sotto vuoto), in fase preliminare, si pone a contatto con una soluzione anidra del funzionalizzante, così da assicurare un fisisorbimento uniforme di quest’ultimo sulla superficie. Successivamente, l’aggiunta di acqua in quantità controllata ed in condizioni di catalisi acida, tali da far avvenire l’idrolisi dell’alcolossido più velocemente rispetto alla condensazione<sup>[48]</sup>, induce la formazione dello strato superficiale di sol-gel.

La sintesi diretta dei materiali mesoporosi ibridi consiste in una **co-condensazione** tra un tetraalcossisilano ed un organotrialcossisilano, condotta in presenza di un tensioattivo. In questo caso, l'organoalcossisilano non funge soltanto da modificatore delle proprietà della superficie del materiale, bensì anche da precursore per la creazione delle reticolazioni che costituiscono la matrice propria dell' ibrido. In un lavoro di "Macquarrie et al."<sup>[49]</sup> per la prima volta è stata riportata la preparazione di un materiale mesoporoso funzionalizzato con un'alchilammina in presenza di un templante non ionico. "Pinnavaia et al" hanno effettuato la sintesi di silicati nanostrutturati in presenza di un tensioattivo non ionico, allo scopo di rimuovere più facilmente l'agente templante lasciando, al tempo stesso, inalterata la funzionalizzazione introdotta, ricorrendo ai lavaggi con solvente in luogo della calcinazione<sup>[50]</sup>. Questa stessa metodologia è stata altresì utilizzata per preparare ibridi a partire da materiali tipo MCM-41 e funzionalizzandoli con gruppi aromatici e tiolici, in presenza di idrossidi di tetralchilammonio quaternario a lunga catena<sup>[51]</sup>. Tuttavia la rimozione mediante estrazione con solvente di un tensioattivo ionico non è quantitativa.

Come è possibile evincere dalla descrizione appena riportata delle diverse metodologie di sintesi di un materiale mesoporoso ibrido, il tipo di processo di funzionalizzazione utilizzato influenza tanto la struttura quanto le proprietà del prodotto finale<sup>[52]</sup>. Il vantaggio più evidente del primo metodo utilizzato per modificare silicati mesoporosi, ossia della post-sintesi, consiste nella buona preservazione della struttura mesoporosa in seguito alla funzionalizzazione. Esistono studi che testimoniano il miglioramento della stabilità sia idrotermale che meccanica del materiale MCM-41, ottenuto in seguito ad una organofunzionalizzazione operata mediante post-sintesi<sup>[53]</sup>. Tuttavia la

post-sintesi comporta altresì una serie di svantaggi. Primo tra questi il fatto che la funzionalizzazione ottenuta per tale via genera una riduzione tanto delle dimensioni quanto del volume dei pori. Effetto questo indesiderato in molte applicazioni. In secondo luogo, le percentuali di rivestimento superficiale di funzionalizzante sono limitate e difficilmente ottimizzabili a causa della difficoltà nel controllare la densità dei silanoli attivi in superficie. Di conseguenza risulta difficile riuscire a controllare il grado di funzionalizzazione e l'uniformità della stessa<sup>[52,54]</sup>. Inoltre, si verifica talvolta che i gruppi funzionalizzanti legati alla superficie mediante post-sintesi, non siano disponibili a causa di una loro parziale reticolazione con i gruppi silanoli liberi sulla matrice mesoporosa<sup>[55]</sup>. Infine, il processo post-sintesi è dispendioso in termini di tempo dal momento che si articola in due stadi successivi: la sintesi preliminare del materiale mesoporoso di partenza, ed il processo di funzionalizzazione, vale a dire il trattamento con l'organosilano, che deve essere condotto in condizioni anidre al fine di scongiurare la formazione di indesiderati prodotti secondari di policondensazione<sup>[54,56]</sup>. Per contro, la sintesi diretta (co-condensazione) degli ibridi mesoporosi offre la possibilità di ottenere una percentuale più elevata di ricoprimento superficiale di funzionalizzante, nonché una maggiore uniformità dello stesso. Unite assieme queste due possibilità consentono un migliore controllo delle proprietà di superficie del materiale risultante<sup>[52,57]</sup>. Naturalmente, trattandosi di un metodo diretto di sintesi la co-condensazione è più veloce e facile da approntare. Un altro vantaggio offerto dalla sintesi diretta è che permette di ottenere cavità mesoporose funzionalizzate anche di grosse dimensioni. A tale proposito è riportata in letteratura la funzionalizzazione del materiale SBA-15 con diverse specie chimiche funzionalizzanti, in presenza del copolimero nonionico Pluronic P123, ed in condizioni acide<sup>[58]</sup>. L'inconveniente principale legato alla sintesi

diretta di ibridi mesoporosi è dovuto al fatto che l'ordine mesoscopico del prodotto ottenuto dipende dalla natura dell'organosilossano utilizzato, nonché dal rapporto molare presente inizialmente nella miscela di reazione tra l'organosilossano ed il tetralcossisilano<sup>[58]</sup>.

### 1.3 PMO<sub>s</sub>

Gli *organosilicati mesoporosi periodici* (PMO<sub>s</sub>), sono una famiglia di materiali mesoporosi ibridi caratterizzati dal fatto che in essi è la matrice stessa del materiale ad essere un ibrido organico-inorganico essendo costituita da porzioni organiche legate a ponte tra due atomi di Si. Più precisamente, i gruppi organici a ponte tra due atomi di Si costituiscono parte della matrice, mentre i gruppi organici funzionalizzanti sono legati chimicamente sulla superficie del materiale<sup>[59-64]</sup>. I PMO<sub>s</sub> si sintetizzano per co-condensazione di precursori bis(trialcossisilil)organici oppure di questi ultimi con tetraalchilortosilicati, in presenza di un tensioattivo templante<sup>[59-62]</sup>. In tal modo sono stati sintetizzati, ad esempio, silicati contenenti gruppi metilenici (-CH<sub>2</sub>-), fenilenici (-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-) e vinilenici (-CH=CH-) nella loro matrice<sup>[65]</sup>. Ovviamente, i gruppi organici incorporati nella matrice ne influenzano le proprietà fisiche e meccaniche. Questi ibridi esibiscono fino al 100% di atomi di Si legati a gruppi organici e questi ultimi, essendo legati a ponte con almeno due atomi di Si nella struttura, favoriscono la reticolazione della matrice del materiale in esame. I PMO<sub>s</sub> offrono la possibilità di ottenere elevati gradi di funzionalizzazione senza ridurre notevolmente la dimensione dei pori del materiale, ossia mantenendo una porosità simile al materiale non funzionalizzato. Inoltre in essi sono disponibili sulla superficie dei pori nuovi siti attivi, oltre a quelli inorganici, legati alla porzione organica.

I *polisilsesquiossani mesoporosi* appartengono alla famiglia dei PMO<sub>s</sub>. In particolare, si tratta di composti costituiti da organosilicati polimerici mesoporosi preparati a partire da silsesquiossani<sup>[66]</sup>, ossia da monomeri formati da due unità alcossido legate assieme da un ponte etilenico. Nei materiali ibridi risultanti la porzione organica che lega a ponte i due gruppi alcossisilanicici nella molecola del precursore silsesquiossanico, entra a far parte integrante della matrice del materiale finale, e ciò permette una maggiore versatilità in fase di modifica e modellazione delle cavità porose di quest'ultimo. L'affinità strutturale tra il precursore silsesquiossanico a ponte e l'organosilossano funzionalizzante permette di incorporare in maniera uniforme il funzionalizzante nella struttura della matrice porosa. Ciò consente, altresì, di aumentare notevolmente la quantità di funzionalizzante incorporato nel materiale senza danneggiarne, al contempo, la struttura mesoporosa. È questo il motivo per cui l'utilizzo dei polisilsesquiossani rende ancora più versatile la funzionalizzazione dei materiali mesoporosi, permettendo di manipolarne le proprietà chimiche e fisiche a livello molecolare<sup>[8]</sup>.

#### **1.4 Sfere di silice mesoporosa**

Dal momento che il controllo, in fase di sintesi, della forma e delle dimensioni delle particelle del materiale può favorirne l'utilizzo pratico come materiali di riempimento per le fasi stazionarie in cromatografia oppure come materiali più facilmente maneggiabili per scopi catalitici, negli ultimi anni particolare attenzione è stata rivolta allo sviluppo di sintesi di sfere mesoporose di dimensioni ben definite. A partire dal 1968, anno in cui "Stöber et al." <sup>[67]</sup> sintetizzarono per la prima volta sfere di silice idrolizzando alchilsilicati in una miscela di acqua,

ammoniaca ed etanolo, i processi sol-gel mirati alla produzione di dette sfere sono stati intensivamente studiati. All'incirca 30 anni più tardi "Unger et al." [68] hanno sintetizzato con successo sfere di silice mesoporosa modificando la sintesi classica di Stöber attraverso l'aggiunta alla miscela di sintesi dell'esadeciltrimetilammoniobromuro (CTMAB) come agente templante ("sintesi di Stöber modificata"). Successivamente, ripetuti tentativi di sintesi [69-75] hanno portato all'ottenimento di sfere di silice mesoporosa submicrometriche. "Lu et al." [76] hanno sintetizzato nanoparticelle sferiche caratterizzate da una mesostruttura ordinata utilizzando un processo di autoassemblamento di tensioattivi cationici indotto dall'evaporazione. "Schacht et al." hanno dimostrato che possono essere preparate sfere cave mesoporese mediante un processo di polimerizzazione interfacciale condotto in un'emulsione olio in acqua sottoposta ad una ben precisa velocità di agitazione. Sfere cave di silice millimetriche e micrometriche sono, altresì, state sintetizzate mediante l'idrolisi controllata di alcossisilani in emulsioni stabilizzate di sistemi bifasici [77-84]. Tuttavia le sfere così ottenute, oltre ad essere cave, non hanno una morfologia uniforme, sono polidisperse in dimensione e vanno facilmente incontro a rottura. Ad oggi, sfere di silice di dimensioni micrometriche sono state preparate seguendo diversi meccanismi di sintesi ma, nella maggior parte dei casi il risultato consiste in particelle di morfologia non regolare e mesostruttura disordinata. Sfere di silice mesoporosa di dimensioni millimetriche (0.1÷2mm) [85,86] nonché di dimensioni submicrometriche (0.4÷1µm) [68] sono state sintetizzate seguendo una variante del meccanismo del templante cationico in condizioni di catalisi basica e sotto agitazione meccanica o magnetica. Consci del fatto che sfere di silice mesoporosa di dimensioni micrometriche sono necessarie per poter essere utilizzate come materiali di riempimento per fasi stazionarie per HPLC o in tecniche di

separazione correlate, in cui i parametri cruciali sono rappresentati da un'elevata area superficiale, una ben definita dimensione dei pori ed una distribuzione uniforme delle dimensioni delle particelle, ulteriori sforzi sono stati rivolti alla sintesi, per l'appunto, di sfere mesoporose rigide, non cave (“hard spheres”) e di dimensioni micrometriche<sup>[87-94]</sup>.

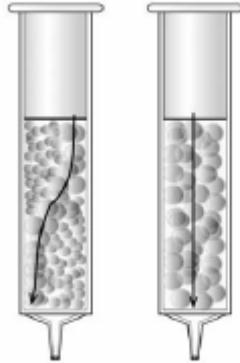


Figura I.7. Particelle sferiche di dimensioni appropriate e monodisperse, ossia con una distribuzione abbastanza stretta dei diametri, ottimizzano il processo di separazione.

Tuttavia, la maggior parte delle sintesi finora citate porta all'ottenimento di sfere porose di dimensioni sì millimetriche ma con dimensioni dei pori, generalmente, inferiori a 4nm. In realtà, per ottenere una separazione efficace di macromolecole biologiche quali proteine ed enzimi sono necessarie sfere mesoporose con pori di diametro maggiore. A tal proposito, “Zhao et al.” Hanno sintetizzato dell'SBA-15 caratterizzato da pori di grossa dimensione, fino ad 8nm, e morfologia pressoché sferica delle particelle<sup>[95-97]</sup>. Quest'ultimo materiale è stato successivamente funzionalizzato con dimetilottadecilclorosilano (C<sub>18</sub>) ed utilizzato come fase stazionaria in HPLC per la separazione di biomolecole di grosse dimensioni<sup>[96,97]</sup>. Rimane, tuttavia, una sfida riuscire a sintetizzare particelle di silice mesoporosa con pori di grandi

dimensioni, con una morfologia perfettamente sferica e diametro dei pori ben determinato e regolabile a piacimento.

Usando la tecnica del templante misto tensioattivo cationico/tensioattivo non ionico, in condizioni di catalisi acida ed in assenza di agitazione (condizioni statiche di reazione) sono state sintetizzate sfere di silice mesoporosa non cave di dimensioni pari a  $2\div 6\mu\text{m}$ <sup>[98,99]</sup>. “Kosuge et al.”<sup>[100-103]</sup> usando una alchilammina primaria come agente templante e condizioni di catalisi acida molto blande, hanno sintetizzato con successo sfere di silice mesoporosa di diverse decine di micron di diametro, e sfere di silice funzionalizzata con un gruppo tiolico, di dimensioni medie pari a  $100\mu\text{m}$ .

### **Sintesi di sfere rigide di silice mesoporosa**

Per comprendere e provare a superare le difficoltà inerenti l'ottenimento di sfere mesoporose rigide (non cave, “hard spheres”) di dimensioni ben precise e monodisperse, caratterizzate da un sistema di pori ordinato e di opportune dimensioni, bisogna conoscere a fondo i meccanismi di sintesi di questi materiali, nonché l'effetto dei vari parametri in gioco e delle condizioni di sintesi sulla morfologia e sulla mesostruttura del prodotto finale. Le sfere di silice mesoporosa, così come tutti i materiali mesoporosi, possono essere ottenute seguendo due diversi percorsi sintetici: entrambi prevedono l'utilizzo di una fonte di silice e di un tensioattivo come agente templante ma, mentre un percorso è condotto in condizioni di catalisi basica<sup>[104-105]</sup>, l'altro richiede condizioni di catalisi acida<sup>[106-107]</sup>. Entrambi i percorsi di sintesi possono essere sommariamente suddivisi in due stadi principali costituiti dall'autoassemblamento delle molecole di tensioattivo, il primo, e dalla

polimerizzazione della silice, il secondo. Gli ioni silicato non condensati fungono da controione nei primi stadi dell'autoassemblamento delle molecole di tensioattivo, che costituisce un processo veloce. La condensazione della silice è, per contro, più lenta ed il grado di condensazione dipende sia dalla temperatura, sia dal pH. La catalisi acida accelera la velocità d'idrolisi rispetto a quella di condensazione; d'altra parte, la catalisi alcalina favorisce entrambi i processi di idrolisi e di condensazione. Così, la catalisi basica porta alla formazione di strutture altamente condensate e più compatte rispetto a quelle ottenute in catalisi acida<sup>[108]</sup>. La catalisi acida costituisce un progresso importante nella sintesi della silice mesoporosa, che merita maggiore attenzione dal momento che i meccanismi chimici su cui si basa non sono altrettanto noti come quelli, peraltro ampiamente studiati, relativi alla catalisi basica. Pertanto è possibile asserire che una più dettagliata e completa comprensione dei meccanismi chimico-fisici che intervengono nel processo di catalisi acida, può portare ad un migliore controllo della morfologia e della struttura dei materiali sintetizzati. La differenza principale tra la catalisi alcalina e quella acida consiste nel tipo d'interazione che interviene tra le micelle di tensioattivo e gli ioni silicato. Dal momento che il punto isoelettrico del silicato si ha a pH=2, per valori di pH inferiori a 2 il silicato è carico positivamente ( $I^+$ ), mentre per valori di pH superiori a 2 il silicato è carico negativamente ( $I^-$ ). Di conseguenza, in condizioni di catalisi basica il tensioattivo ed i silicati si associano tra loro attraverso forti interazioni elettrostatiche generando specie del tipo  $S^+I^-$ , in cui  $S^+$  rappresenta l'aggregato micellare carico positivamente creato dalle molecole di tensioattivo, ed  $I^-$  il silicato polianionico. Per contro, in condizioni di catalisi acida, e più precisamente per valori di pH inferiori a 2, l'interazione tensioattivo( $S^+$ )-silice( $I^+$ ) è più debole rispetto a quella elettrostatica caratteristica della

catalisi basica ed è mediata dal controione  $X^-$ , fornito sia dal tensioattivo e sia dai sali presenti nella miscela di sintesi, con formazione delle specie  $S^+X^-I^{+109}$ . Un equilibrio termodinamico governa l'interazione micella-controione, e molteplici sono i fattori che possono influenzarlo, tra cui: l'equilibrio di scambio ionico tra il controione  $X^-$  ed un anione polisilicato sulla superficie delle micelle, la concentrazione superficiale degli ioni polisilicato ( $I^+$ ) e la condensazione della silice, acido-catalizzata, sempre sulla superficie micellare. Le interazioni interfacciali più deboli che intervengono nella catalisi acida consentono un controllo più fine dell'equilibrio tra le velocità di condensazione della silice e di assemblamento silice-tensioattivo. Ciò rende la catalisi acida un processo più versatile, che ben si presta alla sintesi di una più ampia gamma di morfologie. Difatti, gli sviluppi più importanti relativamente alle sintesi di silice mesoporosa nelle forme più svariate, come ad esempio giroidale, discotica<sup>[109,110]</sup>, a fune<sup>[111-113]</sup>, a fibra<sup>[114,115]</sup>, ecc., sono stati ottenuti operando in catalisi acida.

In generale, la morfologia delle particelle di materiale mesoporoso su scala micrometrica dipende dalla struttura a livello nanometrico degli aggregati micellari, e dal tipo di interazione esistente all'interfaccia micella-ione polisilicato. Tra i fattori che, influenzando gli equilibri all'interfaccia delle nanostrutture silice-micella, determinano la morfologia delle particelle del materiale finale, figurano: additivi alcolici, tipo di tensioattivo, natura e concentrazione del controione, valore del pH, temperatura, velocità di agitazione della miscela di sintesi.

- *Influenza di additivi alcolici*

Gli alcoli primari utilizzati come additivi nella miscela di sintesi influenzano tanto l'ordine strutturale quanto la morfologia dei materiali mesoporosi. Di fatti, gli alcoli primari possono fungere sia da cosolventi e sia da cotensioattivi. Più precisamente, gli alcoli primari a catena

alifatica più corta (etanolo e propanolo) fungono da cosolvente diminuendo la polarità del solvente acquoso ed aumentando così la solubilità del tensioattivo in acqua. In altri termini, quando agisce da cosolvente l'alcol causa una riduzione dell'effetto solvofobico (aggregazione micellare) con conseguente riduzione delle dimensioni degli aggregati micellari in acqua. D'altra parte, gli alcoli primari a catena più lunga (butanolo, pentanolo) fungono da cotensioattivi. Essendo caratterizzati da una porzione idrofoba maggiore sono più facilmente incorporati, solubilizzati all'interno del nucleo idrofobo delle micelle di tensioattivo. In tal modo, l'alcol cotensioattivo funge da agente rigonfiante della struttura micellare e dunque aumenta il raggio di curvatura delle micelle stesse. Le conseguenze principali della presenza di un alcol all'interfaccia inorganico-organico nella miscela di sintesi, consistono in: rallentamento dell'idrolisi della fonte di silice; disturbo dell'equilibrio di bilanciamento di carica tra gli ioni polisilicato e le micelle di tensioattivo; potenziale rallentamento della condensazione delle specie polisilicato sulla superficie micellare. Dal momento che la morfologia delle particelle in crescita nella miscela di sintesi dipende dal bilancio tra la velocità di polimerizzazione degli ioni polisilicato sulla superficie micellare e la velocità di formazione della mesostruttura<sup>[116]</sup>, si osservano diverse morfologie in funzione della quantità di alcol presente nella miscela di sintesi. A concentrazioni elevate di alcol la polimerizzazione della silice avviene molto lentamente e, in questo caso, la particella in crescita minimizza la sua energia libera superficiale assumendo forma sferica. Bisogna, però, ricordare che oltre a favorire la morfologia sferica, l'alcol causa una distruzione dell'ordine strutturale della mesofase.

- *Influenza del controione*

È noto che la natura del controione,  $X^-$ , proveniente sia dal tensioattivo che dai sali aggiunti alla miscela di sintesi, influenza tanto l'ordine strutturale<sup>[117]</sup>, quanto la morfologia<sup>[118]</sup> del prodotto finale. Benché  $X^-$  non sia presente nel materiale mesoporoso finale, esso riveste, comunque, un ruolo importante nella fase iniziale di formazione della mesofase silicato-tensioattivo e la velocità di condensazione della silice varia in funzione sia della sua concentrazione che della sua natura, dal momento che tipi diversi di controione esibiscono differenti capacità di competizione con i polianioni silicato. Definendo il tempo di induzione,  $t_p$ , come il tempo necessario per la formazione della mesofase con conseguente comparsa di un precipitato bianco nella miscela di sintesi, si osserva che la sua dipendenza da  $X^-$  segue andamenti diametralmente opposti a seconda che la sintesi sia condotta in condizioni di catalisi acida oppure basica. Difatti, in condizioni di catalisi basica  $t_p$  aumenta (processo di formazione del materiale più lungo) aumenta all'aumentare della concentrazione di  $X^-$ , mentre in condizioni di catalisi acida, al contrario,  $t_p$  diminuisce all'aumentare della concentrazione di  $X^-$ . Inoltre, in corrispondenza di una concentrazione fissa di  $X^-$ ,  $t_p$  dipende dalla sua natura e, in condizioni di catalisi basica, diminuisce (la sintesi diventa più veloce) nell'ordine:  $ClO_3^- > NO_3^- > Br^- > SO_4^{2-} \sim SO_3^{2-} > Cl^- > F^-$ , mentre in condizioni di catalisi acida l'ordine di diminuzione di  $t_p$  si inverte avendosi:  $Cl^- > Br^- > NO_3^-$ <sup>[119]</sup>. Questi andamenti sono razionalizzabili sulla base dei differenti meccanismi di sintesi in gioco a seconda che si operi in condizioni di catalisi acida oppure basica. Va, comunque, sottolineato che l'andamento del  $t_p$  riflette lo stesso ordine di forza di legame del controione  $X^-$  alle micelle di tensioattivo. In altri termini, la capacità di  $X^-$  di legarsi alle micelle di tensioattivo segue il ben noto andamento descritto dalla serie di Hofmeister o serie liotropica della

capacità legante dei controioni alle micelle cationiche. In base a questa serie,  $\text{Cl}^-$  ed  $\text{SO}_4^{2-}$  sono i controioni con più scarsa capacità legante, ossia che formano legami più deboli con le micelle cationiche, mentre  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{Br}^-$  sono i controioni con capacità legante più elevata. La distinzione principale tra i due tipi di catalisi, acida e basica, risiede nel meccanismo di interazione tra micelle di tensioattivo ( $\text{S}^+$ ) e ioni polisilicato ( $\text{I}^{+/-}$ ). In condizioni di catalisi basica, l'interazione è di tipo elettrostatico  $\text{S}^+ \text{I}^-$  per cui la presenza di un anione  $\text{X}^-$  dotato di forte capacità legante, e che dunque può vincere la competizione con gli anioni polisilicato ( $\text{I}^-$ ), comporta un prolungamento del tempo di induzione,  $t_p$ , del processo di sintesi. Per contro, in condizioni di catalisi acida i cationi polisilicato ( $\text{I}^+$ ) devono combinarsi con le specie  $\text{S}^+\text{X}^-$  per formare il prodotto di condensazione attraverso la specie  $\text{S}^+\text{X}^+\text{I}^+$ . In tal caso, maggiore è la capacità legante del controione  $\text{X}^-$  minore è  $t_p$ , ossia anioni alti nella serie liotropica accelerano il processo di sintesi del materiale mesoporoso. In letteratura<sup>[120]</sup>, è riportato che, in condizioni di catalisi acida, controioni dotati di scarsa capacità legante quali  $\text{Cl}^-$  ed  $\text{SO}_4^{2-}$  non sono capaci di creare micelle molto lunghe e pertanto favoriscono la morfologia sferica. Viceversa, controioni dotati di elevata capacità legante come  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{Br}^-$  promuovendo la formazione di micelle di forma allungata, determinano la creazione di fibre, bastoncelli ed altre morfologie non sferiche.

- *Influenza del tensioattivo*

In letteratura è riportato che i tensioattivi cationici, in condizioni di catalisi acida, generano micelle allungate di tipo “rodlike” piuttosto che micelle sferiche, mentre i tensioattivi non ionici preferiscono formare micelle flessibili di tipo “wormlike” mediante interazioni a ponte idrogeno<sup>[121]</sup>. È altresì noto che, in soluzione acquosa, i tensioattivi cationici interagiscono con i tensioattivi non ionici dando origine ad aggregati micellari misti<sup>[122]</sup>. Utilizzando il metodo del template misto

tensioattivo cationico/tensioattivo non ionico<sup>[98,123,124]</sup>, la morfologia del prodotto dipende dal rapporto molare esistente tra i due tipi diversi di tensioattivo presenti nella miscela di sintesi. Di fatti si verifica che la percentuale di sfere presenti nel materiale prodotto aumenta all'aumentare del rapporto tensioattivo non ionico/tensioattivo cationico. Più precisamente, per valori bassi del detto rapporto la morfologia del materiale prodotto è determinata principalmente dalle micelle di tipo "rodlike" generate dal tensioattivo cationico, con conseguente formazione preferenziale di bastoncini dritti. All'aumentare del rapporto molare tensioattivo non ionico/tensioattivo cationico, le micelle miste assumono sempre più una forma di tipo "wormlike" e ciò è causa dell'aumento della percentuale di particelle sferiche nel prodotto. Esiste un intervallo di valori del rapporto molare tensioattivo non ionico/tensioattivo cationico che garantisce la produzione del materiale mesoporoso in forma esclusivamente sferica, ed oltre il quale un ulteriore aumento della percentuale di tensioattivo non ionico rispetto a quello cationico causa severi problemi di agglomerazione delle sfere prodotte<sup>[98,99]</sup>.

Anche la lunghezza della catena alifatica del tensioattivo è un fattore importante per la determinazione tanto della morfologia quanto della struttura porosa di un materiale mesoporoso. All'aumentare della lunghezza della sua catena alchilica, il tensioattivo genera micelle più lunghe favorendo le morfologie allungate (fibre, bastoncini, ecc.) rispetto a quella sferica. Difatti, il carattere idrofobo del tensioattivo aumenta con la lunghezza della sua catena alifatica e ciò comporta un maggior grado di associazione dei controioni,  $X^-$ , sulla superficie micellare al fine di soddisfare il bilancio lipofilo-idrofilo (HLB) all'interno della molecola stessa di tensioattivo. Di conseguenza si verifica che tensioattivi a più lunga catena alchilica si associano con

concentrazioni più elevate di controioni caratterizzati da capacità legante maggiore quali, ad esempio,  $\text{Br}^-$  ed  $\text{NO}_3^-$ , promuovendo la formazione di micelle più lunghe e caratterizzate da una mesofase molto ordinata<sup>[125,126]</sup>. Per contro, tensioattivi a più corta catena alchilica si associano preferibilmente con controioni dotati di bassa capacità legante come, ad esempio, il  $\text{Cl}^-$  producendo sfere con una struttura mesoporosa disordinata di tipo “wormlike”<sup>[127]</sup>.

- *Influenza della velocità di agitazione della miscela di sintesi*

Per alcuni tipi di sintesi di sfere mesoporose l'idrodinamica del sistema di reazione ed, in particolare, la velocità di agitazione della miscela di sintesi sono di importanza cruciale nel determinare tanto la morfologia, quanto le dimensioni delle sfere ottenute. Ad esempio, in un lavoro di “Stucky et al.” del 1997<sup>[85]</sup> è riportato che la morfologia del materiale dipende dalla velocità di agitazione della miscela di sintesi e, più precisamente, per velocità basse, inferiori a 200 rpm, si ottiene un gel che, successivamente, agglomerando può dare origine a particelle di forma irregolare. Inoltre, mentre velocità di agitazione medie, comprese tra 200 e 400 rpm, producono particelle sferiche, velocità superiori a 450 rpm generano una polvere fine. In un altro lavoro “Kosuge et al.”<sup>[103]</sup> hanno osservato che all'aumentare della velocità di agitazione della miscela di sintesi, nell'intervallo 400÷1000 rpm, si ottengono sfere di diametro inferiore ma anche con una minore dispersione delle dimensioni, ossia con una curva di distribuzione delle dimensioni delle sfere più stretta, mentre le sfere di diametro maggiore, ottenute per velocità di agitazione più basse, sono molto più polidisperse. Questo stesso lavoro mostra anche che la velocità di agitazione non ha alcuna influenza sulla struttura porosa delle sfere prodotte.

D'altra parte, in letteratura sono riportate, altresì, sintesi di sfere mesoporose condotte in condizioni statiche, vale a dire in assenza di

agitazione, sia meccanica che magnetica, della miscela di sintesi<sup>[98,99]</sup>. In questa tipologia di sintesi si ipotizza, come principale meccanismo di crescita delle particelle sferiche, un processo di aggregazione spontaneo e casuale, privo di alcuna direzione preferenziale, di subunità primarie nanometriche costituite da micelle di tensioattivo avvolte da ioni polisilicato. Questo meccanismo di crescita delle sfere non solo è favorito da condizioni statiche di sintesi ma, addirittura, l'agitazione costante della miscela di reazione, in questo caso, risulta sfavorevole dal momento che inducendo sgraditi fenomeni di coagulazione tra le partcelle in crescita, può danneggiarne la morfologia sferica preformata.

- *Influenza della temperatura*

Dal momento che la temperatura di sintesi influenza tanto la velocità di idrolisi della fonte di silice, quanto l'equilibrio di associazione tensioattivo-elettrolita<sup>[128]</sup> è ragionevole aspettarsi che essa abbia, altresì, influenza sulla morfologia delle particelle sintetizzate. In letteratura<sup>[120]</sup> è riportato che temperature vicine a 30°C favoriscono morfologie sferiche, mentre temperature al di sotto di 25°C favoriscono la formazione di particelle di forma allungata (fibre, bastoncelli, ecc.).

Inoltre, sono noti sia casi in cui la morfologia del materiale mesoporoso si modifica in seguito ad un trattamento idrotermale (materiale disperso in acqua e tenuto ad 100°C in autoclave per un certo tempo)<sup>[129]</sup>, sia casi in cui il trattamento idrotermale post-sintetico migliora la cristallinità (ordine del sistema poroso) del materiale senza modificarne la morfologia sferica.

- *Influenza del pH*

Valori elevati di pH (ambiente di reazione molto basico) inducono indesiderati fenomeni di aggregazione tra le particelle sferiche presenti nella miscela di reazione, in seguito ai quali si producono agglomerati di materiale di forma irregolare<sup>[86]</sup>. Nel caso di sintesi condotte in

condizioni di catalisi acida, valori molto bassi di pH (elevate acidità) favoriscono la formazione di particelle di forma allungata, mentre la morfologia sferica si ottiene aumentando progressivamente il pH fino a raggiungere il valore corrispondente al punto isoelettrico della silice (pH=2).

Alla luce di quanto è stato appena esposto è possibile affermare che la piena e completa comprensione dei complessi meccanismi alla base delle varie sintesi di sfere mesoporose è ancora lontana dall'essere raggiunta. A causa dei numerosi fattori che, a vari livelli, intervengono influenzando tanto la morfologia e le dimensioni, quanto l'ordine mesoscopico del materiale desiderato, in futuro saranno certamente necessari ulteriori sforzi nel campo della ricerca mirata all'ottenimento di sintesi riproducibili che permettano di modellare a piacimento dello sperimentatore le caratteristiche morfologico-funzionali del prodotto.

## CAPITOLO II

### APPLICAZIONI DEI MATERIALI MESOPOROSI

Le caratteristiche peculiari dei solidi mesoporosi consistenti in una struttura ben definita ed ordinata del sistema di pori, elevati valori tanto dell'area superficiale quanto del volume dei pori ed una buona stabilità termica, rendono questi materiali particolarmente interessanti per applicazioni innovative nei più svariati campi scientifico-tecnologici. In particolare, i solidi mesoporosi ibridi organico-inorganico che coniugano assieme in un unico materiale le proprietà strutturali proprie dei reticoli mesoporosi inorganici, con le proprietà di reattività chimica specifiche della componente organica, offrendo maggiore libertà in fase di progettazione del materiale, ne hanno ampliato ulteriormente le opportunità applicative in campi quali la catalisi, i processi di separazione (cromatografia, adsorbimento, ecc.), la sensoristica, l'ottica e la fotonica, l'elettrochimica, la bio-farmacologia, le nanotecnologie. Oltre al particolare tipo di reattività chimica che può essere, peraltro, finemente regolata mediante un'accurata scelta dei gruppi organici funzionalizzanti, i parametri critici che determinano le prestazioni di un materiale mesoporoso ibrido nell'ambito di una specifica applicazione tecnologica, sono due e consistono (1) nell'accessibilità dei siti attivi presenti nella mesostruttura, e (2) nella velocità alla quale le specie d'interesse riescono a raggiungere detti siti attivi. Diversi studi, sia in campo separativo che catalitico, hanno dimostrato che gli organosilicati mesoporosi offrono per le specie d'interesse una accessibilità ai siti attivi interni alla struttura un'accessibilità migliore rispetto a quella esibita dai corrispondenti solidi amorfi. Questo vantaggio è attribuibile alla struttura

porosa uniforme che contraddistingue i solidi mesoporosi. D'altra parte, la velocità con la quale le specie d'interesse riescono a raggiungere i siti attivi all'interno della struttura porosa del materiale è d'importanza primaria in applicazioni per le quali il trasporto di materia costituisce lo stadio lento del processo (analisi elettrochimiche, cattura di specie inquinanti da soluzioni diluite, ecc.). In letteratura è stato, altresì, dimostrato che le velocità di diffusione sono, generalmente, più alte nei solidi porosi con struttura ordinata piuttosto che nei solidi amorfi con porosità simile, a causa della minore resistenza alla diffusione offerta dal primo tipo di materiali<sup>[130]</sup>.

## 2.1 Applicazioni in processi di separazione e catalisi

- *Materiali mesoporosi in polvere*

In letteratura sono riportati svariati esempi di applicazione dei materiali mesoporosi e dei materiali mesoporosi ibridi organico-inorganico sia in processi di separazione e sia in campo catalitico. Ad esempio, l'utilizzo di materiali mesoporosi funzionalizzati per la cattura di metalli pesanti è di notevole interesse per applicazioni in campo ambientale. A tal proposito, le silici mesoporese funzionalizzate con mercaptopropile (-SH) sono state ampiamente studiate come ottimi "scavengers" di metalli pesanti<sup>[131 a-d, e-j, l-n, s-u]</sup>. "Robert et al." hanno dimostrato l'efficacia di sfere di silice mesoporosa mercato-funzionalizzata nella rimozione di ioni Hg(II) e Ag(I) da soluzioni acquose<sup>[132]</sup>. "Zhao et al." hanno riportato l'utilizzo di SBA-15 tiolammino-funzionalizzata per la cattura di metalli pesanti da acque di scarico<sup>[133]</sup>. Oltre all'impiego come "scavenger" di metalli pesanti, la funzionalizzazione delle silici mesoporese con gruppi tiolici è, altresì, propedeutica alla creazione di materiali mesoporosi

solfonati, ossia funzionalizzati con gruppi  $-\text{SO}_3\text{H}$  ottenuti per ossidazione dei preesistenti gruppi  $-\text{SH}$ <sup>[134]</sup>. “Ah net al.” hanno sintetizzato una serie di campioni di materiale MCM-41 con pori di dimensione diversa e variabile nell’intervallo  $30\div 90\text{\AA}$ , ed hanno studiato l’effetto della dimensione dei pori su reazioni in fase liquida di epossidazione, eterificazione ed esterificazione, dopo aver funzionalizzato le pareti del materiale mesoporoso, di volta in volta, con atomi di Ti, complessi Mn-salen ed, infine, gruppi solforici  $-\text{SO}_3\text{H}$ <sup>[135]</sup>. “Agashe et al.” hanno studiato l’attività catalitica nell’ossidazione in fase liquida di olefine, di complessi Cu-salen e Co-salen immobilizzati, mediante post-sintesi, sulle pareti di un MCM-41 funzionalizzate con un gruppo amminopropilico. In questo studio, attraverso misure di spettroscopia FT-IR ed UV-Vis, è stato dimostrato che la formazione di un addotto tramite coordinazione assiale del metallo con il gruppo amminico, aumenta l’attività catalitica<sup>[136]</sup>. “Walcarius et al.” hanno sintetizzato sfere nanometriche di materiale mesoporoso funzionalizzato con un dipeptide, attraverso un processo di co-condensazione di un organotrietossisilano contenente carnosina con tetraetossisilano in una miscela acqua/etanolo, utilizzando ammoniaca come catalizzatore e cetiltrimetilammoniobromuro (CTABr) come tensioattivo. Il materiale risultante, caratterizzato da un sistema mesoporoso di tipo wormlike con un’elevata superficie specifica, ha mostrato un’efficienza di complessazione maggiore rispetto ai corrispondenti solidi amorfi, attribuibile all’accelerazione delle cinetiche di trasporto di massa come dimostrato dagli esperimenti di rilevazione elettrochimica di tracce di Cu(II) effettuati utilizzando un elettrodo a pasta di carbonio modificato con il materiale mesoporoso ibrido sintetizzato<sup>[137]</sup>. “Buffon e Dallmann” hanno eterogeneizzato il metiltriossorenio ( $\text{CH}_3\text{ReO}_3$ ) all’interno del sistema poroso di una silice ibrida, attraverso un processo sol-gel utilizzando l’1,4-

bis(trietossisilil)benzene come agente di co-condensazione e il 4-((3-trietossisilil)propilammino)piridincloruro come legante idrolizzabile. Il solido risultante si è dimostrato un catalizzatore d'epossidazione stabile e riciclabile<sup>[138]</sup>. “Corriu et al.” hanno sintetizzato organosilicati mesoporosi funzionalizzati con 5-azanonano-1,9-diammina oppure con 5,8-diazadodecano-1,12-diammina complessati con  $\text{CuCl}_2$ , che si sono dimostrati utili in un processo di adsorbimento selettivo per la separazione  $\text{N}_2/\text{O}_2$ <sup>[139]</sup>. Le matrici mesoporose sono state, altresì, utilizzate per l'immobilizzazione di proteine in processi di separazione in campo biologico. Ad esempio, “Ackerman et al.” hanno legato la proteina organofosforo idrolasi (OPH), utilizzata per degradare gli organofosfori presenti in pesticidi ed armi chimiche, all'interno di una matrice di silice porosa con diametro dei pori variabile nell'intervallo  $50\div 400\text{Å}$ . Il sistema così ottenuto ha mostrato un'attività catalitica raddoppiata rispetto all'attività catalitica esibita dal sistema proteico immobilizzato, nelle stesse condizioni, su una silice non porosa<sup>[140]</sup>. “Caruso e Wang” hanno riportato l'immobilizzazione, all'interno di sfere di silice mesoporosa, di vari enzimi con diverse dimensioni molecolari e punti isoelettrici (catalasi, perossidasi, citocromo C, lisozima), seguita da incapsulazione dell'enzima stesso attraverso un processo di ricoprimento a strati che porta all'ottenimento di un guscio esterno sottile costituito da un nanocomposito stratificato (figura II.1). Le sfere di silice con una distribuzione dei pori bimodale (BMS, 2-3nm e  $10\div 40\text{nm}$ ) hanno mostrato tanto capacità quanto velocità d'immobilizzazione dell'enzima più elevate rispetto alle sfere con mesopori più piccoli (2-3nm). Elevate concentrazioni (20-40%) d'enzima all'interno delle BMS sono state ottenute per gli enzimi più piccoli ( $\sim 3\text{nm}$ ) e con punti isoelettrici più elevati ( $>10$ ). Il processo di incapsulazione ha potenziato le proprietà dell'enzima, come dimostrato dagli esperimenti condotti sulla catalasi. Le

sferette riempite d'enzima in esame, possono fungere da efficienti e stabili biocatalizzatori, nonché da materiale di partenza per la creazione di film biofunzionali ad elevato contenuto d'enzima<sup>[141]</sup>.

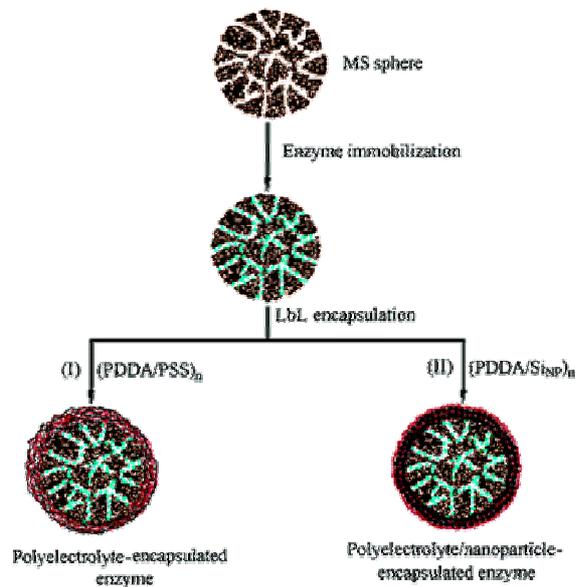


Figura II.1. Schema dell'incapsulazione di un enzima all'interno dei pori di sfere mesoporose. L'enzima è prima immobilizzato e successivamente incapsulato mediante (I) un polielettrolita, PE, oppure mediante (II) un guscio esterno multistrato PE/nanoparticelle di silice.

“Ma et al.” hanno sintetizzato sfere di silice mesoporosa (3-6 $\mu$ m) con pori di diametro elevato (fino a ~9.8nm) attraverso un processo in due stadi che prevede l'utilizzo del copolimero a tre blocchi EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub> (P123) come temprante, assieme al cetiltrimetilammonio bromuro (CTABr) come cotensioattivo ed all'etanolo come cosolvente. Di seguito, le sfere in esame sono state funzionalizzate con dimetilottadecilclorosilano (C<sub>18</sub>) tramite un processo post-sintesi. È stato dimostrato che le microsfele mesoporose C<sub>18</sub>-funzionalizzate possono essere efficacemente usate come fase stazionaria per la separazione mediante HPLC tanto di piccole molecole aromatiche, quanto di grandi biomolecole proteiche<sup>[142]</sup>.

- *Film e membrane di materiali mesoporosi*

In letteratura sono anche riportati lavori concernenti l'utilizzo di materiali mesoporosi sotto forma di films e membrane sia in processi di separazione, sia in catalisi. Il termine film è usato per indicare un materiale caratterizzato da una specifica geometria planare, mentre si definisce membrana un materiale che si presenta sotto forma di strato sottile ed, inoltre, svolge funzione di barriera permettendo un trasporto selettivo di materia. Mentre i film possono essere creati su un qualsiasi supporto, le membrane possono essere preparate solo su supporti porosi che permettono il trasporto di materia. "Nishiyama et al." hanno preparato membrane di materiale MCM-48 su un supporto poroso di allumina mediante un meccanismo di crescita all'interfaccia supporto-soluzione. La membrana calcinata, sottoposta ad esperimenti di permeazione di He, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> ha esibito il comportamento di tipo Knudsen atteso per la diffusione dei gas in mesopori<sup>[143]</sup>. "Park et al." hanno utilizzato membrane di MCM-48 sia non sililato, sia trimetil-sililato per la separazione di una miscela etanolo/acqua. La membrana sililata, grazie alla sua maggiore idrofobicità rispetto alla membrana non sililata, ha esibito un fattore di separazione maggiore, esattamente 16 contro 0.3<sup>[144]</sup>. "Gulians et al." hanno sintetizzato membrane di silice mesoporosa ammino-funzionalizzata per la separazione di CO<sub>2</sub> da sorgenti diluite come, ad esempio, i gas di scarico. In condizioni standard (T=298K, P=1atm), questi materiali hanno mostrato un'elevata capacità di adsorbimento nei confronti della CO<sub>2</sub> assieme ad un adsorbimento di N<sub>2</sub> trascurabile<sup>[145]</sup>. "Ogawa et al." hanno preparato films di alluminosilicati mesoporosi destinati all'utilizzo come nanoreattori per reazioni fotochimiche organiche. I gruppi azobenzenici adsorbiti su questi films hanno subito un'isomerizzazione fotochimica indotta da irraggiamento con luce UV-Visibile a temperature basse fino a 80-

300K<sup>[146]</sup>. “Ikeue et al.” hanno dimostrato l’elevata attività fotocatalitica di films di silice mesoporosa contenente Ti nella reazione di produzione di CH<sub>4</sub> e CH<sub>3</sub>OH a partire da CO<sub>2</sub> ed H<sub>2</sub>O<sup>[147]</sup>. “Yusuf et al.” hanno osservato che ai fini dell’ossidazione di NO<sub>x</sub> i films di titania mesoporosa possiedono un’attività fotocatalitica superiore rispetto ai convenzionali films di gel<sup>[148]</sup>. In definitiva, il miglioramento delle prestazioni in campo catalitico esibito dai films mesoporosi è imputabile alle loro caratteristiche elevate aree superficiali. Grazie alla flessibilità nella composizione della matrice, alla possibilità di predeterminare a piacimento la struttura porosa e di regolarne con continuità la dimensione dei pori, alle elevate aree superficiali ed alla migliore accessibilità ai siti attivi, i materiali mesoporosi rappresentano la promessa per il futuro non solo come catalizzatori solidi in polvere, bensì anche come sistemi catalitici a membrana.

## **2.2 Applicazioni nanotecnologiche: sensoristica, elettroottica, fotonica ed altro**

In letteratura sono riportati diversi esempi di materiali mesoporosi, sotto forma di polveri, di sfere e di films o membrane, utilizzati come sensori, dispositivi elettrocromici, elettrodi selettivi, ecc. In particolare, la possibilità di sintetizzare materiali mesoporosi con una svariata gamma di differenti morfologie, ha creato l’opportunità per nuove applicazioni in campi in cui l’allineamento o l’organizzazione a livello molecolare permettono di ottenere materiali innovativi e, di conseguenza, dispositivi con caratteristiche migliori o potenziate come è il caso, ad esempio, dei laser e dell’ottica non-lineare. All’interno dei pori dei materiali mesoporosi, possono essere incapsulate ed immobilizzate molecole attive.

Queste ultime possono, altresì, venire a contatto ed interagire sia con specie in soluzione, sia con sostanze gassose presenti nell'ambiente circostante, e questi fenomeni sono favoriti dal fatto che nel materiale mesoporoso i pori sono disposti in maniera ordinata e regolare a formare dei canali che agevolano la diffusione delle sostanze dall'esterno all'interno del materiale stesso. In tal modo, il sistema complessivo funge da sensore chimico. Nel settore della sensoristica c'è bisogno di materiali versatili con caratteristiche predeterminabili e modellabili in modo specifico e mirato sia ai fini propri del meccanismo di riconoscimento, rilevamento della specie d'interesse, svolto dal sensore, sia per l'ottimizzazione del processo di incorporazione nel materiale della sostanza responsabile del meccanismo di riconoscimento (della sostanza che opera il "sensing"). Ovviamente, i materiali da usare per la fabbricazione di un sensore, oltre ad essere facilmente processabili dal punto di vista tecnologico, devono altresì risultare inerti all'ambiente in cui si trova la specie da rilevare. Tanto lo sviluppo della tecnologia della deposizione di materiali sotto forma di strati sottili, quanto la progettazione di nuovi materiali dotati di capacità sensoristiche più efficienti e specifiche, contribuiranno al raggiungimento della miniaturizzazione dei dispositivi che, a sua volta, permetterà la creazione di sensori multifunzione. La ricerca in campo sensoristico, avvalendosi della collaborazione tra tecnologia e scienza dei materiali accelererà la disponibilità sul mercato di sensori artificiali resistenti ed economici, destinati all'utilizzo umano.

"Zhang et al." hanno sintetizzato sfere di silice mesoporosa contenenti diverse concentrazioni del complesso luminescente tris(bipiridina)rutenio(II),  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{+2}$ . Queste sfere possono essere utilizzate per la creazione di un sensore di  $\text{O}_2$  dal momento che nel lavoro in esame è stato dimostrato che la luminescenza del materiale

sintetizzato, sfere/[Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>+2</sup>, diminuisce in presenza di O<sub>2</sub><sup>[149]</sup>. “Onida et al.” hanno riportato la sintesi di una silice mesoporosa di tipo HMS funzionalizzata, mediante co-condensazione, con il colorante Disperse-Red-1 (DR1), un cromoforo utilizzato come dopante ottico-non lineare. La rimozione del templante condotta con solventi diversi induce differenti polarità sulla superficie del materiale e ciò influenza le proprietà ottiche del DR1. La protonazione reversibile osservata in esperimenti in cui il materiale sintetizzato è stato esposto ad HCl ed ammoniaca o trimetilammina in fase vapore, dimostra che il cromoforo in esame ancorato sulla superficie del materiale è accessibile ai gas. Tanto la sensibilità del funzionalizzante alla polarità dell’ambiente, quanto la sua accessibilità sono fattori cruciali per le potenziali applicazioni ottiche della silice mesoporosa modificata con il DR1. Infine, l’accessibilità del colorante ai gas depone a favore dell’utilizzo dell’approccio qui riportato per la preparazione di sistemi destinati all’utilizzo come sensori ottici. “Stucky et al.” hanno sintetizzato films di silice mesoporosa otticamente trasparente dopata con fluoresceina, che funge efficacemente da sensore di pH<sup>[150]</sup>. “Cheng et al.” hanno studiato le proprietà elettrocromiche di films di ossido di tungsteno mesoporoso, dimostrando le migliori prestazioni elettrochimiche ed ottiche di questi ultimi rispetto ai corrispondenti ossidi di tungsteno non mesoporosi<sup>[151]</sup>. “Innocenzi et al.” hanno indicato l’utilizzo di films di silice mesoporosa depositati su substrati di allumina come sensori d’umidità, dal momento che questi films hanno mostrato una variazione dell’intensità di corrente in funzione dell’umidità relativa<sup>[152]</sup>. “Domansky et al.” studiando la risposta dielettrica di films di silice mesoporosa esposti a diverse specie gassose, ne hanno dimostrato il potenziale utilizzo come sensori chimici dal momento che tanto la costante dielettrica, quanto il fattore di dissipazione di detti films hanno esibito un’elevata sensibilità nei

confronti di ammoniaca e vapore acqueo presenti nell'aria. In letteratura sono riportati anche diversi esempi di films di materiali mesoporosi che esibiscono costanti dielettriche molto basse<sup>[153-158]</sup>, e che per questo risultano utili per applicazioni, attuali e future, in microelettronica. “Tange et al.” hanno creato dei “quantum dots” di SiGe all'interno dei pori presenti in films di silice mesoporosa. Misure di fotoluminescenza hanno dimostrato che detti “quantum dots” confinati nei pori esibiscono elevate proprietà di fotoemissione, richieste per i dispositivi ottico-elettronici<sup>[159]</sup>. “Gulians et al.” hanno riportato l'utilizzo del materiale SBA-15 come matrice porosa ospitante per la nucleazione e la crescita di nanocristalli di CdS<sup>[160,161]</sup>. “Boilot et al.”<sup>[162]</sup> e “Rathousky et al.”<sup>[163]</sup> hanno incorporato all'interno di silici mesoporose nanoparticelle di CdS, creando così dei materiali adatti alla fabbricazione di dispositivi ottico-elettronici nanometrici. “Hirai et al.” hanno sintetizzato un composito dotato di attività fotocatalitica per la generazione di H<sub>2</sub> dall'acqua, incorporando nanoparticelle di CdS in un ibrido MCM-41/-SH, attraverso un sistema a micelle invertite. “Fischer et al.” hanno incorporato nanoparticelle di CdSe nei pori di un MCM-41<sup>[164]</sup>, mentre “Zhang et al.”<sup>[165]</sup>, sempre all'interno dei pori di un MCM-41 hanno incorporato nanoclusters di CdS, CuS e ZnS, per applicazioni in campo ottico-elettronico. Questi compositi rappresentano materiali promettenti per la fabbricazione di foto-assorbitori, laser “quantum-dot”, nonché sonde ottiche per la diagnostica biologica. “Antonelli e He” hanno riportato l'utilizzo di materiali mesoporosi a base di ossidi di metalli di transizione, non silicei, in applicazioni per l'elettronica, l'ottica, il magnetismo e la catalisi in fase eterogenea<sup>[166]</sup>. Quest'ultima è una classe di materiali dotati di stati d'ossidazione variabili e stati elettronici di tipo d popolati, caratteristici dei metalli di transizione ed assenti nei silicati. Le proprietà di semiconduttori rendono gli ossidi mesoporosi di metalli di

transizione materiali dalle prestazioni uniche in elettronica ed ottica, così come la loro capacità di fungere da accettori di elettroni è una caratteristica importante nella progettazione di dispositivi catodici. La figura II.2 illustra l'ottenimento di materiali differenti, distinguibili l'uno dall'altro per una specifica proprietà caratteristica che ne determina la particolare applicazione, operato attraverso un processo di riduzione di ossido di niobio mesoporoso che prevede l'utilizzo di un riducente diverso a seconda del prodotto finale che si desidera.

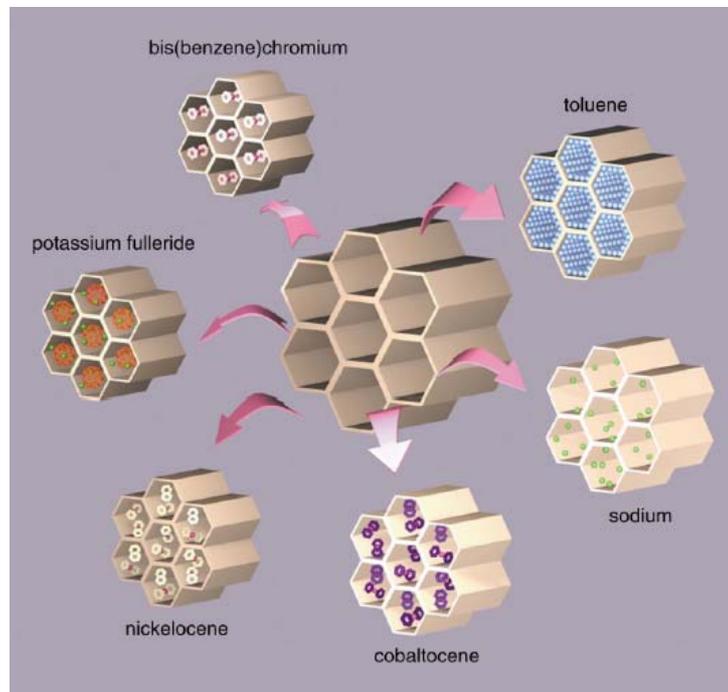


Figura II.2. Riduzione di un ossido di niobio mesoporoso con: **bis(toluene)niobio**, per ottenere un materiale con Nb in basso stato di ossidazione sulla superficie porosa; **sodio-naftalene**, per ottenere un niobiato di sodio ridotto con potenziali applicazioni come materiale catodico; **cobaltocene**, per ottenere una mesostruttura ospitante aggregati molecolari supermagnetici; **nichelacene**, per ottenere “spin glass” mesoporosi; **K<sub>3</sub>C<sub>60</sub>**, per ottenere filamenti monodimensionali superconduttivi di potassio-fullerite supportati dal reticolo dell'ossido mesoporoso; **bis(benzene)cromo**, con formazione di complessi organometallici a sandwich paramagnetici, con elevati valori di conducibilità, all'interno dei pori della mesostruttura.

## 2.3 Applicazioni in campo bio-farmacologico

- *Drug Delivery Systems (DDS)*

I materiali mesoporosi hanno mostrato di essere particolarmente interessanti per applicazioni in campo bio-farmacologico, specie se utilizzati per la creazione di sistemi destinati al rilascio controllato di un farmaco all'interno dell'organismo umano, ossia i cosiddetti Drug Delivery Systems (DDS)<sup>[167-171]</sup>. I materiali mesoporosi per poter essere utilizzati come DDS devono possedere alcune specifiche farmacologiche quali l'immunocompatibilità, l'inerzia chimica, non devono essere tossici né cancerogeni, né teratogeni, non devono influenzare l'attività biologica del farmaco ed, infine, devono proteggere il farmaco da processi di alterazione chimica e/o enzimatica. È stato dimostrato che il silicio, costituente prevalente delle silici mesopore, è un elemento essenziale nell'organismo umano dove è presente in tracce e partecipa alla formazione di cartilagine e di tessuto osseo<sup>[172-175]</sup>. “Wilson et al.”<sup>[176]</sup> hanno condotto una serie di test in vitro ed in vivo per valutare la tossicità dei derivati della silice amorfa: tutti i test eseguiti hanno mostrato che i composti contenenti silice sono non tossici e biocompatibili. Allo stesso scopo è stata anche studiata la proliferazione di culture cellulari di fibroblasti di topo e l'attivazione di leucociti polimorfonucleati umani<sup>[176,177]</sup> in presenza di derivati silicei: non è stata osservata alcuna inibizione della crescita dei fibroblasti, né è stata riscontrata alcuna risposta infiammatoria significativa dei leucociti polimorfonucleati nelle zone limitrofe al sito di somministrazione. In uno studio di Korteso<sup>[178]</sup>, infine, non è stato osservato nessun cambiamento istologico a carico del fegato, dei reni, dell'utero e dei linfonodi di topo nonostante la quantità di silice applicata fosse piuttosto elevata (1,5g/Kg). Altra prerogativa fondamentale che deve possedere un DDS è

la facile e non tossica eliminazione dall'organismo. In accordo con i dati bibliografici rinvenuti, risulta che la degradazione della matrice silicica è lineare col tempo, e generalmente la velocità con cui si degrada è più bassa rispetto alla velocità di rilascio del farmaco<sup>[179]</sup>. Quando i derivati silicei sono esposti ad un ambiente acquoso, iniziano a degradarsi attraverso l'idrolisi dei legami silossanici (Si-O-Si) a silanoli [Si(OH)<sub>4</sub>]. Questi ultimi diffondono nel circolo ematico o linfatico, e vengono poi o escreti con le urine attraverso il rene, o sono attivamente fagocitati dai macrofagi<sup>[180]</sup>. Durante il riassorbimento, la concentrazione di silicio rimane all'interno dell'intervallo fisiologico e non viene accumulato negli organi periferici. In altre parole, viene escreta in una forma solubile ed innocua attraverso il rene.

Le prime ricerche volte ad investigare la capacità dei materiali mesoporosi MCM-41 ad accettare e successivamente rilasciare in maniera graduale molecole di interesse farmaceutico sono state condotte da "Vallet-Regi et al."<sup>[171]</sup> che hanno utilizzato come DDS due campioni di silici mesoporose di tipo MCM-41 differenti per il diametro dei pori, e come molecola ospitata l'ibuprofene, noto farmaco antinfiammatorio. La stessa quantità di ibuprofene è stata impregnata nei campioni mesoporosi seguendo due diverse procedure. "Aiello et al."<sup>[167,181]</sup> hanno impiegato materiali mesoporosi MCM-41 come DDS di diversi farmaci antinfiammatori (diflunisal, ibuprofen, naproxen). L'incorporazione del farmaco è avvenuta mediante impregnazione ed il rilascio è stato simulato in vitro in ambienti che mimano i fluidi gastrico ed intestinale (pH = 1 e pH = 6,8). Tali studi hanno dimostrato che la dimensione dei pori influenza fortemente la dinamica di rilascio del principio attivo e che il diflunisal ha ottime potenzialità come sistema per il rilascio controllato di farmaco. Inoltre, dal momento che solo il 20% del farmaco viene rilasciato a livello dello stomaco, questo consentirebbe la riduzione

degli effetti collaterali relativi alla somministrazione orale di tali agenti, nonché il loro maggiore rilascio a livello dell'intestino. "Tourné-Péteilh et al."<sup>[182]</sup> hanno ancorato, alla superficie della matrice degli MCM-41, l'ibuprofene mediante apertura dell'anello epossidico di un 3-glicidossipropilsilano preventivamente innestato sulla superficie silicea. La formazione di un legame estereo presenta potenzialmente il vantaggio di proteggere il farmaco in quanto localizzato nel volume poroso, e di avvalersi di un meccanismo di rilascio indotto dalla scissione del legame estereo ad opera delle esterasi in vivo. "Charnay et al."<sup>[183]</sup> hanno impregnato, sempre con ibuprofene, materiali MCM-41 sintetizzati con tensioattivi cationici. In questo caso è stato messo in evidenza come può variare l'accumulo di farmaco in dipendenza del solvente usato per impregnare e come successive impregnazioni consentono di ottenere il completo riempimento dei pori col risultato di apprezzabili percentuali di farmaco incapsulato. Il rilascio in vitro del farmaco è stato simulato in due fluidi rappresentanti gli ambienti gastrico e intestinale. In un recente lavoro "Munoz et al."<sup>[184]</sup> hanno valutato la possibilità di funzionalizzare con un gruppo aminopropile le pareti dei pori di due materiali mesoporosi MCM-41 diversi per il diametro dei pori, preparati utilizzando come tensioattivi esadeciltrimetilammonio (C<sub>16</sub>) e dodeciltrimetilammonio (C<sub>12</sub>). I materiali ibridi risultanti sono stati poi impiegati come matrici per il rilascio controllato dell'ibuprofene. "Horcajada et al."<sup>[185]</sup> hanno messo in evidenza come la dimensione dei pori di materiali MCM-41 possa essere determinante sul rilascio controllato di farmaci. Precisamente è stata studiata la sintesi di MCM-41 partendo da una miscela di due differenti tensioattivi di alchiltrimetilammonio contenenti catene alchiliche rispettivamente di otto e dieci atomi di carbonio. La matrice così ottenuta è stata impregnata con ibuprofene. Il rilascio del farmaco è stato dettagliatamente testato in

mezzi acidi e basici oltre che paragonato al rilascio dello stesso farmaco intrappolato in matrici ottenute però con tensioattivi formati da catene alchiliche aventi dodici e sedici atomi di carbonio, quindi pori di dimensioni maggiori. La scelta dell'ibuprofene, nella maggior parte degli studi sui DDS è giustificata dalla sua bassa solubilità in acqua, dalle sue dimensioni molecolari e dalla buona probabilità di essere imprigionato negli MCM-41. Nel lavoro di "Lay et al."<sup>[168]</sup> è stata studiata un'altra architettura di DDS basata su nanosfere di materiali mesoporosi MCM-41. In questo caso, il materiale mesoporoso viene utilizzato per intrappolare la vancomicina, noto antibiotico glicopeptidico, o molecole di AdenosinTriFosfato (ATP), all'interno dei suoi pori. L'incorporazione avviene disperdendo le molecole di vancomicina o ATP all'interno del mesoporoso, e quindi sigillando i mesopori con nanocristalli di solfuro di cadmio (CdS). Il rilascio delle molecole biologicamente attive avviene in maniera controllata per apertura dei pori. "Doadrio et al."<sup>[186]</sup> hanno utilizzato silici mesoporose SBA-15 (con una dimensione dei pori di circa 6nm) per un rilascio controllato della gentamicina, un antibiotico impiegato per le infezioni batteriche provocate dallo stafilococco, per infezioni stafilococco-resistenti oppure in pazienti allergici alle tossine batteriche. "Tourné-Péteilh et al."<sup>[187]</sup> hanno studiato l'incorporazione di un peptide, la pentagastrina, un attivatore della secrezione gastrica, in un mesoporoso a base di silice, MSU-Tween 80, in seguito all'adsorbimento da soluzioni. Tale lavoro mostra che i risultanti materiali ibridi possono costituire convenienti vettori per il rilascio di farmaci.

- *Drug Delivery Targeting Systems (DDTS)*

Come è noto la classica terapia del rilascio è soggetta ad una serie di limitazioni. Per esempio, un farmaco somministrato per via endovenosa è soggetto in vivo ad una serie di processi farmacocineticici, quali la distribuzione, il metabolismo e l'escrezione, che possono diminuire

l'indice terapeutico del farmaco. Il risultato è che solo una piccola frazione di farmaco raggiungerà il target, ossia il sito specifico sul quale deve esercitare la sua azione terapeutica. Può anche verificarsi che il farmaco non sia ben legato al target, e dunque non sia abbastanza disponibile per dare l'effetto desiderato. Ancora, il farmaco può non possedere le proprietà fisico-chimiche per entrare nella cellula target. Alcuni farmaci, inoltre, possono essere anche idrofili, di grosse dimensioni o non trasportabili dal sistema di trasporto attivo. I DDTS sono nati allo scopo di superare i limiti delle forme farmaceutiche convenzionali. Un DDTS ideale dovrebbe:

1. agire su una cellula o un tessuto bersaglio specifici (target);
2. impedire al farmaco di agire su organi, cellule o tessuti non-target;
3. garantire la minima dispersione del farmaco durante il trasporto;
4. proteggere il farmaco legato al target dal metabolismo;
5. proteggere il farmaco legato al target dalla clearance prematura;
6. fissare il farmaco al sito target per il periodo di tempo desiderato;
7. facilitare il trasporto del farmaco nelle cellule;
8. rilasciare il farmaco nel sito intracellulare appropriato;
9. essere biocompatibile, biodegradabile e non-antigenico.

Sicuramente i farmaci particolarmente dannosi per la salute del paziente sono i primi candidati ad essere trasformati in DDTS. Tali farmaci includono quelli usati nella cura del cancro e nelle malattie virali, funginee e microbiche. I DDTS sono costituiti da tre specifiche unità, precisamente, la *parte attiva* che dà l'effetto terapeutico, il *carrier* che determina una buona distribuzione del farmaco, un "*homing device*" che direziona il farmaco verso cellule o tessuti target. L'*homing device* è il componente del DDTS che riconosce il bersaglio specifico. Un esempio è dato dalla presenza di recettori di galattosio presenti a livello delle cellule parenchimali del fegato. Si è visto che legando residui di galattosio ad un

farmaco carrier, il sistema viene direzionato verso tali cellule. L'homing device può aumentare la specificità del farmaco verso uno specifico target, ma bisogna sempre tener conto che l'incontro con uno specifico recettore è casuale.

Nel campo dei DDTS i materiali mesoporosi ibridi, specie se sintetizzati sotto forme di particelle sferiche nanometriche, possono rappresentare l'innovazione vincente. "Aiello et al." hanno sintetizzato una silice mesoporosa ibrida bifunzionale potenzialmente utilizzabile per la creazione di un DDTS. Dell'acido folico, scelto come recettore specifico grazie alla proprietà che ha di essere riconosciuto da tessuti specifici, è stato legato sulla superficie esterna delle particelle di una silice mesoporosa ibrida, mediante l'utilizzo di una funzione aminopropilica. Successivamente all'eliminazione del tensioattivo per estrazione con solvente, nei pori del materiale folato-derivatizzato è stato immagazzinato del cisplatino, un farmaco antitumorale (figura II.3). Il profilo di diffusione del farmaco da detto sistema in un fluido simulante il sangue, ha evidenziato un rilascio graduale del cisplatino in 6h<sup>[188]</sup>.

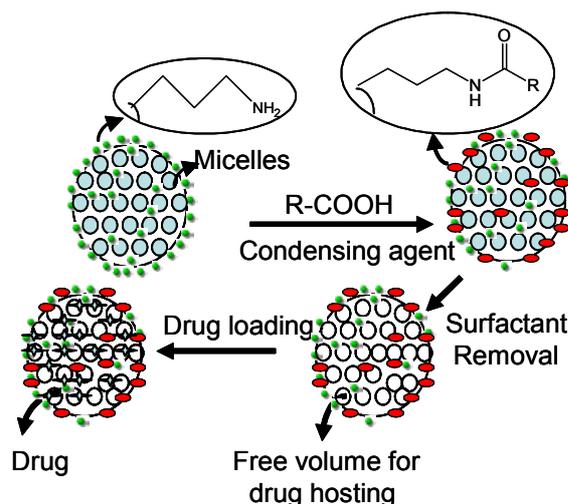


Figura II.3. Schema del sistema mesoporoso ibrido folato-derivatizzato come possibile DDTS.

## CAPITOLO III

### TECNICHE PER LA CARATTERIZZAZIONE DEI MATERIALI MESOPOROSI

I materiali sintetizzati sono caratterizzati mediante opportune tecniche analitiche quali: diffrazione a raggi X su polveri (XRD), calorimetria a scansione differenziale (DSC) e termogravimetria (TGA), porosimetria intesa come acquisizione di isoterme di adsorbimento-desorbimento di gas, microscopia elettronica a scansione (SEM).

La prima analisi solitamente eseguita sui materiali sintetizzati tal quali, è la diffrazione a raggi X su polveri allo scopo di caratterizzare il tipo di fase ottenuta. Generalmente questo tipo di analisi si ripete, altresì, sugli stessi materiali opportunamente calcinati o estratti al fine di eliminare il template organico immobilizzato nei pori, per verificare eventuali variazioni dei parametri di cella. Di fatti, l'allontanamento del template è un processo sovente capace di modificare la struttura porosa del materiale d'interesse. La calorimetria differenziale a scansione (DSC) nonché la termogravimetria (TGA) sono ulteriori indagini strumentali eseguibili sui materiali sintetizzati che, congiuntamente, forniscono informazioni sulle trasformazioni chimico-fisiche subite dal campione allo studio sottoposto ad un riscaldamento controllato. La porosimetria,

eseguita sottoponendo il materiale poroso ad un processo di adsorbimento-desorbimento di gas condotto a temperatura costante, serve a caratterizzarne il sistema poroso. Infine, la microscopia elettronica a scansione è usata come strumento d'indagine della morfologia dei materiali ottenuti.

### **3.1 Diffrattometria a raggi X**

L'analisi diffrattometrica a raggi X permette di individuare le distanze relative tra gli atomi di un materiale cristallino, nonché la loro disposizione spaziale, sfruttando un fascio monocromatico di raggi X.

Quando la distanza tra due piani reticolari del campione in esame è dello stesso ordine di grandezza della radiazione incidente, il materiale stesso agisce da reticolo di diffrazione per i raggi X. Questo fenomeno è quantitativamente descritto dall'equazione di Bragg:

$$2d \sin \theta = \lambda n$$

$\theta$  = angolo di incidenza individuato dalla direzione del raggio e il piano costituito dallo strato di atomi;

$\lambda$  = lunghezza d'onda della radiazione incidente;

$d$  = distanza tra due piani reticolari successivi.

$n$  è un numero intero che è detto ordine di riflessione. Quindi, l'equazione di Bragg consente di valutare la distanza  $d$  tra i piani reticolari noti l'angolo di incidenza e la lunghezza d'onda della radiazione.

I diffrattogrammi ottenuti per le tre mesofasi costituenti la famiglia dei materiali M41S sono illustrati, come esempio, nella figura III.1.

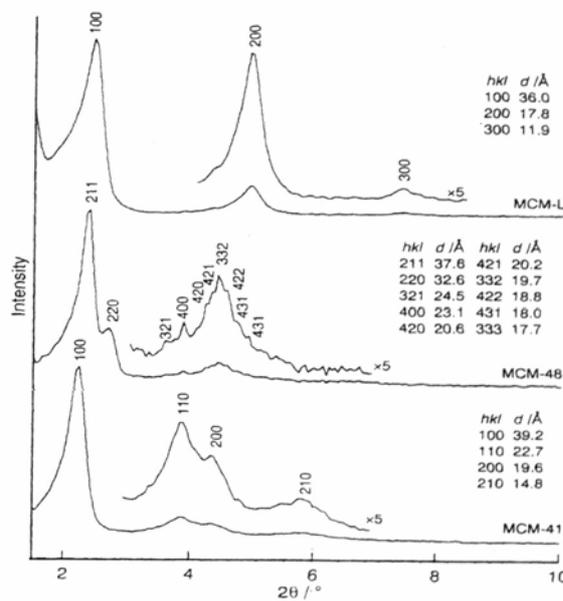


Figura III.1. Diffrattogrammi (Cu K $\alpha$ ) delle mesofasi MCM41 (esagonale), MCM48 (cubica), MCM50 (lamellare)<sup>[189]</sup>.

Il diffrattogramma del materiale MCM-41 mostra, tipicamente, da tre a quattro riflessioni per valori di  $2\theta$  compresi tra  $2^\circ$  e  $5^\circ$ , ma sono stati individuati campioni con un numero ancora più elevato di picchi.

La presenza di riflessioni per bassi valori di  $2\theta$  indica l'esistenza di un ordine su grande scala; in particolare, tali picchi sono caratteristici di una struttura esagonale in quanto la loro posizione corrisponde, approssimativamente, alle riflessioni di una cella unitaria esagonale.

Poiché i materiali mesoporosi non sono cristallini a livello atomico, non si osservano riflessioni ad angoli più elevati.

In molti casi sono stati ottenuti spettri che presentano un unico picco. Corma<sup>[189]</sup> ha attribuito la perdita apparente di queste riflessioni alla formazione di cristalliti più piccoli ma non meno ordinati.

### **3.2 Calorimetria a scansione differenziale (DSC)**

L'analisi calorimetrica a scansione differenziale permette di seguire transizioni di fase o reazioni chimiche che avvengono in un campione solido, attraverso l'osservazione del calore assorbito o liberato in seguito ad incrementi lineari della sua temperatura; essa è particolarmente utile per studiare variazioni strutturali all'interno del solido.

L'analisi può essere realizzata sotto un flusso di gas inerte (N<sub>2</sub>, argon), oppure di aria o di H<sub>2</sub>. La curva DSC che si ottiene può presentare un punto di minimo, corrispondente a trasformazioni endotermiche, o un punto di massimo determinato da trasformazioni di tipo esotermico.

L'effetto termico viene misurato secondo un procedimento differenziale in base al quale la temperatura di una quantità nota di campione, posto in un apposito crogiolo, è di continuo confrontata con quella di un materiale

di riferimento inerte, avente peso equivalente a quello del campione allo studio e posto in un crogiolo identico al primo.

### **3.3 Analisi termogravimetrica (TGA)**

L'analisi termogravimetrica consente di seguire la variazione di peso di un campione che viene riscaldato in modo che la sua temperatura aumenti linearmente; spesso è affiancata dall'analisi termogravimetrica differenziale (DTG). Questa ultima è una tecnica indiretta che consiste nel diagrammare i dati relativi alla derivata prima della perdita di peso del campione rispetto alla temperatura nell'unità di tempo e quindi consente di valutare i punti di flesso della curva TGA.

Nello studio dei materiali mesoporosi la TGA e la DTG permettono di effettuare una stima della quantità di tensioattivo o di qualunque altro materiale organico presente nella struttura (mesoporosi ibridi), nonché della quantità di acqua adsorbita dal campione e che si allontana durante il riscaldamento.

Una tipica curva TGA per un MCM-41 è riportata nella figura III.2

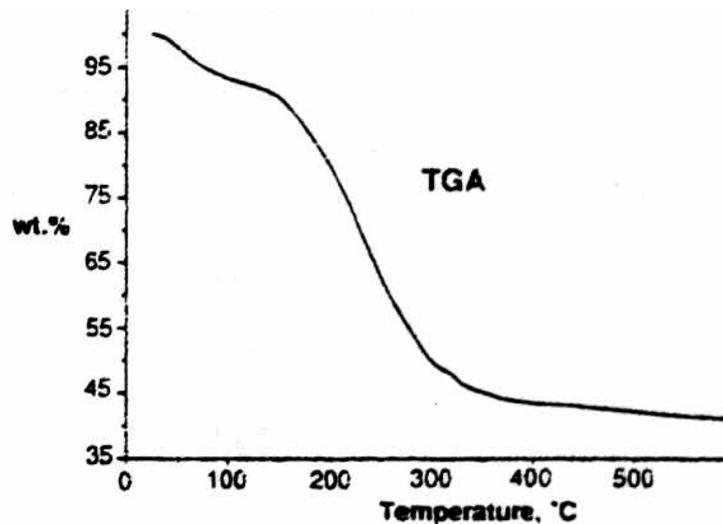


Figura III.2. Analisi termogravimetrica per un MCM41 condotta in aria<sup>[190]</sup>.

Questa curva mostra tre tratti distinti: 25-150 °C, 150-400 °C e sopra 400°C. La prima perdita di peso è associata al desorbimento fisico di acqua e altri gas. Il secondo tratto è accompagnato da sviluppo di calore ed è quindi da attribuire alla decomposizione e combustione delle specie organiche. Infine, il terzo stadio è in relazione alla perdita di acqua dovuta alla condensazione dei silanoli.

Anche l'analisi termogravimetrica può essere realizzata in presenza di gas diversi e in genere non si rilevano differenze importanti tra le curve TGA ottenute. Si osserva, però, che i campioni riscaldati in ambienti inerti assumono dopo l'analisi una colorazione leggermente scura dovuta alla deposizione di coke.

### 3.4 Adsorbimento-desorbimento di N<sub>2</sub>.

Un solido, se posto in un ambiente chiuso in presenza di un gas ad una certa pressione, adsorbe il gas fino a quando non si stabilisce l'equilibrio e, nel caso il solido fosse sospeso ad esempio ad una bilancia, sarebbe

possibile rilevare un aumento di peso accompagnato ad una diminuzione della pressione del gas. La quantità di gas così adsorbita può essere facilmente calcolata applicando la legge dei gas alla diminuzione di pressione qualora il volume del contenitore sia conosciuto, oppure misurando direttamente l'aumento di peso del solido. Responsabili dell'adsorbimento sono le forze agenti tra il solido e le molecole di gas che possono essere di natura fisica o chimica. Tanto l'adsorbimento fisico quanto il chemisorbimento sono fenomeni di superficie. L'adsorbimento fisico o di "Van der Waals" è generato dalla rapida fluttuazione della densità elettronica degli atomi nelle molecole che induce la creazione di momenti di dipolo elettrico istantanei e risulta in una interazione attrattiva tra gli atomi stessi. Il chemisorbimento è invece basato su una reazione chimica tra il gas ed una data funzionalità chimica (gruppo funzionale) presente sulla superficie del solido. La quantità di gas adsorbito da un campione di solido è proporzionale alla massa  $m$  del campione e dipende dalla temperatura  $T$ , la pressione  $P$  del vapore e la natura del solido e del gas. Se  $n$  è la quantità di gas adsorbito espresso in moli per grammo di solido,

$$n=f(P,T, \text{gas}, \text{solido})$$

che, per un dato gas adsorbito su un particolare solido a temperatura costante, diventa:

$$n=f(P)_{T,\text{gas},\text{solido}}$$

inoltre, se la temperatura è inferiore alla temperatura critica del gas si può scrivere:

$$n=f(p/p^{\circ})_{T,\text{gas,solido}}$$

dove  $p^{\circ}$  è la pressione di saturazione dell'adsorbente.

Le due ultime equazioni sono le espressioni dell'isoterma di adsorbimento cioè la relazione che lega la quantità di gas adsorbito e la pressione o la pressione relativa rispettivamente. La maggior parte delle isoterme di adsorbimento fisico sono riconducibili ai cinque tipi contemplati dalla classificazione di Brunauer, Deming e Teller<sup>[191]</sup> e qui di seguito riportati in figura III.3 .

La cosiddetta “stepped isotherm” designata come isoterma di tipo VI, benchè particolarmente rara è stata inclusa per il notevole interesse teorico che riveste.

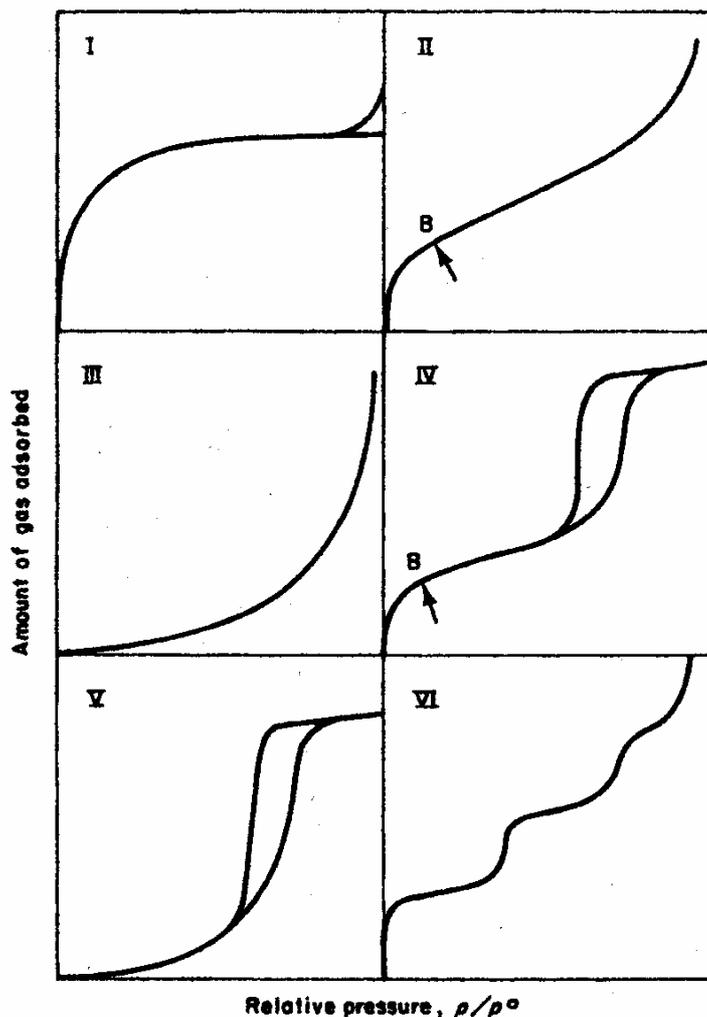


Figura III.3. I cinque tipi di isoterma di adsorbimento secondo la classificazione di Brunauer, Deming, Deming e Teller<sup>[191]</sup> e la cosiddetta “stepped isotherm” designata come isoterma di tipo VI.

Una tipica isoterma di adsorbimento per materiali mesoporosi tipo MCM-41 è rappresentata nella figura III.4. Essa consta di tre tratti distinti ed in base alla classificazione IUPAC è definibile come isoterma di tipo IV. Il primo tratto, relativo a un regime di bassa pressione, corrisponde alla formazione di uno strato di adsorbato sulle pareti del poro in maniera simile a quanto si verifica nell'adsorbimento su una superficie piana. Ciò è causato dalle forze di attrazione tra le molecole di gas e gli atomi o gli ioni costituenti la superficie del solido.

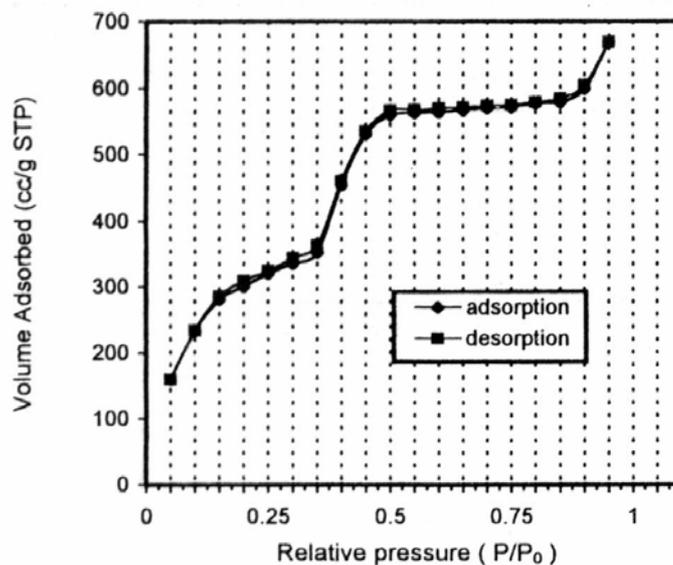


Figura III.4. Isotherma di adsorbimento-desorbimento di azoto per materiali mesoporosi MCM41.

All'aumentare della pressione lo strato di gas adsorbito si inspessisce, in quanto le interazioni tra le molecole gassose già condensate e quelle libere tendono ad attrarre ulteriori molecole dalla fase gas a quella adsorbita. L'ispessimento del film di adsorbato in un poro cilindrico porta, inevitabilmente, a un aumento della curvatura del menisco del liquido, con conseguente riduzione del potenziale chimico della fase adsorbita che determina la condensazione del vapore nei pori già a una pressione relativa inferiore al valore unitario. Questo fenomeno prende il nome di condensazione capillare<sup>[192]</sup>, e ad esso corrisponde il riempimento spontaneo dei mesopori con un conseguente repentino aumento della quantità di gas adsorbito, come è evidenziato dal secondo tratto dell'isoterma di adsorbimento.

Il terzo tratto descrive la condensazione dell'azoto in pori molto larghi, originati probabilmente dalle particelle stesse di materiale o dalla porzione di solido contraddistinta da una struttura molto irregolare. In genere le isoterme esibiscono un ciclo di isteresi, cioè l'isoterma di adsorbimento e di desorbimento non sono coincidenti. Questo fenomeno

è dovuto all'inerzia nei confronti della formazione della massa di liquido nel poro che si verifica durante la condensazione capillare, nella fase di adsorbimento. Nel caso di isoterme come quella mostrata in figura III.4, denominata isoterma di tipo IV reversibile, l'isteresi non è osservabile poichè il riempimento dei mesopori avviene a pressioni relative inferiori a 0.42 che è il valore soglia corrispondente alla rottura del menisco per l'azoto<sup>[193]</sup>.

L'isoterma definita di tipo I (figura III.3, I), caratterizzata da un tratto approssimativamente parallelo all'asse delle pressioni relative, è normalmente esibita da solidi microporosi quali le zeoliti. L'azoto adsorbito in prossimità della saturazione, se convertito in liquido, è una misura del volume dei micropori. Nel caso dell'isoterma di tipo I non vi è consumo di azoto lungo il tratto orizzontale della curva, pertanto il riempimento dei micropori avviene a pressioni relative molto basse e, in pratica, corrisponde al completamento del monostrato. In realtà, la natura del fenomeno che si verifica è il riempimento di un microporo che è un processo simile, anche se non identico, alla condensazione capillare, e dunque differente dal semplice completamento di un monostrato. D'altra parte l'energia di adsorbimento del gas all'interno di un microporo cilindrico è considerevolmente più elevata di quella relativa all'adsorbimento dello stesso gas su una superficie aperta. I calcoli indicano che il limite al di sotto del quale un poro comincia a funzionare come un microporo dipende dal diametro  $\sigma$  della molecola di adsorbato e, per pori che si approssimano al modello cilindrico, vale intorno a  $2.5\sigma$ . Da studi effettuati risulta che la regione dei micropori è suddivisa in due sottoregioni distinguibili per il differente meccanismo alla base del riempimento dei pori stessi. In entrambi i casi il prelievo di adsorbato ad una data pressione relativa supera il corrispondente prelievo da una superficie aperta. La sotto-regione a basse pressioni è caratterizzata da un

notevole aumento del potenziale di interazione e pertanto dell'entalpia di adsorbimento. Il riempimento avverrà a pressioni relative molto basse (0.01) e l'isoterma nella sua parte ascendente non si discosterà dall'asse delle y. In questa sottoregione l'aumento dell'energia di adsorbimento e la forma della curva dipendono dalla natura dell'interazione e dalla polarizzabilità dell'adsorbato. Nella sottoregione ad alte pressioni, che può arrivare fino a pressioni relative di 0.2, l'aumento dell'energia di interazione e dunque dell'entalpia di adsorbimento è relativamente piccolo ed il riempimento del poro è, in questo caso, il risultato di un effetto cooperativo.

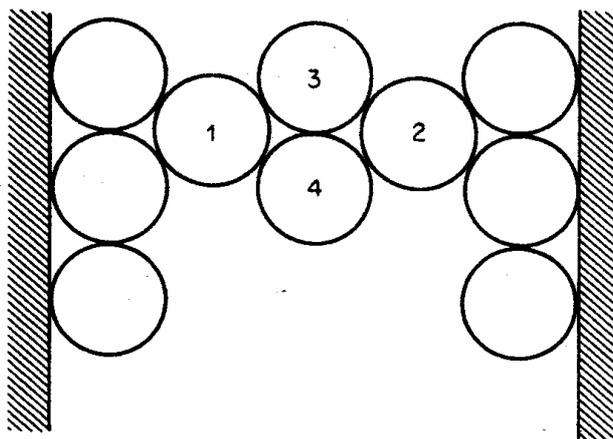


Figura III.5. Modello di adsorbimento cooperativo nella sotto-regione ad alta pressione dei micropori.

Lo svolgimento di questo processo può essere spiegato con il modello rappresentato in figura III.5. Una volta formatosi un monostrato sulle pareti del poro, se si verifica che le molecole 1 e 2 condensano in posizioni opposte l'una rispetto all'altra, la molecola 3 avrà una probabilità maggiore di condensare. A causa della natura cooperativa del meccanismo, queste sequenze avvengono in successione così rapida da costituire un singolo processo. L'isoterma relativa a pori di questo diametro presenterà un "ginocchio arrotondato". L'aumento in entalpia di

adsorbimento in questa seconda sotto-regione sarà trascurabile e l'aumentato adsorbimento sarà causato da fattori configurazionali. Le sotto-regioni si definiscono in base al diametro,  $D$ , dei pori:

Sotto-regione a bassa pressione:  $D = 3\text{Å} \div 7\text{Å}$

Sotto-regione ad alta pressione:  $D = 7\text{Å} \div 18\text{Å}$

Talune volte si possono ottenere materiali mesoporosi il cui diametro dei pori è al limite inferiore dell'intervallo di definizione dei mesopori. Questi solidi producono solitamente un'isoterma di Tipo I dal "ginocchio arrotondato".

### **Determinazione delle isoterme di adsorbimento-desorbimento**

Per determinare in maniera corretta l'isoterma di adsorbimento/desorbimento il materiale deve subire preventivamente un trattamento sottovuoto in modo da rimuovere le molecole eventualmente adsorbite sulle pareti dei pori. Le condizioni di degasaggio ottimali (temperatura e pressione residua) dipendono dal particolare sistema gas-solido allo studio. Un periodo di degasaggio di 6÷10 ore a 300-400 °C è di solito sufficiente a ridurre la pressione residua a  $\sim 10^{-4}$  torr. Il materiale così preparato viene raffreddato fino a 77 K (temperatura dell'azoto liquido) ed esposto all'adsorbato. Di seguito, mediante un apparecchio che effettua misure volumetriche o gravimetriche, si valuta la quantità di gas adsorbita dal solido per vari livelli di pressione, costruendo in tal modo l'isoterma di adsorbimento.

L'adsorbato più comunemente utilizzato è l'azoto. Per la valutazione della sola area superficiale, può essere utilizzato l'argon in alternativa all'azoto ma l'isoterma così ottenuta non consente di stimare la distribuzione della dimensione dei pori.

### 3.5 Modelli per la caratterizzazione del materiale MCM-41

In questi ultimi anni sono stati proposti vari modelli per la valutazione delle principali proprietà strutturali dei materiali mesoporosi tipo MCM-41. Tali modelli combinano i risultati ottenuti in esperimenti atti a stimare l'area superficiale, le dimensioni dei pori e lo spessore delle pareti dei solidi porosi, effettuati utilizzando le tecniche precedentemente descritte.

#### Valutazione dell'area superficiale

La superficie specifica  $S_A$ , cioè l'area superficiale di un 1 g di solido, può essere messa in relazione con la capacità del monostato,  $n_m$ , definita come le moli di adsorbato presenti in un singolo strato di molecole (il monostato, per l'appunto) che ricopre la superficie del solido di massa unitaria. L'equazione che lega  $S_A$  ed  $n_m$  è la seguente:

$$S_A = n_m a_m N$$

dove  $a_m$  è l'area media occupata da una singola molecola di adsorbato nel monostato completo ed  $N$  è il numero di Avogadro. Per l'azoto si assume, generalmente, un valore di  $a_m$  pari a  $16.2 \text{ \AA}^2$ , ma esso dipende anche dal tipo di solido con cui la molecola d'azoto interagisce e potrebbe anche essere minore.

Brunauer, Emmett e Teller hanno avanzato una teoria, nota come teoria BET, per la valutazione della capacità del monostato<sup>[231]</sup>. Questa si basa sul modello cinetico proposto da Langmuir che considera lo stato di equilibrio del processo di adsorbimento corrispondente alla condizione di uguaglianza tra la velocità di condensazione delle molecole sui siti liberi e quella di evaporazione dai siti occupati. La teoria BET è descritta dall'equazione seguente:

$$\frac{n}{n_m} = \frac{c(P/P^0)}{(1 - P/P^0)[1 + (c-1)P/P^0]}$$

in cui  $P^0$  è la tensione di vapore dell'adsorbato,  $n$  sono le moli di gas adsorbite per unità di massa di adsorbente alla pressione  $P$ ,  $c$  è un parametro che dipende dalla temperatura e dall'adsorbato considerato.

Per applicare l'equazione BET ai dati sperimentali è conveniente esprimerla nella seguente forma equivalente:

$$\frac{P}{n(P^0 - P)} = \frac{1}{n_m c} + \frac{c-1}{n_m c} \frac{P}{P^0}$$

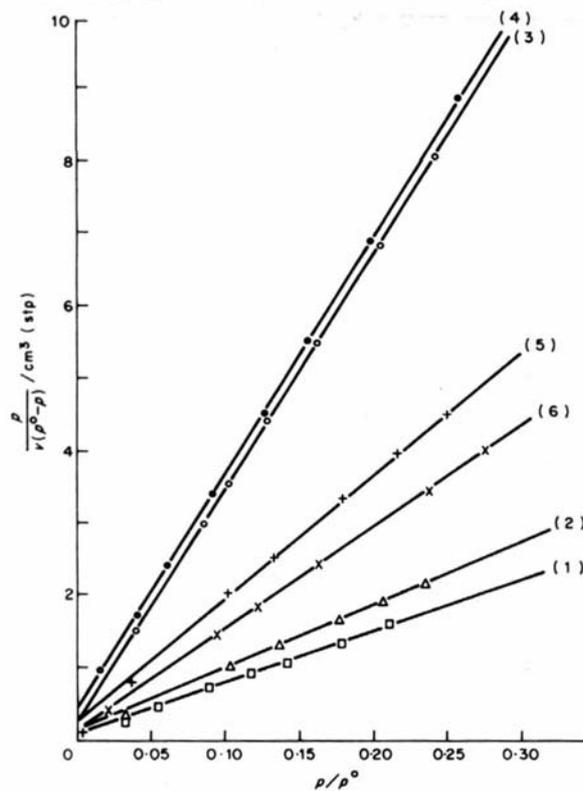


Figura III.6. Diagramma BET ottenuto da prove di adsorbimento di azoto a 90 K su diversi catalizzatori<sup>[192]</sup>.

Graficando la quantità  $P/n(P^0 - P)$  in funzione della pressione relativa  $P/P^0$  si ottiene una linea retta con pendenza  $s = (c-1)/n_m c$  ed intercetta  $i$

=  $1 / n_m c$  . Le espressioni matematiche per pendenza ed intercetta costituiscono un sistema di due equazioni in due incognite dalla cui risoluzione si ottengono i valori del parametro  $c$  e della capacità del monostato  $n_m$  :

$$c = s/i + 1$$

$$n_m = 1/(s+1)$$

Un esempio di diagramma BET è riportato nella figura III.6.

E' importante sottolineare che l'equazione BET è valida solo nell'intervallo di pressioni relative comprese tra 0.05 e 0.30.

### **Valutazione della dimensione dei pori e dello spessore delle pareti**

Tra i metodi di valutazione delle dimensioni dei pori si distinguono quelli che utilizzano esclusivamente dati di pressione desumibili dall'isoterma di desorbimento (metodo  $4V/S$ , metodi basati sull'equazione di Kelvin), ed altri che sfruttano considerazioni geometriche riguardanti la struttura del materiale mesoporoso allo studio (metodo geometrico  $V_{MES} + XRD$ ).

#### **Metodo $4V/S$**

Il diametro  $D$  di un poro cilindrico è pari a  $D=4V/S$  dove  $V$  e  $S$  sono rispettivamente il volume e la superficie del poro. Questa formula, nota come equazione di Gurvitsch<sup>[192]</sup>, è di facile utilizzo per la valutazione della dimensione media dei pori di un solido mesoporoso.

Nel caso dei materiali tipo MCM-41, caratterizzati da una distribuzione dei diametri dei pori simmetrica e centrata intorno ad un unico valore,

quest'ultimo che è il diametro medio, corrisponde anche alla dimensione effettiva del poro. In questo caso il diametro si determina come  $D=4\frac{V_{MES}}{S_{BET}}$ , dove  $V_{MES}$  è il volume mesoporoso stimato dall'isoterma di adsorbimento e  $S_{BET}$  è l'area superficiale valutata secondo il metodo BET.

### **Metodi basati sull'equazione di Kelvin**

L'isoterma di adsorbimento/desorbimento di un solido mesoporoso mostra la caratteristica forma a gradino corrispondente al riempimento dei mesopori per condensazione capillare. Tale fenomeno si verifica ad una pressione relativa  $P/P^0$  (punto di inflessione dell'isoterma in figura III.4) determinata dal raggio di curvatura  $r_K$  dell'interfaccia gas-fase adsorbita, e quantitativamente espressa dall'equazione di Kelvin:

$$\ln \frac{P}{P^0} = - \frac{n\gamma V_m}{RT} \frac{1}{r_K}$$

in cui  $\gamma$  e  $V_m$  sono rispettivamente la tensione superficiale e il volume molare del liquido adsorbito.

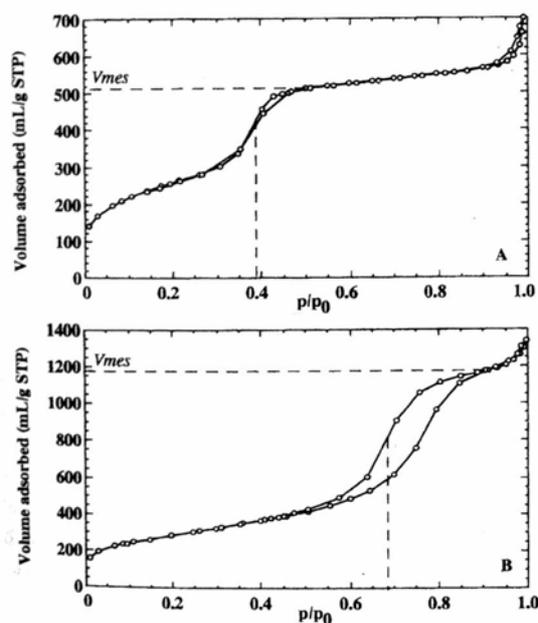


Figura III.7. Isotherme di adsorbimento-desorbimento di azoto di due materiali mesoporosi sintetizzati (A ) con CTABr e (B) con una miscela di CTABr + TMB [194]

Quando ha luogo la condensazione capillare, le pareti dei pori sono già ricoperte da uno strato di gas adsorbito di spessore  $t$ , per cui la sola equazione di Kelvin sottostima la dimensione effettiva del poro.  $t$  è detto spessore statistico dello strato preadsorbito e per la sua valutazione si ricorre generalmente all'equazione di Halsey<sup>[195]</sup>:

$$t = \sigma \left( -\frac{5}{\ln P / P^0} \right)^{1/3}$$

in cui  $\sigma$  è lo spessore del monostato di gas adsorbito.

Sebbene questa equazione sovrastimi lo spessore statistico di circa 1Å, essa risulta agevole per il calcolo dei valori di  $t$ .

Il diametro effettivo del poro, valutato in base alle equazioni di Kelvin e Halsey, è pari a:

$$D = 2(r_k - t) = 2 \left[ -\frac{nV_m \gamma}{RT \ln(P / P^0)} + \sigma \left( -\frac{5}{\ln(P / P^0)} \right)^{1/3} \right]$$

I parametri fisici che compaiono nell'equazione sopra riportata, ottenuta riunendo assieme le equazioni di Kelvin e Halsey, sono riassunti nella tabella III.1 considerando l'azoto come adsorbato.

Tabella III.1. Parametri fisici relativi all'azoto<sup>[194]</sup>.

n (desorbimento)	2
V <sub>m</sub> , volume molare del liquido adsorbito [cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ]	34,68
γ, tensione superficiale del liquido adsorbito [N m <sup>-1</sup> ]	8,72·10 <sup>-3</sup>
T, temperatura [K]	77,4
σ, spessore medio del monostrato di N <sub>2</sub> [Å]	3,54
R, costante dei gas [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	8,314

### Metodo geometrico V<sub>MES</sub>+XRD

Numerosi sono i metodi di valutazione di tipo geometrico<sup>[197,198]</sup>. In particolare il metodo proposto da Galarnau et al.<sup>[196]</sup> tiene conto della forma esagonale dei pori dei materiali mesoporosi tipo MCM-41<sup>[199]</sup>. Nel caso di una disposizione esagonale di pori esagonali (figura III.8) il grado

di vuoto  $\varepsilon$  del solido poroso è definito da: 
$$\varepsilon = \frac{V_{\text{PORI}}}{V_{\text{TOTALE}}} = \frac{S}{A} = \frac{4r^2}{a^2}$$

dove  $S$  è l'area di un poro esagonale,  $A$  è la superficie della cella unitaria,  $r$  è il raggio del cerchio inscritto nell'esagono ed  $a$  è il parametro di cella del reticolo.

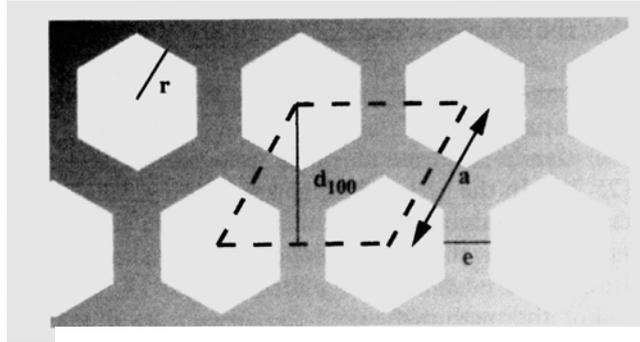


Figura III.8. Rappresentazione schematica della disposizione esagonale dei pori degli MCM41. La linea tratteggiata rappresenta la cella della struttura esagonale con:  $a$  parametro di cella,  $e$  spessore della parete,  $d_{100}$ , e  $r$  apotema della sezione esagonale del poro<sup>[194]</sup>.

Per confrontare la dimensione dei pori esagonali con i diametri dei pori cilindrici stimati con i modelli precedentemente descritti, si definisce un diametro equivalente  $D=2.1 r$ , che corrisponde al diametro di un poro cilindrico la cui sezione ha la stessa area del poro esagonale.

Utilizzando la definizione di grado di vuoto si ricava  $D = 1.05 a \sqrt{\varepsilon}$ . Il grado di vuoto si calcola a partire dalla valutazione sperimentale del volume dei pori; esso corrisponde al volume di azoto adsorbito nei mesopori,  $V_{MES}$ , espresso in ml per grammo di solido (figura III.7).

Assumendo una densità della parete dei pori pari alla densità della silice

amorfa ( $\rho_{SiO_2}$ ), l'espressione di  $\varepsilon$  diventa: 
$$\varepsilon = \frac{V_{MES}}{V_{MES} + 1/\rho_{SiO_2}}$$
.

Sempre da considerazioni geometriche si evince che il parametro di cella

$a$  può essere espresso come  $a = \frac{2}{\sqrt{3}} d$  dove  $d$ , distanza tra i piani reticolari, è desumibile dai dati di diffrattometria ai raggi X.

Riassumendo, il valore del diametro dei pori valutato mediante il metodo geometrico risulta essere:

$$D=1.05a\sqrt{\frac{V_{MES}}{V_{MES} + 1/\rho_{SiO_2}}}$$

Il metodo geometrico può essere applicato anche ai materiali non calcinati per determinare il diametro delle micelle. In questo caso, invece del volume di azoto adsorbito si valuta il volume del tensioattivo:

$$D=1.05a\sqrt{\frac{V_{TENS}}{V_{TENS} + V_{SiO_2}}}$$

E' utile introdurre la costante  $K$  definita come rapporto tra la il volume di

tensioattivo e il volume di silice:  $K = \frac{V_{TENS}}{V_{SiO_2}} = \frac{m_{TENS} / \rho_{TENS}}{m_{SiO_2} / \rho_{SiO_2}} = \frac{\rho_{SiO_2}}{\rho_{TENS}} \frac{m_{TENS}}{m_{SiO_2}}$ .

Il rapporto  $\frac{m_{TENS}}{m_{SiO_2}}$  si ricava dai dati ottenuti dall'analisi termogravimetrica.

Nota  $K$  si risale al diametro della micella :

$$D=1.05a\sqrt{\frac{K}{K+1}}$$

La valutazione dello spessore medio  $e$  delle pareti che dividono i pori esagonali degli MCM-41 è implicita nel modello geometrico;  $e$  può essere stimato dalla differenza tra il parametro di cella e il diametro del cerchio inscritto nell'esagono:  $e = a - 2r = a - 0.95D$ .

### **3.6 Microscopia elettronica a scansione (SEM)**

La microscopia elettronica a scansione (SEM) è la tecnica utilizzata per ottenere informazioni su dimensioni, morfologia e struttura dei materiali sintetizzati. Il principio di funzionamento di un SEM può essere riassunto come segue. Un fascio di elettroni focalizzato (da 1 a 50 KeV) percorre la superficie del campione, interagendo con lo stesso e dando origine a degli elettroni di debole energia (20eV) emessi dalla regione superficiale del campione. Questi elettroni secondari sono raccolti da un detector per ottenere un'immagine ingrandita sullo schermo di un oscilloscopio. Si riproduce quindi l'immagine superficiale del campione irradiato, che può essere anche fotografata. La superficie dei campioni è resa conduttrice mediante un ricoprimento con uno strato sottile di oro di circa 20 micron (metallizzazione superficiale).

## CAPITOLO IV

### ICP-MS

La spettrometria di massa accoppiata induttivamente ha una storia lunga e si distingue come metodo scelto dai laboratori per le analisi multielementari in tracce. Essa è particolarmente apprezzata per il suo grado di specificità e per i limiti di rivelabilità molto bassi. Sin dall'introduzione nel commercio, nel 1983, lo spettrometro di massa a plasma accoppiato induttivamente (ICP-MS) è divenuto uno strumento molto utile per le analisi elementari di una grande varietà di campioni poiché possiede un vasto campo di applicazioni. Le qualità dell'ICP-MS sono: l'alta sensibilità e il basso rumore di fondo, qualità che assieme contribuiscono a raggiungere bassi limiti di rivelabilità nelle analisi di buona parte degli elementi della tavola periodica; un largo intervallo dinamico lineare; la possibilità di avere informazioni sulla composizione isotopica dei campioni; la possibile applicazione su una grande varietà di matrici e varie tecniche di introduzione del campione; ed in fine un largo e crescente database di tecniche associate.

Le prime ricerche fondamentali sull'uso di un plasma accoppiato induttivamente come sorgente di vaporizzazione, atomizzazione ed eccitazione furono condotte da Babat nel 1947<sup>[200]</sup>. Circa 20 anni dopo Reed<sup>[201]</sup> ampliò il lavoro di Babat e descrisse come mantenere il plasma di argon in una torcia accesa. Reed costruì un ICP in un tubo di quarzo usando un singolo flusso di argon e anticipò l'applicazione dell'ICP nella spettrometria di emissione atomica (AES). I pionieri dell'applicazione dell'ICP alle analisi furono Greenfield<sup>[202]</sup> e Fassel<sup>[203]</sup>. I primi sviluppi dell'ICP-MS si ebbero nel 1970, spinti dal fatto che le

analisi degli elementi in tracce in campioni di rocce effettuate con l'ICP-AES erano limitate dalle alte interferenze spettrali della matrice. Nel 1975, Gray<sup>[204]</sup> dimostrò l'estrazione degli ioni dal plasma a corrente continua attraverso alcune particolari lenti al fine di inviarli ad un analizzatore a quadrupolo. Tuttavia, i risultati che ottenne con il plasma a corrente continua furono l'insufficiente grado di ionizzazione, l'insufficiente dissociazione delle molecole di campione e un pronunciato effetto matrice. Venne allora studiata una sorgente alternativa che includeva l'utilizzo delle microonde per indurre il plasma (MIP). Il lavoro di sviluppo dell'ICP-MS fu condotto in parallelo da Gray e Date in Inghilterra e da Houk, Fassel e i collaboratori negli USA, fino a che il primo strumento raggiunse il mercato nel 1984<sup>[205]</sup>.

## **Il sistema dell'ICP-MS**

Uno spettrometro ICP-MS è costituito sostanzialmente da un iniettore, una sorgente di atomizzazione-eccitazione, una zona di interfaccia, una sezione ottica, una cella di reazione dinamica, uno spettrometro di massa a quadrupolo, un detector e un computer che controlla lo strumento (figura IV.1).

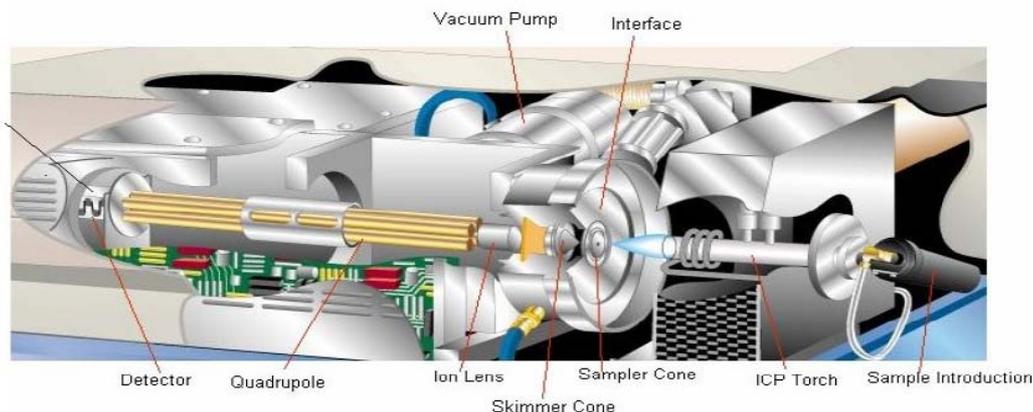


Figura IV.1 Sezione di un ICP-MS.

Prima di raggiungere il quadrupolo il campione passa attraverso stadi successivi che sono mostrati nella tabella IV.1.

Tabella IV.1. Percorso del campione dall'introduzione nell'ICP fino alla ionizzazione

<b>Posizione</b>	<b>Stato</b>	<b>Attività</b>
Contenitore del campione	Soluzione	Aspirazione o pompaggio
Nebulizzatore	Aerosol di goccioline	
Camera spray	Goccioline selezionate	Espulsione Diam. > 4 $\mu\text{m}$
Capillare della torcia	Goccioline	Trasporto al plasma
Canale centrale del plasma	Goccioline	Desolvatazione
Canale centrale del plasma	Particelle di sale	Volatilizzazione
Canale centrale del plasma	Molecole in fase vapore	Dissociazione
Canale centrale del plasma	Atomi	Eccitazione e ionizzazione
Spazio libero	Atomi e ioni	Uscita dalla torcia

- *Introduzione del campione*

Ci sono molti modi per introdurre il campione nell'ICP, tuttavia il più comune è la nebulizzazione di un campione liquido che avviene usando una bassa velocità del flusso di argon (tipicamente 0,5-1 l/min.). Esistono diversi modelli di nebulizzatori<sup>[206]</sup>, uno dei più largamente usati è il nebulizzatore concentrico, solitamente fatto di vetro. Il campione viene condotto al nebulizzatore per mezzo di una pompa peristaltica che lo spinge attraverso un tubo capillare, questo termina con una punta nebulizzatrice. Nella camera nebulizzatrice giunge contemporaneamente al gas argon, al fine di produrre uno spray di piccole goccioline. Le goccioline prodotte raggiungono la camera spray attigua dove quelle più grandi vengono rimosse, solo 1% di queste raggiungerà la torcia all'interno della quale viene generato un plasma accoppiato induttivamente, che costituisce la sorgente di eccitazione utilizzata. L'aerosol (che ora contiene solo le gocce con diametro inferiore a 10 µm) è trasportato alla torcia, passando per un iniettore, tipicamente di circa 1,5 mm di diametro interno. Questo passaggio è molto critico in quanto il percorso tra la camera e l'iniettore deve essere il più corto possibile per evitare i gravi inconvenienti dovuti agli effetti memoria. L'iniettore è solitamente fatto di vetro, tuttavia sono stati utilizzati iniettori di allumina e platino per ridurre il rumore di fondo di alcuni elementi come il silicio [206].

- *L'ICP come sorgente di ioni*

Il plasma raggiunge temperature molto alte, di circa 5000-10000K, ed è generato dall'eccitazione di un gas molto puro, Argon; consiste in una miscela gassosa, conduttrice di elettricità, contenente concentrazioni significative di cationi di Argon ed elettroni, tali che la loro carica netta sia prossima allo zero. Il gas argon fluisce, a diverse velocità, attraverso

tre tubi concentrici di quarzo, che costituiscono la torcia. Nel tubo più esterno il flusso di argon ha un'elevata velocità, poiché, in questa zona della torcia, il gas ha il compito di raffreddare la parte esterna del plasma, ed evitare la fusione del quarzo. Il flusso nel tubo intermedio ha il compito di alimentare il plasma, mentre il flusso nel tubo più interno agisce da trasportatore per il campione nebulizzato. Un avvolgimento di rame, costituito da tre spire coassiali alla torcia, è posto all'estremità superiore della stessa ed è alimentato da un generatore di radiofrequenza (figura IV.2).

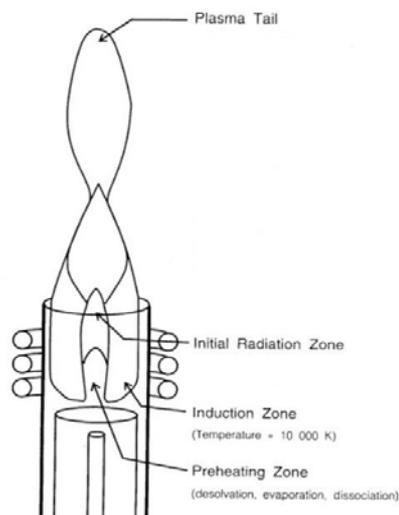


Figura IV.2. Rappresentazione schematica della sezione laterale della torcia.

Attraverso l'avvolgimento di rame viene fatta passare una corrente alternata, oscillante alla frequenza di 27 MHz, che induce un campo elettrico e un campo magnetico. La ionizzazione dell'argon è innescata da una scintilla, prodotta con una bobina tesla; gli ioni e gli elettroni che si formano vengono accelerati dal campo magnetico oscillante e collidono con gli atomi neutri di argon, ionizzandoli. In seguito a questa interazione si ottiene un plasma di gas accoppiato induttivamente, che, finché il campo di radiofrequenze è mantenuto, si autosostiene. Il plasma risultante è una densa sfera, con forma anulare, di elettroni altamente eccitati, ioni, specie neutre e specie metastabili. Il flusso tangenziale nella

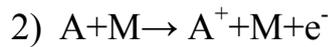
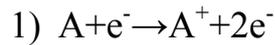
torcia crea un vortice che si indebolisce alla base del plasma, questo consente la facile perforatura da parte del flusso di gas nebulizzato, che ha il compito di trasportarvi il campione al centro. La maggior parte della potenza delle radiofrequenze è accoppiata nella regione esterna del flusso del gas, producendo un effetto buccia a causa del quale la regione esterna del plasma è più calda del canale centrale. Il canale centrale è quindi riscaldato per conduzione, convezione e trasferimento radiativo di energia dalla buccia. Le condizioni alle quali opera tipicamente il plasma sono mostrate in tabella IV.2.

Tabella IV.2. I parametri ai quali opera normalmente una sorgente ICP.

<i>Sorgente ICP</i>	<i>Parametri ai quali opera</i>
Gas	Ar at 1 atm.
Potenza	1-1.5 kW
Flusso del gas di raffreddamento	12-15 L /min
Flusso del gas ausiliario	0-1 L/min
Flusso del gas di aerosol	0.5-1.5 L/min
Temperatura del canale del gas di aerosol	5000-8000 K
Tempo di sosta dell'aerosol	1-5 ms

La ionizzazione dell'analita nell'ICP-MS è un processo complesso<sup>[207,208]</sup> che include un gran numero di stati intermedi. La temperatura alla quale opera un ICP va dai 5000K ai 10000K. Tale temperatura produce la desolvatazione e l'atomizzazione termica dell'analita quando questo viene introdotto nella regione centrale del plasma.

Nell'ICP il meccanismo con il quale avvengono le ionizzazioni è la ionizzazione termica, questa è indotta dalla collisione tra ioni, atomi e elettroni liberi nel plasma:



Se un elettrone assorbe energia sufficiente, eguale alla sua energia di prima ionizzazione, esso sfugge dal nucleo atomico e si forma uno ione. Molti degli elementi della tavola periodica possiedono un'energia di ionizzazione inferiore a 9eV e vengono quindi ionizzati al disopra dell'80% nell'ICP. L'ICP a pressione atmosferica di argon non è una sorgente di ionizzazione sufficiente per elementi con energia di prima ionizzazione di circa 10eV. Una trentina di elementi sono ionizzati in minor misura, a causa della loro energia di prima ionizzazione, tra questi vi sono: He, Ne, F, O e N (ionizzati per meno dell' 1%), Kr e Cl (1-10%), C, Br, Xe e S (10-30%) e P, I, Hg, As, Au e Pt (30-80%).

- *Regione di interfaccia*

Per facilitare l'accesso al sistema dello spettrometro di massa la torcia del plasma è montata orizzontalmente, ma per il resto non è differente da quella usata per l'ICP-AES. Il campionamento degli ioni, che raggiungeranno lo spettrometro di massa, è complicato dal fatto che questi sono fisicamente trasportati da un plasma a pressione atmosferica ad un analizzatore di massa a bassa pressione. Per risolvere ciò lo strumento è munito di un'interfaccia capace di trasferire gli ioni dal plasma allo spettrometro di massa. L'interfaccia è costruita in alluminio e contiene due coni, un campionatore ed uno schermatore, che permettono il trasferimento degli ioni del campione allo spettrometro di massa; entrambi i coni per poter sopportare le alte temperature in gioco, vengono raffreddati attraverso una camicia a liquido. Il campionatore, costruito in nichel, rame o platino, è dotato di un piccolo orifizio (1 mm), immerso

nel plasma, attraverso il quale gli ioni vengono estratti. La sorgente degli ioni e la regione di interfaccia sono mostrati in figura IV.3.

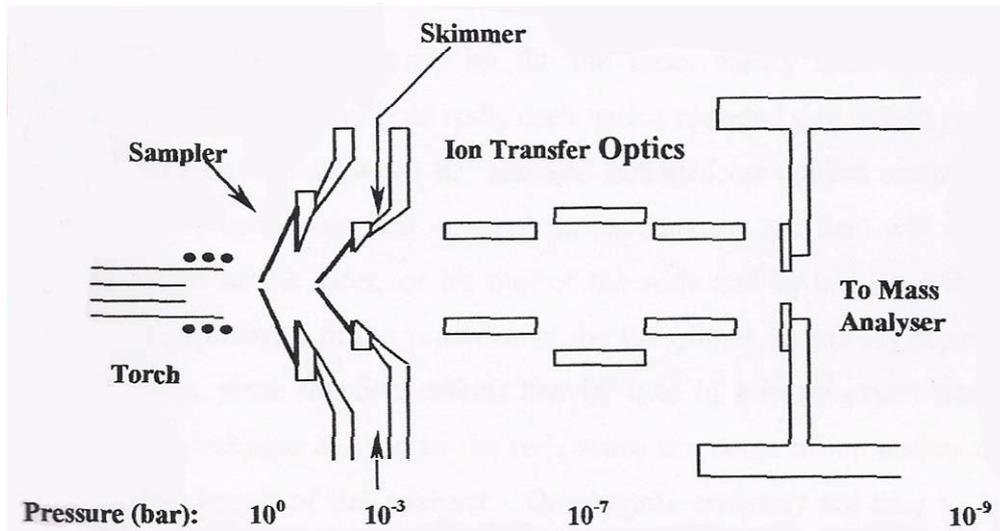


Figura IV.3. Rappresentazione schematica della regione di interfaccia tra il plasma e l'analizzatore.

Il campionatore permette solo agli ioni richiesti per l'analisi di raggiungere la regione di interfaccia. Gran parte del gas argon eliminato dal campionatore e rimosso da una pompa da vuoto, che produce un vuoto approssimativamente di 4 torr. Al campionatore segue uno schermatore, oltrepassato il quale, il gas estratto entra in una regione dove la pressione è abbastanza bassa da assicurare che il percorso libero medio sia più lungo delle dimensioni del sistema e il flusso diventa casuale. Allo scopo di raccogliere quanto più ioni è possibile in un fascio, che dovrà raggiungere l'analizzatore di massa, lo schermatore è seguito da una lente elettrostatica. Ciò è reso necessario dal fatto che gli ioni generati dal plasma sono tutti carichi positivamente e hanno quindi la tendenza a respingersi l'uno con l'altro facendo divergere il fascio. Dopo la lente solitamente è posizionata una valvola, che consente di chiudere dietro lo schermatore il percorso nella regione ad alto vuoto.

La distanza tra l'interfaccia e il rivelatore è di circa 1 m, quando lo ione attraversa questo spazio è necessario che non collida con nessuna

molecola di gas, che quindi deve essere rimossa. Questo compito viene svolto dal sistema da vuoto.

- *L'analizzatore di massa*

Possono essere usati molti tipi di analizzatori di massa (quadrupolo, doppia focalizzazione settore elettrico e settore magnetico, il tempo di volo) che vengono scelti in funzione delle applicazioni dello strumento. Focalizzeremo la nostra attenzione sull'analizzatore a quadrupolo che è quello più largamente utilizzato.

Il filtro di massa a quadrupolo è costituito da quattro sbarre perpendicolari, ciascuna con una sezione rotonda. Quando vengono applicate a due sbarre opposte una corrente continua (DC) e alle rimanenti le radio frequenze (RF), si produce un campo approssimativamente iperbolico. La trattazione matematica dell'effetto di tale campo sugli ioni mostra che, regolando opportunamente i potenziali alternato e continuo, gli ioni con  $m/z$  maggiore di un valore critico vanno a scaricarsi sulle barre negative mentre gli ioni con  $m/z$  minore del valore critico si scaricano sulle barre positive. In questo modo, al potenziale prescelto, solo gli ioni con  $m/z$  compreso in un piccolo intervallo attraversano una fenditura e raggiungono il rivelatore. Pertanto, al fine di ottenere lo spettro di massa, si fanno variare i potenziali applicati alle barre mantenendo costante il rapporto che assicura le condizioni di migliore risoluzione.

Gli analizzatori a quadrupolo sono facili da utilizzare, meccanicamente semplici, capaci di alta velocità di scansione elettronica ed infine più economici rispetto ad altri tipi di analizzatori dell' ICP-MS<sup>[209,210]</sup>.

- *Rilevazione degli ioni*

Il rivelatore di ioni più largamente usato per l'ICP-MS è il moltiplicatore di elettroni. Questo dispositivo consiste in una superficie con un ricoprimento resistente che emette uno scoppio di elettroni quando è colpita da uno ione. Gli elettroni a loro volta colpiscono la superficie causando ulteriori emissioni, e il numero di elettroni è moltiplicato lungo tutto il detector fino a produrre una corrente misurabile. Benché tradizionalmente è usata una singola superficie continua, modelli più moderni sono costituiti da 12 a 24 dinodi finiti con un'area superficiale risultante maggiore di quella di un moltiplicatore di elettroni continuo. I detector a dinodi finiti generalmente hanno una maggiore durata e una maggiore stabilità rispetto ai modelli continui. Contando gli impulsi generati dal rivelatore il sistema è in grado di risalire a quanti ioni hanno colpito il primo dinodo.

Un sistema alternativo di rilevazione degli ioni è il collettore di Faraday (essenzialmente una tazza di metallo) nel quale il voltaggio, prodotto dagli ioni che raggiungono il collettore, è convertito ad un equivalente conto al secondo di lettura. I collettori di Faraday sono usati in sistemi multicollettori poiché essi sono facili da calibrare, con lo schieramento forniscono un risultato uniforme e, generalmente, possiedono una buona linearità<sup>[211]</sup>.

## Gli spettri

Una delle caratteristiche più attraenti dell'ICP-MS è l'estrema semplicità degli spettri ottenuti, anche nel caso di analisi su matrici complesse. Gli spettri contengono principalmente i picchi relativi a ioni con singola carica. La figura IV.4 mostra lo spettro tipico di alcuni elementi.

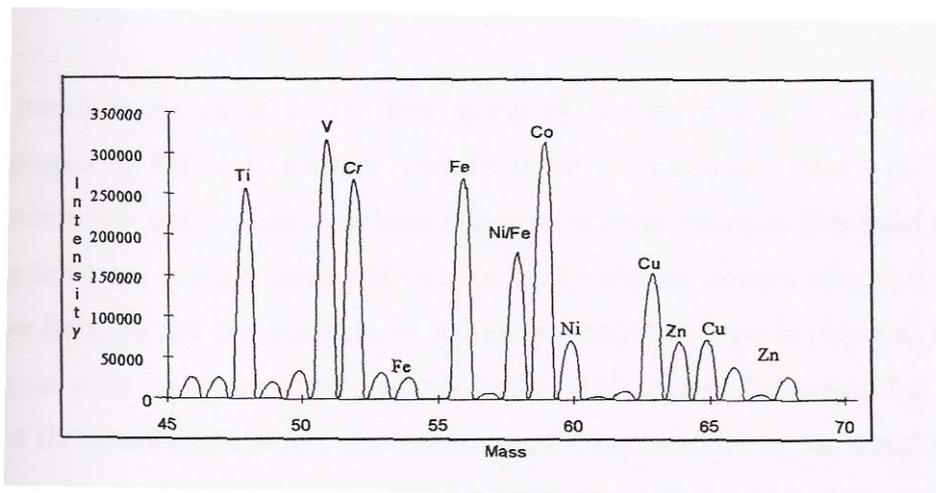


Figura IV.4. Lo spettro tipico di alcuni elementi.

La quantificazione di un analita avviene tramite la misurazione dell'altezza dei picchi o della loro area. Il rumore dello strumento può essere addebitato al segnale di fondo della soluzione del bianco, ai segnali residui derivanti dai picchi maggiori adiacenti, ad alcuni segnali dovuti alla presenza di ioni poliatomici, formati nella zona di espansione, o ai segnali residui nel plasma causati dalle specie presenti in matrice. Questi segnali possono essere solitamente sottratti dal sistema dei dati, fornendo uno spettro considerevolmente più semplice.

## **Fattori che influenzano l'accuratezza e la precisione delle analisi condotte con l'ICP-MS**

- **Le interferenze**

Malgrado i grandi vantaggi analitici dell'ICP-MS, tale tecnica possiede dei limiti dovuti alle interferenze, queste possono essere divise in due gruppi: spettroscopiche e non spettroscopiche. Un'ampia review sulle interferenze dell'ICP-MS è stata pubblicata da Evans e Giglio<sup>[212]</sup>.

### *a) Interferenze spettroscopiche*

Le interferenze spettroscopiche sono probabilmente la più grande classe di interferenze e sono causate da ioni atomici o molecolari aventi essenzialmente la stessa massa nominale dell'isotopo dell'analita di interesse, causando erroneamente un segnale più alto in corrispondenza del rapporto m/z ricercato. Le sorgenti da cui possono derivare questi tipi di interferenze sono diverse, ma principalmente associate a fenomeni che si producono nella zona fredda del plasma o in prossimità del campionatore o dello schermatore ed ai fenomeni di scarica che si verificano all'interfaccia di campionamento.

Le interferenze isobariche appartengono ad un sottogruppo delle interferenze spettrali, esse sono possibili quando isotopi di differenti elementi possiedono la stessa massa nominale, come il  $^{64}\text{Ni}$  e  $^{64}\text{Zn}$ . Poiché molti elementi possiedono uno, due o tre isotopi liberi di sovrapporsi, queste interferenze possono essere evitate con una corretta selezione degli isotopi. Quando non sono disponibili isotopi alternativi, o è ricercato un isotopo specifico, l'interferenza isobarica deve essere corretta matematicamente. Questa correzione viene effettuata attraverso il

monitoraggio di un altro isotopo dell'elemento interferente per calcolare il contributo dell'interferenza al segnale dell'analita.

Un altro sottogruppo delle interferenze spettrali comprende gli ioni che presentano più cariche. Queste interferenze si presentano quando la matrice del campione contiene elementi con un potenziale di seconda ionizzazione basso, come nel caso del Ba, dello Sr e degli elementi delle terre rare. Uno ione con una doppia carica nello spettro causa un segnale corrispondente a metà massa dello ione, per esempio il picco del  $^{138}\text{Ba}^{2+}$  si osserva a 69 m/z.

Gli ioni molecolari, o ioni poliatomici, appartengono all'ultimo, ma per questo non meno importante, sottogruppo di interferenze spettrali, questi hanno origine dalla combinazione di specie presenti nel solvente, nella matrice del campione, nell'atmosfera e nel gas del plasma (ad esempio  $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$  si sovrappone a  $^{75}\text{As}^+$ ,  $^{14}\text{N}_2^+$  si sovrappone al  $^{28}\text{Si}^+$ ). Ulteriori esempi di interferenze poliatomiche sono riportati in tabella IV.3.

Tabella IV.3. Esempi di interferenze spettrali dovuti alla formazione di ioni poliatomici.

Elementi	Masse	Potenziali Interferenti
Cr	52	$^{35}\text{ClOH}^+$
Fe	54	$^{37}\text{ClOH}^+$ , $^{40}\text{CaN}^+$ , $^{54}\text{Cr}^+$
Fe	56	$^{40}\text{CaO}^+$
Fe	57	$^{40}\text{CaOH}^+$
Cu	63	$\text{PO}_2^+$
Cu	65	$^{48}\text{Ca OH}^+$ , $\text{PO}^{18}\text{O}^+$ , $^{32}\text{SO}_2\text{H}^+$
Zn	64	$^{48}\text{CaO}^+$ , $\text{PO}_2\text{H}^+$ , $^{32}\text{SO}_2^+$
Zn	66	$\text{PO}^{18}\text{OH}^+$ , $^{34}\text{SO}_2^+$
Zn	68	$^{36}\text{SO}_2^+$

Attualmente i software degli ICP-MS correggono tutte le interferenze isobariche conosciute, o quelle causate dalla sovrapposizione di isotopi di

differenti elementi, ma non correggono la maggior parte delle interferenze poliatomiche.

Se un segnale interferente può essere separato da quello dell'analita dipende dalla risoluzione del sistema che è definita come:

$$Risoluzione = m/\Delta m$$

dove  $\Delta m$  è l'ampiezza, in unità di massa, di un picco interferente al 5% dell'altezza. Come definizione alternativa, se due picchi vicini possiedono un'intensità eguale,  $h$ ,  $\Delta m$  è definita come la differenza di massa necessaria a raggiungere una valle tra i picchi di  $0,1h$ . Sebbene queste due definizioni siano equivalenti, la prima è più usata poiché è raro trovare due picchi vicini di eguale altezza. Nella tabella IV.4<sup>[213,214]</sup> vengono riportate alcune interferenze comuni e la risoluzione richiesta per la separazione. Ci sono molti interferenti, inclusi quelli isobari, che richiedono alte risoluzioni per essere separati dal segnale dell'analita, ad esempio per separare  $^{90}\text{Zr}^{18}\text{O}^+$  dal segnale di  $^{108}\text{Pd}^+$  è necessaria una risoluzione pari a  $4 \cdot 10^6$ .

Tabella IV.4. Risoluzione richiesta per separare alcuni interferenti tipici.

Nuclide	Ione molecolare	Differenza di massa	Risoluzione
$^{39}\text{K}^+$	$^{38}\text{Ar}^1\text{H}^+$	0.007	5700
$^{40}\text{Ca}^+$	$^{40}\text{Ar}^+$	0.0002	193000
$^{51}\text{V}^+$	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$	0.020	2600
$^{55}\text{Mn}^+$	$^{40}\text{Ar}^{15}\text{N}^+$	0.024	2300
$^{56}\text{Fe}^+$	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$	0.022	2500
$^{75}\text{As}^+$	$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$	0.010	7800
$^{80}\text{Se}^+$	$^{40}\text{Ar}_2^+$	0.008	9700

La risoluzione di un quadrupolo standard nel sistema ICP-MS è solitamente intorno a 400; tale risoluzione è sufficiente a separare segnali di ioni differenti solo per un'unità di massa, ma non è sufficiente a separare le interferenze spettrali. Un ICP accoppiato ad un analizzatore di

massa a doppia focalizzazione è lo strumento più largamente usato capace di effettuare misure con una grande risoluzione.

#### *b) Interferenze non spettroscopiche*

Le interferenze non spettroscopiche, spesso indicate come effetti interferenti da matrice, sono comuni a tutti i tipi di ICP-MS e sono principalmente dovute a processi chimico-fisici quali cambiamenti dell'efficienza di trasporto e nebulizzazione del campione o variazioni nella ionizzazione del plasma. Queste interferenze sono anche attribuite ad effetti specifici derivanti dall'estrazione e dal trasferimento degli ioni nella regione dell'analizzatore di massa.

La forma del nebulizzatore e della camera spray, le proprietà fisiche del solvente come viscosità e tensione superficiale, ed il flusso del gas nel nebulizzatore hanno tutti un'influenza sulla quantità delle particelle che giungono al plasma e sulle caratteristiche di ionizzazione dell'ICP.

La matrice può avere un'influenza sulla temperatura nel plasma, che a sua volta incide sui processi di atomizzazione, di vaporizzazione e di ionizzazione. In particolare, l'introduzione di solventi organici, che avviene per esempio quando la cromatografia liquida viene accoppiata all'ICP-MS, causa la riduzione della temperatura e la riduzione della densità elettronica nel plasma. Nella regione di interfaccia perdite di elettroni portano ad un incremento delle repulsioni elettrostatiche tra ioni. Se vi è un'abbondanza di ioni pesanti presenti nella matrice del campione, questi, avendo un'elevata energia traslazionale fanno sì che gli ioni più leggeri siano allontanati dal fascio ionico campionato, il che si traduce in un perdita di sensibilità.

Una matrice molto salata può condurre alla formazione di un solido sul campionatore e sul cono schermatore, portando alla soppressione del segnale dell'analita. I sali che si formano hanno un grande effetto sul

processo di campionamento poiché causano il blocco del percorso nello spettrometro. È stato dimostrato che è preferibile consentire alcune deposizioni con la matrice del campione sul cono prima dell'analisi. Questo permette di raggiungere una situazione stazionaria dove la velocità di formazione del solido è equivalente alla velocità di dissociazione<sup>[212]</sup>.

Un eccesso, all'interno della matrice, di elementi facilmente ionizzabili influisce sulle condizioni del plasma. Questa situazione si riscontra in molti campioni umani (ad esempio nel siero e nelle urine), e in campioni ambientali come l'acqua del mare. Questi effetti dipendono dalle proprietà dell'analita così come da quelle della matrice<sup>[215]</sup>. In generale, quando il potenziale di ionizzazione dell'analita aumenta, il recupero di questo in presenza di alcune matrici diminuisce. Anche la formazione nel gas ionizzato di specie poliatomiche che contengono l'argon, è influenzata dalla matrice.

L'esistenza di interferenze non spettrali causate da una particolare matrice è fortemente dipendente dai parametri strumentali (come la velocità del flusso del nebulizzatore, il diametro dell'iniettore della torcia, la potenza delle radio frequenze). Sono stati osservati, in presenza di alcune matrici, differenti gradi di interferenza che vanno dalla soppressione del segnale del 60% all'aumento del 100% per alcuni analiti<sup>[215]</sup>. È stato suggerito che una camera spray che opera ad una bassa temperatura diminuisce gli effetti di matrice osservati poiché permette ad un carico di solvente ridotto di raggiungere la torcia<sup>[216]</sup>.

Processi come il trasporto del campione, la ionizzazione nel plasma, l'estrazione degli ioni e il comportamento di ciascuno ione nel fascio influiscono quindi sulla qualità dell'analisi, portando ad una riduzione o aumento del segnale dell'analita<sup>[212]</sup>. La rimozione della matrice, o la diluizione con un comune solvente e l'accoppiamento della matrice agli standard sono metodi per attenuare le interferenze non spettroscopiche.

Quando vengono impiegati gli standard le differenti condizioni sperimentali del plasma con i campioni devono essere prevenute usando per entrambi gli stessi solventi, assicurando così simili nebulizzazioni e simili caratteristiche di trasporto.

L'effetto matrice può essere evitato separando prima dell'analisi gli analiti, usando ad esempio precipitazioni selettive, resine chelanti o colonne a scambio ionico. Tuttavia, questi processi allungano i tempi di analisi e possono essere fonte di inquinamento del campione o di perdita dell'analita, intaccando l'accuratezza del processo analitico. La quantità di matrice introdotta nell'ICP può anche essere ridotta attraverso l'impiego di tecniche alternative di introduzione del campione. Membrane desolvatanti impiegate con nebulizzatori micro-concentrici o a ultrasuoni, riducono enormemente il numero delle molecole di solvente che raggiungono il plasma, permettendo determinazioni più efficienti dell'analita. Anche metodi come il flusso di iniezione, dove il campione è iniettato in un flusso d'acqua, riducono significativamente la quantità della matrice<sup>[212]</sup>. Inoltre l'iniezione di flusso è meno probabile che ostacoli gli orifizi di cono rispetto alla nebulizzazione continua. Tale metodo riduce il consumo di campione, ma, poiché consente la produzione di un segnale transitorio, fornisce meno tempo per le misurazioni analitiche, limitando il numero di elementi che è possibile determinare.

- **Metodi di riduzione delle interferenze**

Se non è disponibile uno strumento per condurre analisi di alta risoluzione, oppure questo non è sufficiente a risolvere un'interferenza, devono essere impiegati altri metodi per aggirare il problema dell'interferenza spettrale. Per risolvere tali problemi sono a disposizione tecniche poste a monte dello strumento che prevedono l'adeguata preparazione del campione, sistemi alternativi di introduzione del campione o tecniche alternative di produzione dell'aerosol, variazioni del plasma, tecniche del plasma a freddo ed infine metodi di correzioni multivariati.

*a) Procedure di preparazione del campione*

Dove possibile, l'acido nitrico dovrebbe essere l'unico acido utilizzato per la preparazione del campione. Difatti dall'acido nitrico non sono introdotti ulteriori interferenti poiché H, N e O sono presenti nel plasma e nell'atmosfera. Al contrario l'impiego di acido cloridrico, acido fosforico ed acido solforico può causare la presenza di molte e varie specie interferenti, fornendo uno spettro di massa significativamente più complicato.

La co-precipitazione della specie interferente o dell'analita è un possibile metodo per eliminare un'interferenza spettroscopica causata dalla matrice, così come lo è la separazione della matrice usando chelanti o resine a scambio ionico. L'eluente può essere direttamente aspirato dalla colonna a scambio ionico per raggiungere l'ICP-MS, riducendo così le operazioni sul campione e il tempo richiesto. Ma l'adsorbimento degli isotopi da parte della resina dipende per molti elementi dalla massa<sup>[217]</sup>. Questo dà luogo a variazioni dei rapporti isotopici per cui deve essere posta particolare cura nell'esaminare ed eventualmente correggere i

risultati ottenuti se vengono eseguite procedure di separazione on-line. Si deve assicurare anche che nessuna contaminazione avvenga durante il processo e che ci sia un buon recupero dell'analita.

#### *b) Metodi di introduzione del campione*

Metodi di introduzione del campione che prevedono la sua desolvatazione, o attraverso il raffreddamento della camera spray o con l'uso di una membrana, vengono impiegati al fine di ridurre le interferenze poliatomiche dovute all'acqua ed ad altre molecole di solvente<sup>[218]</sup>. Ossidi, idrossidi e nitrati possono essere ridotti, causando l'aumento del segnale dell'analita.

La nebulizzazione ad ultrasuoni può essere combinata con la desolvatazione per migliorare la sensibilità senza influire significativamente sulla linea di base<sup>[219]</sup>. Questa tecnica è particolarmente utile nei casi in cui sono disponibili solamente piccole quantità di campione.

La vaporizzazione elettrotermica (ETV) è un altro metodo per ridurre la quantità di solvente che raggiunge l'ICP. Bjorn ed altri<sup>[220]</sup> hanno dimostrato che l'ETV riduce significativamente un numero maggiore di interferenze spettrali rispetto al nebulizzatore pneumatico. Ma poiché questo metodo aumenta l'efficienza del trasporto, è ragionevole presumere che alcune interferenze delle matrici aumentino<sup>[212]</sup>.

La generazione di idruri non solo migliora l'efficienza di trasporto, ma separa anche l'analita dalla matrice, diminuendo le interferenze non-spettroscopiche dovute a matrici complesse come l'acqua del mare<sup>[221]</sup>. Questa tecnica è limitata a quegli elementi che formano gli idruri, tra i quali ci sono degli elementi che sono difficili da analizzare usando l'ICP-MS standard come l'As e il Se.

La generazione di vapore può essere usata in un modo simile per una

serie diversa di elementi<sup>[222]</sup>.

Le tecniche di introduzione del campione come slurry nebulisation<sup>[223]</sup>, dispersione di polvere e l'ablazione laser evitano l'uso della digestione acida, poiché consentono l'introduzione del campione sottoforma particellare. Questo permette una veloce e semplice preparazione del campione che non introduce interferenze oltre a quelle presenti nella matrice<sup>[212]</sup>. Inoltre, le condizioni secche del plasma che si ottengono in tali metodi riducono il livello di alcune interferenze spettrali<sup>[224]</sup>.

### *c) Variazioni del plasma<sup>[212]</sup>*

Plasmi a miscele di gas, che comportano l'aggiunta di un secondo gas al flusso principale di Ar, riducono il segnale dovuto ad  $\text{ArCl}^+$ ,  $\text{Cl}_2^+$ ,  $\text{Ar}_2^+$  e quello dovuto ad altri ioni poliatomici, anche se le interferenze ad alcuni  $m/z$  sono state viste aumentare. Gas come  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ , He e Xe sono usati per formare plasmi a miscele di gas con Ar. L'uso di un plasma a miscela di gas non sempre presenta dei vantaggi, ma dipende dalle applicazioni che ha; ad esempio un plasma Ar- $\text{N}_2$  non è appropriato per le determinazioni del Si poiché  $^{14}\text{N}_2^+$  dà un segnale a 28  $m/z$ , pari all' $m/z$  dell'isotopo principale di Si. Il plasma indotto da microonde (MIP) consente di utilizzare altri gas, in particolare l'He, al fine di formare una sorgente di ioni. Poiché l'argon è la sorgente di molti importanti interferenti, l'uso dell'He (MIP) dà la possibilità di ottenere degli spettri con meno segnali attorno a  $m/z$  40. Inoltre il più alto potenziale di ionizzazione dell'He rispetto a quello dell'Ar permette la formazione di un plasma con un maggiore potere di ionizzazione. Questo facilita l'analisi di elementi che sono più difficili da ionizzare come ad esempio Br, Cl e P, ma anche dà luogo a più interferenze base causate da N, O e H. I livelli di queste specie sono aumentati ulteriormente dalle potenze più basse e dai flussi di gas che si usano in

un MIP, rispetto a quelli di un ICP, che permettono un ingresso maggiore di gas atmosferico.

*d) Tecnica del plasma a freddo*

La tecnica del plasma a freddo può permettere di superare il complesso problema delle interferenze presente in modo significativo in strumenti a bassa risoluzione.

In un plasma a freddo viene ridotta la potenza del generatore, ciò dà luogo ad una temperatura più bassa nel plasma, contemporaneamente risulta innalzata la velocità di flusso del gas al nebulizzatore. L'effetto finale è un indebolimento delle condizioni di ionizzazione che diventano molto prossime a quelle della ionizzazione chimica. Da un punto di vista spettrale ciò comporta una diminuzione sensibile degli ioni Ar e di tutte le specie ioniche molecolari contenenti atomi di Ar<sup>[225]</sup>. Il rumore di fondo può essere significativamente ridotto o anche eliminato a m/z 40 (<sup>40</sup>Ar<sup>+</sup>), 41 (<sup>40</sup>Ar<sup>1</sup>H<sup>+</sup>), 56 (<sup>40</sup>Ar<sup>16</sup>O<sup>+</sup>) ecc. consentendo la misurazione di alcuni isotopi che è impossibile quantificare con un convenzionale ICP-MS a quadrupolo. Tipicamente, 600 W è la potenza diretta usata per operare in condizioni di plasma freddo, mentre vengono impiegati 1300 W per operare in condizioni normali.

Gli svantaggi di questa tecnica sono dovuti principalmente al fatto che, in considerazione della più bassa temperatura del plasma, l'evaporazione dell'analita risulta sensibilmente inferiore. Inoltre, l'efficienza di ionizzazione per gli elementi con elevato potenziale di ionizzazione è notevolmente ridotta. In fine in presenza di un elevato contenuto di sali in soluzione si possono verificare rilevanti effetti matrice ed un significativo incremento degli ossidi.

Le tecniche a plasma freddo sono state applicate per la determinazione di K, <sup>46</sup>Ca, <sup>48</sup>Fe, Na e Li<sup>[226]</sup>, tuttavia è stato dimostrato che queste misurazioni sono soggette a interferenze non-spettroscopiche, anche a

moderate concentrazioni di matrice<sup>[227]</sup>; tali effetti possono essere superati attraverso l'impiego di uno standard interno. Il plasma freddo è molto utile per la determinazione dell'alta purezza degli acidi e di altri campioni a bassa concentrazione di sale<sup>[228]</sup>.

*e) Correzione del metodo multivariato*

La misurazione delle interferenze poliatomiche e di quelle dovute a ioni con più cariche è un metodo alternativo per correggere il segnale dell'analita, in maniera simile a come si fa per le interferenze isobariche. Per un buon risultato possono essere usati metodi come la regressione lineare multipla e l'analisi della componente principale, finché le interferenze che sorgono da una particolare matrice sono conosciute in dettaglio.

*f) La cella di reazione dinamica (DRC)*

La differenziazione tra l'analita e le specie interferenti è di fondamentale importanza per l'ICP-MS. Un approccio alternativo per effettuare una correzione delle interferenze è quello di rimuoverle prima dell'analisi. Tale scopo può essere raggiunto dalla cella di reazione dinamica (DRC) che possiede la capacità di rimuovere chimicamente le interferenze dal fascio degli ioni prima che questo raggiunga l'analizzatore a quadrupolo. La DRC è una camera di reazione chiusa, che contiene un quadrupolo, posizionata tra la lente ottica e l'analizzatore di un ICP-MS (figura IV.5).

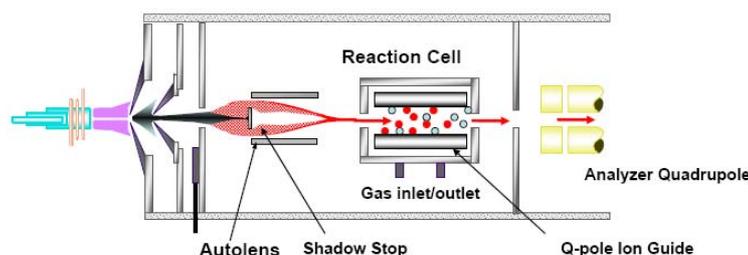


Figura IV.5 Cella di reazione dinamica.

La camera di reazione viene messa sotto pressione con un flusso basso di gas reagente, come il metano, l'ossigeno, l'anidride carbonica o una miscela di gas. Il gas viene scelto in base alla capacità di reagire in fase gassosa con le specie interferenti. Tali reazioni possono essere, dissociazioni dovute a collisione, trasferimenti di elettroni, trasferimenti di protoni o ossidazioni. Nella cella di collisione si possono fare avvenire anche reazioni controllate al fine di convertire l'analita di interesse in specie differenti, tali da produrre un segnale lontano da quello delle interferenze. Inoltre al quadrupolo, posizionato all'interno della camera, si può imporre un intervallo di massa tale da espellere dalla cella gli ioni che non sono stabili, prima che il fascio raggiunga l'analizzatore. Il Dynamic Bandpass Tuning (DBT) ha il compito di attivare il filtro del quadrupolo di massa e di scegliere l'intervallo adatto a ciascun analita. L'intervallo di massa può essere modificato in funzione dell'analita per permettere il controllo delle reazioni che avvengono nella cella. Questo meccanismo permette di eliminare le reazioni dei prodotti, difatti il DBT consente di espellere gli ioni precursori prima che essi possano reagire per formare nuovi interferenti; a ragione di ciò la DRC permette di utilizzare una grande varietà di gas reagenti per rimuovere le interferenze, consentendo di ridurre un numero maggiore di interferenti.

Il sistema DRC quindi non solo elimina le interferenze primarie, ma previene anche la formazione di nuovi interferenti raggiungendo una grande accuratezza di analisi. I risultati che si raggiungono con questa tecnica permettono la determinazione di alcuni elementi che con il sistema base ICP-MS presentano problemi di interferenza ed alti limiti di rivelabilità come ad esempio As, Cr, Fe, Se e altri.

## ***PARTE SPERIMENTALE***

## *Introduzione*

Il presente lavoro di Tesi è stato incentrato sull'ottimizzazione delle metodologie di sintesi per la preparazione di materiali ibridi organico/silice mesoporosa, con particolare, anche se non esclusiva, attenzione all'applicazione degli stessi nel campo della rimozione selettiva di tracce di cationi metallici inquinanti o preziosi. In particolare, Il lavoro di ricerca relativo alla tesi in esame è stato articolato nelle seguenti fasi successive:

1. Preparazione di materiali mesoporosi ibridi non sferici, mediante tre differenti metodologie di sintesi:
  - Post-sintesi
  - Sintesi diretta
  - Imprinting molecolare
2. Preparazione di materiali mesoporosi ibridi in forma sferica e di dimensioni sia millimetriche, sia micrometriche.
3. Caratterizzazione dei materiali sintetizzati mediante analisi diffrattometrica ai raggi X (XRD), analisi termogravimetrica (TG), analisi porosimetrica (registrazione di isoterme di adsorbimento-desorbimento di azoto), analisi spettroscopica nell'infrarosso in trasformata di Fourier (FTIR) e microscopia sia ottica, sia a scansione elettronica (SEM).
4. Indagine sulle proprietà di cattura dei materiali sintetizzati nei confronti di cationi metallici, tanto in soluzioni acquose preparate in laboratorio, quanto in soluzioni derivanti da un opportuno attacco acido su dei campioni di RAEE (Rifiuti da Apparecchiature Elettriche ed Elettroniche), effettuata attraverso esperimenti denominati "batch sorption test", avvalendosi della spettrometria di massa di plasma accoppiato induttivamente (ICP-MS) come strumento d'analisi.

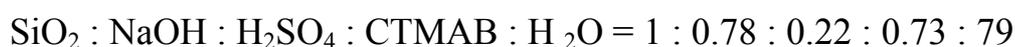
# CAPITOLO V

## SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DEI MATERIALI

### 5.1 Sintesi del materiale MCM-41

Il materiale MCM-41 si prepara a partire da una soluzione acquosa basica contenente una fonte di silice (silicato di sodio, tetraalcoossilani, ecc.) ed un tensioattivo (alogenuri d'ammonio quaternario, alchilammine, polietileneossidi e copolimeri a blocchi). Le molecole di tensioattivo interagendo tra loro danno vita ad un raggruppamento supramolecolare che funge da template per la formazione della matrice mesoporosa. Il tensioattivo genera una fase micellare ordinata, la più comune delle quali è costituita da micelle cilindriche disposte in simmetria esagonale. La polimerizzazione della fonte di silice attorno al template produce la matrice del materiale mesoporoso. Successivamente, la rimozione del template organico, mediante calcinazione o estrazione con solvente, genera il prodotto finale costituito da un materiale mesoporoso nel quale l'ordine strutturale, nonché forma e dimensione dei pori sono stati determinati dal template.

Nel corso della tesi in esame il materiale MCM-41 è stato preparato, attraverso la sintesi del campione denominato 1710, utilizzando silicato di sodio come fonte di silice e cetiltrimetilammoniobromuro (CTMAB) come template. La composizione molare del gelo preparato per le sintesi in esame è la seguente:



Sono state preparate inizialmente due soluzioni distinte. La prima (Sol. A) è stata ottenuta sciogliendo, a temperatura ambiente, 19.94 g di tensioattivo in 41.80 g di acqua. La seconda (Sol. B) è stata preparata

sciogliendo, sempre a temperatura ambiente, 1.70 g di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (95%) in 54.98 g di H<sub>2</sub>O ed aggiungendo, infine, 16.65 g di silicato di sodio. Una volta ottenute due miscele omogenee, la prima (Sol. A) è stata versata nella seconda (Sol. B) ed il pH del gel risultante è stato variato da 12 a 9 utilizzando una soluzione di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3M. La miscela di reazione così ottenuta è stata versata in autoclave e mantenuta a 100 °C per 64 ore. Il materiale MCM-41 così prodotto è stato filtrato sotto vuoto e sottoposto a lavaggi successivi sia con acqua che con una miscela H<sub>2</sub>O/EtOH = 1 : 1 fino a raggiungimento di un pH neutro delle acque di lavaggio. Dopo essiccazione in stufa a 100 °C per un giorno, l'eliminazione del tensioattivo è stata condotta per via termica calcinando il materiale a 550°C.

Il campione denominato 1779 consiste nel materiale MCM-41 sintetizzato a temperatura ambiente, utilizzando come fonte di silice il tetraetossisilano, (EtO)<sub>4</sub>Si (TEOS), ed il CTMAB come tensioattivo. In questo caso il materiale in esame è stato ottenuto a partire da un gel di composizione molare: TEOS : NaOH : CTMAB : H<sub>2</sub>O = 1 : 0.50 : 0.12 : 130. Precisamente, 0.68 g di NaOH sono stati sciolti in 78.07 g di acqua ed a questa soluzione sono stati aggiunti, nell'ordine, 1.47 g di tensioattivo e 7.12 g di TEOS. La miscela di reazione così preparata è stata lasciata sotto agitazione a temperatura ambiente per un giorno. Il solido prodotto è stato quindi filtrato sotto vuoto, lavato con acqua ed essiccato in stufa a 100 °C.

## 5.2 Sintesi dei materiali mesoporosi ibridi non sferici

Nella tabella V.1 seguente sono elencati alcuni dei materiali mesoporosi ibridi non sferici, e dei corrispondenti materiali mesoporosi non ibridi di riferimento, sintetizzati nel corso del lavoro di tesi.

Tabella V.1. Elenco dei materiali mesoporosi non sferici sintetizzati.

<i>Campione</i>	<i>Materiale</i>	<i>Funzionalità</i>	<i>Metodologia di Sintesi</i>
1709	Mesoporoso ibrido	$(\text{CH}_2)_3\text{-NH}_2$	Post-sintesi
1710	MCM-41	Nessuna	Silicato di sodio T = 100 °C
1734	Mesoporoso ibrido	$(\text{CH}_2)_3\text{-SH}$	Post-sintesi
1737	Mesoporoso non funzionalizzato	Nessuna	Imprinting molecolare
1738	Mesoporoso ibrido non imprintato	$(\text{CH}_2)_3\text{-NH}(\text{CH}_2)\text{NH}_2$	Imprinting molecolare
1739	Mesoporoso ibrido Cu-imprintato	$(\text{CH}_2)_3\text{-NH}(\text{CH}_2)\text{NH}_2$	Imprinting molecolare
1740	Mesoporoso ibrido Zn-imprintato	$(\text{CH}_2)_3\text{-NH}(\text{CH}_2)\text{NH}_2$	Imprinting molecolare
1779	MCM-41	Nessuna	TEOS* T = ambiente
1780	Mesoporoso ibrido	$(\text{CH}_2)_3\text{-SH}$	Co-condensazione
1781	Mesoporoso ibrido	$(\text{CH}_2)_3\text{-NH}_2$	Co-condensazione

\*TEOS = tetraetossisilano

## **Materiali mesoporosi ibridi preparati per post-sintesi**

I campioni denominati 1709 e 1734 (tabella V.1) sono due materiali mesoporosi ibridi preparati funzionalizzando il materiale MCM-41 con due specie chimiche diverse, attraverso un processo di post-sintesi. In particolare, il campione 1709 è il materiale MCM-41 funzionalizzato post-sintesi con una funzione propilamminica, utilizzando come funzionalizzante l'amminopropiltrirossisilano,  $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$  (APTES). Il campione 1734 è, invece, il materiale MCM-41 funzionalizzato post-sintesi con una funzione propiltiolica, utilizzando come funzionalizzante il mercaptopropiltrimetossisilano,  $(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SH}$  (MPTMS). Entrambe le sintesi in esame sono state condotte in condizioni anidre, utilizzando toluene come solvente. In un pallone di reazione codato da 100 ml sotto flusso d'azoto sono stati introdotti, nell'ordine, prima il materiale MCM-41 opportunamente attivato (trattamento termico in stufa a 150 °C per due ore), poi il toluene anidro ed, infine, il funzionalizzante. A questo punto, al pallone di reazione è stato collegato un refrigerante a ricadere con l'estremità superiore protetta da un tappo a  $\text{CaCl}_2$ , e la reazione è stata lasciata a rifluire per sette ore a 110 °C. Il materiale mesoporoso ibrido così prodotto è stato, successivamente, filtrato sotto vuoto utilizzando un setto poroso ricoperto con una membrana in nylon di porosità pari a 0.22  $\mu\text{m}$ , e lavato. Nel caso del campione 1709 è stato usato un rapporto molare  $\text{SiO}_2/\text{APTES} = 1:0.38$ , ed i lavaggi del materiale sono stati effettuati utilizzando una miscela  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O} = 1:1$ . Per quanto riguarda il campione 1734, è stato usato un rapporto molare  $\text{SiO}_2/\text{MPTMS} = 1:0.36$ , ed una miscela  $\text{THF}/\text{EtOH} = 1:1$  per effettuare i lavaggi del materiale.

## **Materiali mesoporosi ibridi preparati per co-condensazione**

I campioni denominati 1780 e 1781 (tabella V.1) sono gli analoghi dei campioni 1734 e 1709 (tabella V.1), rispettivamente, sintetizzati per co-condensazione anzichè per post-sintesi, utilizzando il tetraetossisilano (TEOS) come fonte di silice ed il CTMAB come tensioattivo. Sia nel caso del materiale mesoporoso ibrido funzionalizzato con l'APTES (campione 1781) che per quello funzionalizzato con il MP-TMS (campione 1780), la composizione molare del gelo di partenza è stata la seguente: TEOS : AP-TES (o MP-TMS) : NaOH : CTMAB : H<sub>2</sub>O = 0.80 : 0.20 : 0.50 : 0.12 : 130. Da un punto di vista operativo, durante ciascuna delle due sintesi in esame si è proceduto sciogliendo inizialmente l'idrossido di sodio in acqua, dopodichè sono stati addizionati alla miscela di reazione, nell'ordine, il tensioattivo, il TEOS ed, in ultimo, il funzionalizzante. La miscela così preparata è stata lasciata sotto agitazione a temperatura ambiente per un giorno. Il prodotto ottenuto è stato quindi filtrato sotto vuoto, lavato con acqua ed essiccato in stufa a 100 °C. L'estrazione del tensioattivo è stata condotta per via chimica utilizzando una soluzione 1 M di HCl in EtOH. A tal fine, il materiale da sottoporre al processo di estrazione è stato disperso nella detta soluzione etanolica, in un rapporto pari a 500ml/g, e la miscela risultante è stata mantenuta in costante agitazione per un giorno a 70 °C. Dopo il processo di estrazione il materiale mesoporoso ibrido funzionalizzato è stato filtrato, lavato con EtOH ed essiccato in stufa a 100 °C.

## **Materiali mesoporosi ibridi “imprintati”**

I campioni 1737, 1738, 1739 e 1740 riportati nella successiva tabella V.2 costituiscono la serie dei materiali mesoporosi ibridi sintetizzati mediante la tecnica dell'imprinting molecolare. In realtà, i campioni 1737 e 1738 sono i materiali di riferimento non “imprintati”. Mentre i campioni 1739 e 1740 sono i materiali mesoporosi ibridi “imprintati” al Cu(II) ed allo Zn(II), rispettivamente. Le sintesi in esame sono state effettuate mediante un processo di co-condensazione, utilizzando un silsesquiossano a ponte, l'1,2-bis(trietossisilil)etano (BTSE), in sostituzione delle tradizionali fonti di silice, il 3-N-etilendiamminopropiltrimetossisilano (ETDA) come funzionalizzante ed il cetiltrimetilammoniocloruro (CTMAC) come tensioattivo. Più precisamente, la copolimerizzazione attorno ai raggruppamenti sopramolecolari delle molecole di tensioattivo, del BTSE con l'ETDA complessato ai cationi metallici d'interesse produce il materiale ibrido desiderato. L'estrazione del tensioattivo nonché dei cationi metallici “imprintanti” fornisce il materiale poroso ibrido “imprintato”, ossia caratterizzato da una elevata affinità nei confronti del catione metallico utilizzato in fase di sintesi. Di fatti, secondo la procedura di sintesi appena descritta agiscono da template sia il tensioattivo, e sia il complesso metallico d'interesse generando, in tal modo, delle cavità dotate di siti di legame specifici, caratterizzati da una conformazione e da un intorno chimico che favoriscono il riconoscimento e la cattura selettiva da parte del materiale così sintetizzato del catione “imprintante”, anche nel caso in cui quest'ultimo sia in soluzione in mezzi di composizione complessa. Il meccanismo di reazione si articola in due stadi successivi. Inizialmente il monomero silsesquiossanico a ponte, BTSE, subisce un'idrolisi catalizzata in ambiente basico che ne comporta la polimerizzazione. Successivamente

avvengono le reazioni di condensazione. Anche le molecole bifunzionali dell'ETDA subiscono reazioni di idrolisi basica e condensazione, e ciò fa sì che entrino a far parte integrante della matrice del materiale finale.

La tabella V.2 riassume i rapporti molari relativi alle miscele di reazione delle sintesi in esame. Mentre lo ione  $\text{Cu}^{+2}$  con il legando etilendiammina forma preferenzialmente complessi di stechiometria catione/legando = 1 : 2, lo ione  $\text{Zn}^{+2}$  con lo stesso legando forma preferenzialmente complessi di stechiometria catione/legando = 1 : 3. Tenendo conto di questo fatto, nelle miscele di sintesi è stato utilizzato per il catione  $\text{Zn}^{+2}$  un rapporto molare inferiore rispetto a quello utilizzato per il  $\text{Cu}^{+2}$ .

Tabella V.2. Rapporti molari relativi alle sintesi d'imprinting.

<i>Campione</i>	<i>H<sub>2</sub>O</i>	<i>NaOH</i>	<i>BTSE</i>	<i>CTMAC</i>	<i>ETDA</i>	<i>Cu(II)</i>	<i>Zn(II)</i>
1737	230	1	1	0.12	-	-	-
1738	230	1	1	0.12	0.15	-	-
1739	230	1	1	0.12	0.15	0.075	-
1740	230	1	1	0.12	0.15	-	0.050

In fase di sintesi dei materiali in esame risulta essere particolarmente importante l'ordine di aggiunta dei vari reagenti nella miscela di reazione. La preparazione del campione 1737 è iniziata sciogliendo in acqua, a temperatura ambiente, l'appropriata quantità di tensioattivo. Successivamente, sempre sotto agitazione, a questa soluzione sono stati aggiunti l'idrossido di sodio ed, infine, il BTSE. A questo punto la miscela di reazione è stata posta sotto agitazione (in una bottiglia di teflon chiusa con tappo a vite) a temperatura ambiente, per un giorno.

Il materiale mesoporoso ibrido non "imprintato" (campione 1738), è stato sintetizzato seguendo la stessa procedura appena descritta, con la

differenza che, in questo caso, successivamente all'aggiunta del monomero silsesquiossánico a ponte (BTSE) alla miscela di reazione è stato altresì aggiunto il funzionalizzante ETDA.

La preparazione dei materiali mesoporosi ibridi "imprintati" è stata effettuata aggiungendo alla soluzione di tensioattivo in acqua, nell'ordine, il sale del metallo "imprintante",  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  nel caso del campione 1739 e  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  nel caso del campione 1740, il funzionalizzante (ETDA), il monomero silsesquiossánico a ponte (BTSE), l'idrossido di sodio. Come per tutti gli altri campioni, la miscela di sintesi così preparata è stata lasciata sotto agitazione a temperatura ambiente per un giorno. I materiali così sintetizzati sono stati filtrati, lavati con acqua ed etanolo ed essiccati in stufa ad  $80^\circ\text{C}$ . La rimozione dei cationi "imprintanti" è stata ottenuta disperdendo il materiale in esame in un eccesso di  $\text{HNO}_3$  1 M e lasciando la miscela così ottenuta sotto agitazione per mezz'ora. L'estrazione del tensioattivo è stata ottenuta utilizzando una soluzione 1 M di HCl in EtOH. Più precisamente, il materiale in esame è stato disperso nella soluzione etanolica acida (500 ml/g) e lasciato sotto agitazione a  $70^\circ\text{C}$  per un giorno. In fine, i materiali sono stati filtrati sotto vuoto, lavati con etanolo ed essiccati in stufa ad  $80^\circ\text{C}$ .

### **5.3 Sintesi di sfere rigide mesoporose a base di silice**

#### **Sfere millimetriche di silice mesoporosa**

Inizialmente è stata preparata una soluzione basica di tensioattivo sciogliendo 0.63g di cetiltrimetilammoniobromuro (CTMAB) in 35.03g di acqua distillata a temperatura ambiente ed aggiungendo, a dissoluzione avvenuta (soluzione acquosa limpida), 3.02g di NaOH 2M. Di seguito, in un pallone di vetro a fondo tondo da 100ml sono stati pesati 4.35g di tetrabutylortosilicato (TBOS) al quale è stata successivamente aggiunta la soluzione basica di tensioattivo precedentemente preparata. La composizione molare della miscela di sintesi così ottenuta è la seguente: TBOS : CTMAB : NaOH : H<sub>2</sub>O = 1 : 0.13 : 0.45 : 143. La miscela di sintesi è stata tenuta sotto agitazione magnetica a circa 200 rpm (ancoretta magnetica lunga 4.5cm), a temperatura ambiente, per 17 ore dopodiché è stata filtrata ed il prodotto è stato più volte lavato con acqua distillata ed essiccato a temperatura ambiente.

Questa procedura di sintesi, benché abbia portato alla formazione di sfere rigide monodisperse di circa 1mm di diametro (campione denominato 1842), si è rivelata non riproducibile.

#### **Sfere di materiale MCM-48**

Sfere di materiale MCM-48 caratterizzate da una distribuzione uniforme delle dimensioni (sfere monodisperse), con diametro delle particelle pari ad 1÷2µm (campione denominato 1855), sono state sintetizzate utilizzando la procedura qui di seguito riportata. In un pallone di vetro a

fondo tondo da 250ml sono stati sciolti 2.4g di cetiltrimetilammoniobromuro (CTMAB) in 50g di acqua distillata ed alla soluzione così formata sono stati aggiunti 50ml di etanolo e 12ml di NH<sub>3</sub> al 32%. La miscela di reazione è stata tenuta sotto agitazione magnetica per 10 minuti a temperatura ambiente, dopodiché alla stessa sono stati aggiunti 3.4g di tetraetossisilano (TEOS). Dopo due ore di agitazione a temperatura ambiente, la miscela di reazione è stata filtrata ed il prodotto è stato lavato con abbondante acqua distillata ed essiccato a temperatura ambiente. L'eliminazione del tensioattivo è stata condotta per via termica calcinando il materiale a 550°C.

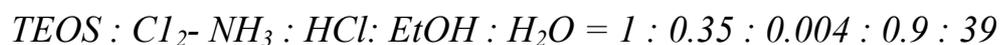
### **Sfere di materiale MCM-41**

Sfere di materiale MCM-41 di circa 1µm (campione denominato 1967), di diametro sono state sintetizzate utilizzando la procedura seguente. Servendosi di un pallone di vetro a fondo tondo da 1L sono stati sciolti, a temperatura ambiente, 5.10g di n-esadecilamina (C<sub>16</sub>-NH<sub>2</sub>) in una miscela formata da 500ml di isopropanolo e 450ml di acqua distillata. A dissoluzione avvenuta, sono stati aggiunti 5.64g di NH<sub>3</sub> al 30% e 29ml di tetraetossisilano (TEOS). La miscela di reazione così ottenuta è stata tenuta sotto agitazione magnetica per circa 12 ore a temperatura ambiente. Il materiale prodotto è stato recuperato mediante centrifugazione ed il tensioattivo è stato eliminato per via termica calcinando a 550°C.

## 5.4 Sintesi di sfere rigide mesoporose a struttura “wormlike”

### Sfere micrometriche di silice mesoporosa

Utilizzando la n-dodecilammina ( $C_{12}\text{-NH}_2$ ) come agente templante in un processo a singolo stadio condotto a temperatura ambiente, sono state sintetizzate sfere di silice mesoporosa di dimensioni variabili dai  $20\mu\text{m}$  ai  $70\mu\text{m}$ . La composizione molare della miscela di sintesi di partenza è la seguente:



Nello specifico, il campione denominato 1943 è stato sintetizzato introducendo, inizialmente, in un pallone di vetro a fondo tondo e due colli, 6.51g di  $C_{12}\text{-NH}_2$ , 20.86g di TEOS e 4.07g di etanolo. La miscela così costituita è stata tenuta in condizioni di agitazione meccanica ( $\sim 200$  rpm), a temperatura ambiente, per 3 minuti circa, dopodiché dal collo laterale del pallone di reazione è stata aggiunta alla miscela di sintesi una soluzione leggermente acida composta da 68.45g di acqua distillata più  $400\mu\text{l}$  di HCl 1M. In seguito all'aggiunta della soluzione acida, la miscela di reazione da trasparente è diventata bianca opalescente e la sua agitazione è stata protratta, nelle stesse condizioni, per 1h circa. In fine, il materiale ottenuto è stato filtrato, lavato con una miscela acqua/etanolo (1:1) ed essiccato a temperatura ambiente.

## Sfere micrometriche ibride inorganico-organico

Utilizzando lo stesso protocollo di sintesi appena descritto per la preparazione delle sfere micrometriche di silice mesoporosa, sono stati ottenuti, in forma sferica, dei materiali ibridi inorganico/organico, alcuni dei quali sono riportati in tabella V.3. La composizione molare della miscela di sintesi di partenza è la seguente:



in cui  $F$  rappresenta il generico funzionalizzante utilizzato nei vari casi.

Nella tabella V.3 sono, altresì, specificati tanto i precursori inorganici (fonte di silice), quanto i precursori organici (funzionalizzanti) utilizzati per le sintesi in esame. Le formule di struttura di questi ultimi sono riportate in tabella V.4 assieme alle corrispondenti abbreviazioni utilizzate per indicarli nel prosieguo.

A causa della più bassa velocità di polimerizzazione dell'1,2-bis(trietossisilil)etano (BTSE) rispetto al tetraetossisilano (TEOS), per i materiali sintetizzati utilizzando il BTSE in qualità di precursore inorganico il tempo di reazione è stato prolungato di 24h rispetto alla durata delle sintesi dei corrispondenti materiali ottenuti a partire dal TEOS.

Come mostrato nella foto (d) riportata in figura V.3, le sintesi nelle quali sono stati utilizzati l'APTES oppure l'EDtriAcNa come precursori organici (vedi tabella V.3), hanno portato alla formazione di un prodotto secondario di reazione non sferico, oltre che alle sfere ibride desiderate. A tal proposito sono necessarie ulteriori indagini per capire se si è in presenza di una doppia fase, oppure se si tratta della coesistenza di due diverse morfologie.

L'estrazione del tensioattivo dalle sfere funzionalizzate in esame è stata ottenuta sonicando per 6h a 50°C una miscela costituita da 1g di ciascun materiale disperso in 300ml di etanolo più 8ml di HCl 5M.

Tabella V.3. Elenco dei materiali sferici ibridi sintetizzati.

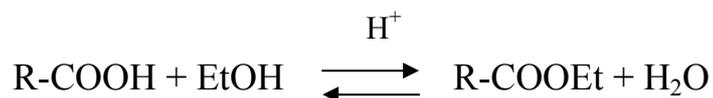
<i>Campione</i>	<i>Precursore inorganico</i>	<i>Precursore Organico (F)</i>	<i>Materiale</i>
1945	(EtO) <sub>4</sub> Si	(MeO) <sub>3</sub> Si(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	TEOS-ETDA (Sfere)
1999	(EtO) <sub>4</sub> Si	(EtO) <sub>3</sub> Si(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	TEOS-NH <sub>2</sub> (Sfere+psr <sup>(b)</sup> )
1947	(EtO) <sub>4</sub> Si	<b>EDtriAcNa<sup>(a)</sup></b>	TEOS-EDtriAcNa (Sfere+ psr <sup>(b)</sup> )
1951	(EtO) <sub>4</sub> Si	(MeO) <sub>3</sub> Si(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SH	TEOS-SH (Sfere)
2024	(EtO) <sub>4</sub> Si	(EtO) <sub>3</sub> Si(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CN	TEOS-CN (Sfere)
1975	(EtO) <sub>3</sub> Si(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Si(EtO) <sub>3</sub>	(MeO) <sub>3</sub> Si(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SH	BTSE-SH (Sfere)
1976	(EtO) <sub>3</sub> Si(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Si(EtO) <sub>3</sub>	(EtO) <sub>3</sub> Si(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CN	BTSE-CN (Sfere)
1985	(EtO) <sub>3</sub> Si(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Si(EtO) <sub>3</sub>	(EtO) <sub>3</sub> Si(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CN	BTSE-COOH (Sfere)
2009	(EtO) <sub>3</sub> Si(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Si(EtO) <sub>3</sub>	(EtO) <sub>3</sub> Si(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	BTSE-NH <sub>2</sub> (Sfere+ psr <sup>(b)</sup> )

<sup>(a)</sup>(MeO)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N(CH<sub>2</sub>COONa)(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>COONa)<sub>2</sub>=etilendiamminosodiotriacetatopropiltrimetossilano (EDtriAcNa).

<sup>(b)</sup>psr=prodotto secondario di reazione.

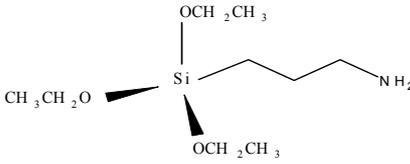
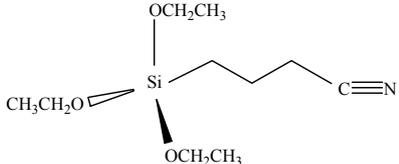
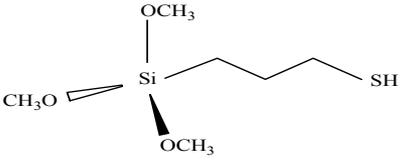
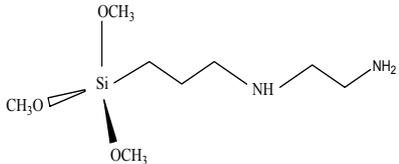
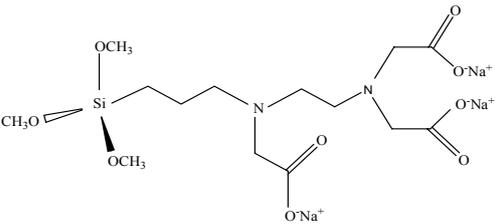
Le sfere porose di materiale BTSE funzionalizzato con il gruppo propilcarbossilico (campione 1985 in tabella V.3) sono state preparate a partire dalle sfere di materiale BTSE funzionalizzato con il gruppo

cianopropile (campione 1976 in tabella V.3), operando l'idrolisi dei nitrili presenti proprio in quest'ultimo materiale. In particolare, circa 3g del campione 1976, previamente estratto in etanolo ed acido cloridrico, sono stati dispersi in 150ml di HCl 1M all'interno di un pallone di vetro da 500ml a fondo tondo. La miscela di sintesi così ottenuta è stata posta a riflusso a 115°C per 4h, dopodichè il prodotto è stato recuperato mediante filtrazione e lavato con acqua. È importante sottolineare la necessità di estrarre il tensioattivo dalle sfere di materiale BTSE funzionalizzato con il gruppo cianopropile prima di procedere all'idrolisi dei nitrili a gruppi carbossilici, per ottenere il campione 1985. Innanzitutto l'estrazione rende accessibili e disponibili all'idrolisi i gruppi nitrile, inoltre dal momento che l'estrazione della dodecilammina avviene in etanolo ed acido cloridrico, bisogna considerare che in tali condizioni il gruppo carbossilico può trasformarsi nell'estere etilico corrispondente secondo l'equilibrio:



Siccome in questo tipo di reazione la differenza in energia tra prodotti e reagenti è piccola, l'equilibrio può essere spostato applicando il principio di Le Chatelier. Questo equivale a dire che mentre in acqua è favorita la formazione dell'acido carbossilico, usando etanolo come solvente si favorisce la formazione dell'estere.

Tabella V.4. Formule di struttura ed acronimi dei funzionalizzanti utilizzati.

 <p>Aminopropiltriētossisilano (<b>APTES</b>)</p>	 <p>Cianopropiltriētossisilano (<b>CPTES</b>)</p>
 <p>Mercaptopropiltrimetossisilano (<b>MPTMS</b>)</p>	 <p>Etildiamminopropiltrimetossisilano (<b>ETDA</b>)</p>
 <p>Etildiamminotriacetato di sodio-propiltrimetossisilano (<b>EDtriAcNa</b>)</p>	

## 5.5 Caratterizzazione morfologica dei materiali sintetizzati

Nelle figure V.1 e V.2 sono riportate le micrografie relative alle osservazioni al microscopio elettronico a scansione JEOLJSM-T 330A, rispettivamente, delle sferette micrometriche di materiale MCM-48 e delle sfere millimetriche di silice sintetizzate nel corso della tesi in esame. Queste figure mostrano chiaramente come entrambi i tipi di materiali siano costituiti da particelle di forma perfettamente sferica con contorni lisci. Inoltre, le sferette di materiale MCM-48 sono monodisperse e di dimensioni pari ad  $1\mu\text{m}$  (figura V.1), mentre le sfere macroscopiche di silice mesoporosa hanno un diametro medio pari a  $\sim 1\text{mm}$  (figura V.2).

Nelle figure V.3 e V.4 sono riportate le foto relative alle osservazioni morfologiche dei materiali sferici (ibridi e non), condotte al microscopio ottico. Le foto in esame sono state scattate mediante l'ausilio di una fotocamera digitale, ed in ciascuna di queste è riportata la scala graduata necessaria alla determinazione delle dimensioni delle particelle sferiche osservate, fotografata nelle stesse condizioni del campione. L'osservazione al microscopio ottico mostra materiali sferici abbastanza polidispersi. Tanto le sferette di TEOS quanto le sferette ibride sintetizzate utilizzando il BTSE come precursore inorganico, hanno dimensioni non uniformi e variabili nell'intervallo  $20\div 70\mu\text{m}$ . Le sfere ibride sintetizzate a partire dal TEOS sono anch'esse polidisperse ma di dimensioni maggiori rispetto alle precedenti e variabili nell'intervallo  $50\div 200\mu\text{m}$ . Le figure V.3 e V.4 mostrano, inoltre, che l'aumento nelle dimensioni di questi ultimi materiali ibridi rispetto alle sfere di silice pura, non funzionalizzata, è indipendente dalla natura del funzionalizzante utilizzato.

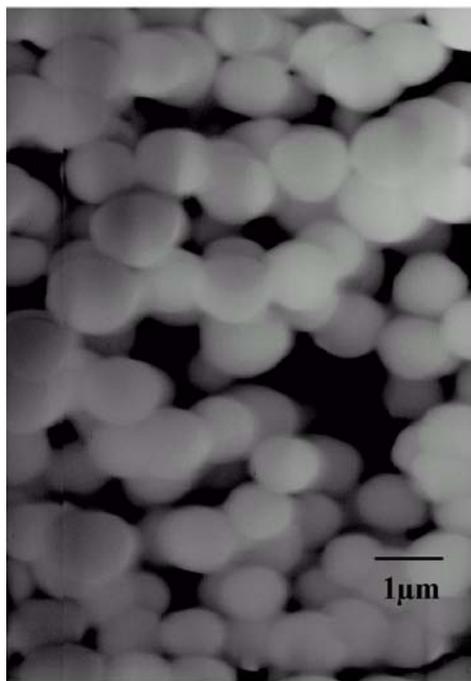


Figura V.1. Foto SEM delle sferette micrometriche di materiale MCM-48.

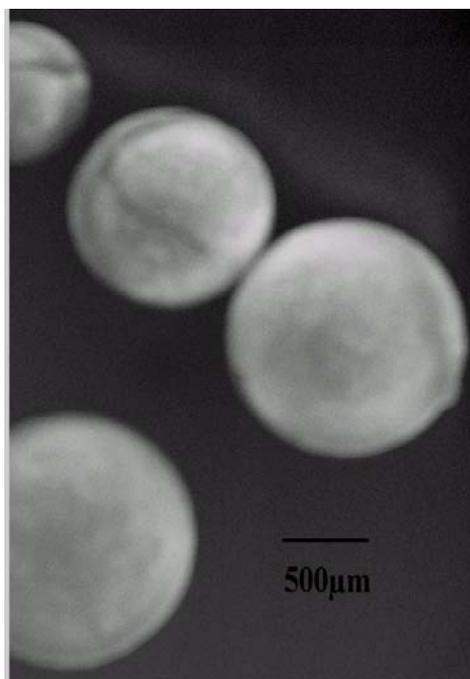


Figura V.2. Foto SEM delle sfere millimetriche di silice.

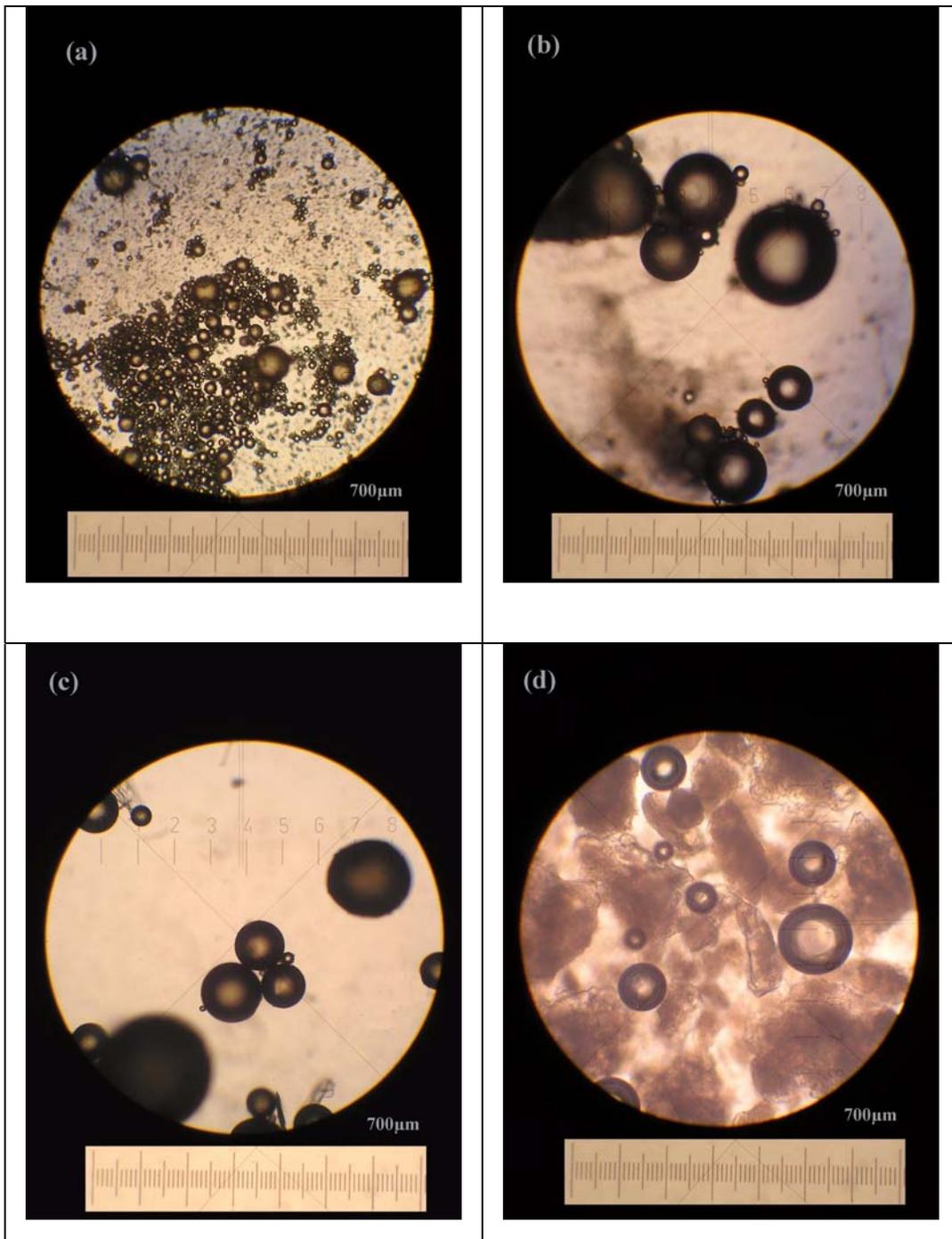


Figura V.3. Foto scattate al microscopio ottico di alcuni dei materiali sintetizzati: (a) sfere di TEOS; (b) sfere ibride TEOS/MPTMS; (c) sfere ibride TEOS/ETDA; (d) sfere ibride TEOS/EDtriAcNa.

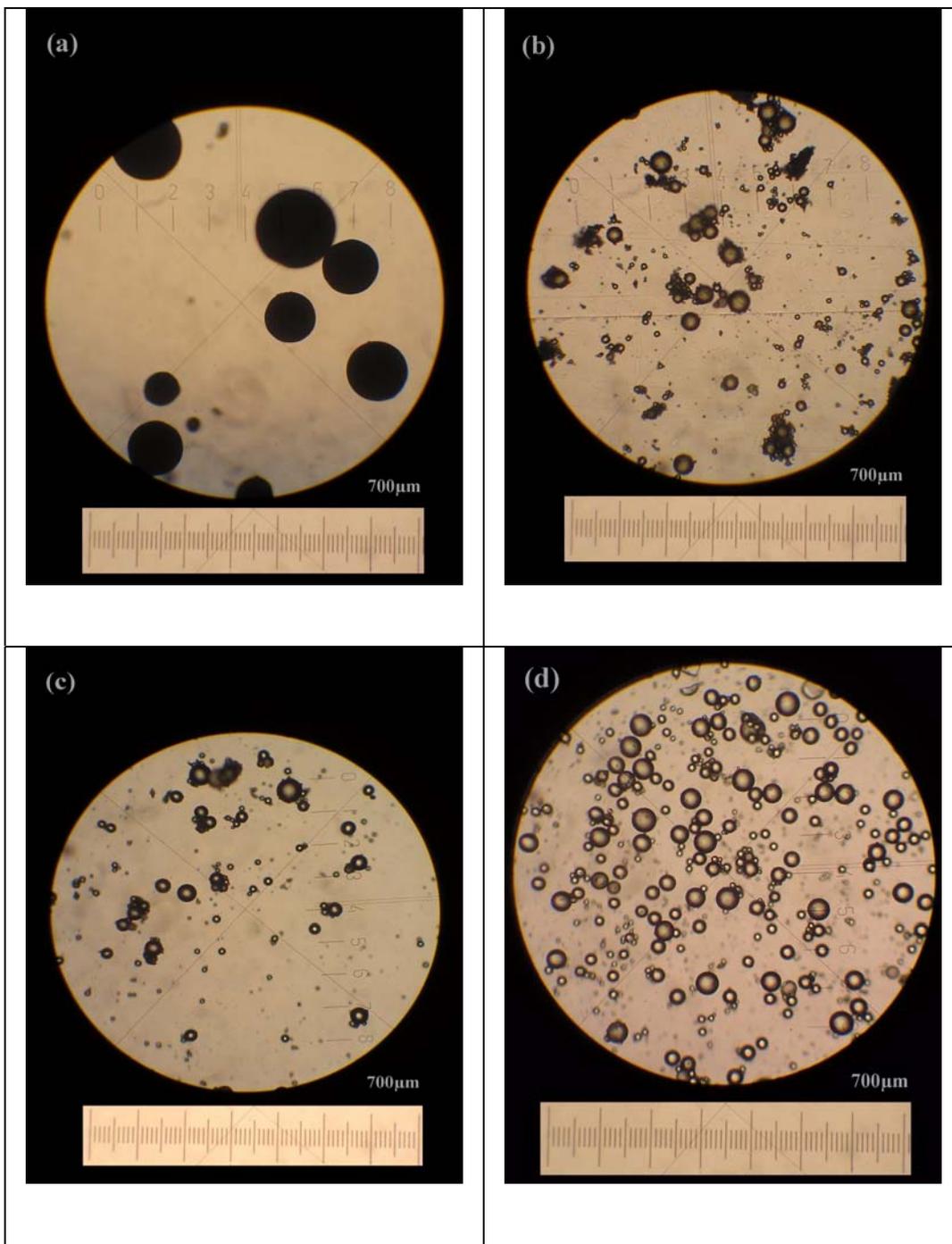


Figura V.4. Foto scattate al microscopio ottico di alcuni dei materiali sintetizzati: (a) sfere ibride TEOS/CPTES; (b) sfere ibride BTSE/CPTES; (c) sfere ibride BTSE/COOH; (d) sfere ibride BTSE/ MPTMS.

## 5.6 Analisi diffrattometrica XRD dei materiali sintetizzati

L'analisi diffrattometrica XRD dei materiali sintetizzati è stata condotta utilizzando un diffrattometro Philips modello 1730/10 fornito di un goniometro verticale PW 1050/70 per la misura dell'angolo di diffrazione.

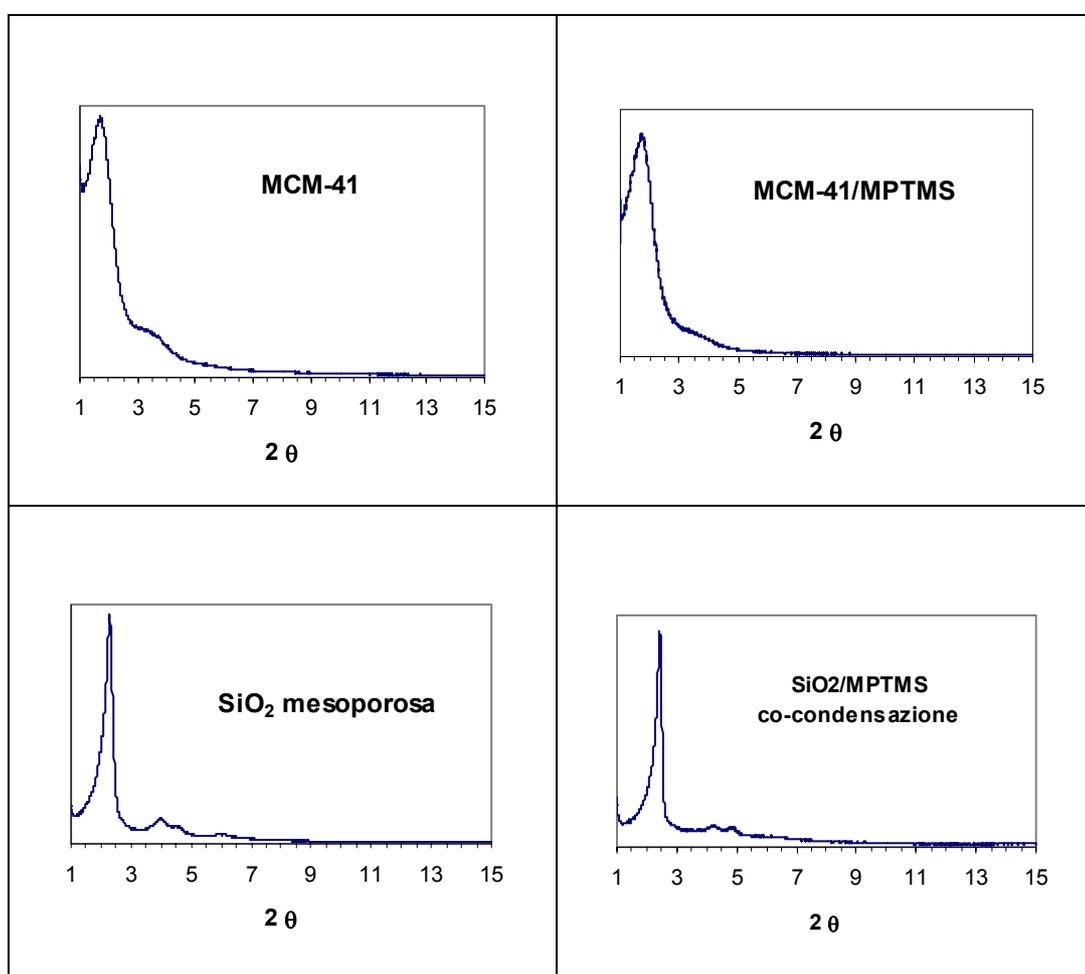


Figura V.5. Confronto tra i diffrattogrammi XRD dei materiali MCM-41(campione 1710) ed MCM-41/MPTMS preparato per post-sintesi (campione 1734), con i diffrattogrammi XRD degli analoghi materiali sintetizzati per co-condensazione (campioni 1779 e 1780, rispettivamente).

Nella figura V.5 sono riportati i diffrattogrammi XRD relativi al materiale MCM-41 (campione 1710), all'ibrido propiltiolico preparato per post-sintesi (campione 1734), ed agli analoghi materiali sintetizzati per co-condensazione (campioni 1779 e 1780, rispettivamente). Per ciò che concerne i primi due diffrattogrammi riportati in figura V.5 è possibile affermare che, benché non siano state osservate riflessioni di ordine superiore al primo (100) “Pinnavaia et al.”<sup>[229,230]</sup> hanno dimostrato che ciò non è sinonimo di assenza di simmetria esagonale, bensì di formazione di cristalliti di dimensioni più piccole, ma non meno ordinati, di materiale MCM-41. I due campioni 1710 e 1734 esibiscono valori simili per il parametro di cella  $d_{100}$  (52.7 Å per il campione 1710 e 50.3 per quello 1734) e questo dato permette di affermare che la funzionalizzazione non ha causato perdita dell'ordine strutturale, ossia i mesopori sono rimasti inalterati successivamente al processo di funzionalizzazione. Gli ultimi due diffrattogrammi riportati in figura V.5 mostrano, ben risolti, anche i picchi relativi alle riflessioni di ordine superiore al primo, caratteristici di una struttura di pori a simmetria esagonale molto ordinata.

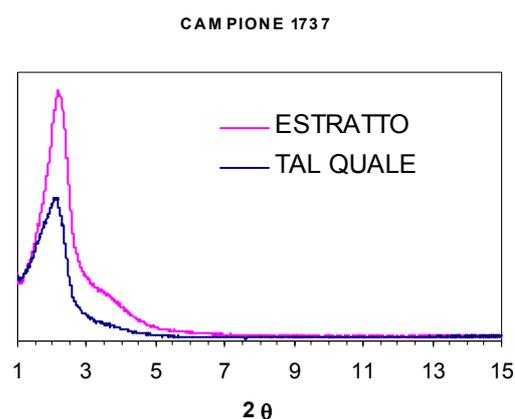


Figura V.6. diffrattogramma XRD del campione 1737, rappresentativo della serie dei materiali mesoporosi sintetizzati mediante la tecnica dell'imprinting molecolare.

In figura V.6 è riportato il diffrattogramma XRD del campione 1737, come rappresentativo della serie dei materiali mesoporosi sintetizzati

mediante la tecnica dell'imprinting molecolare. Analogamente a quanto detto per i campioni 1710 e 1734, benché in quest'ultimo diffrattogramma XRD non compaiano riflessioni di ordine superiore al primo, il materiale corrispondente è comunque dotato di un sistema di pori ordinato, a simmetria esagonale.

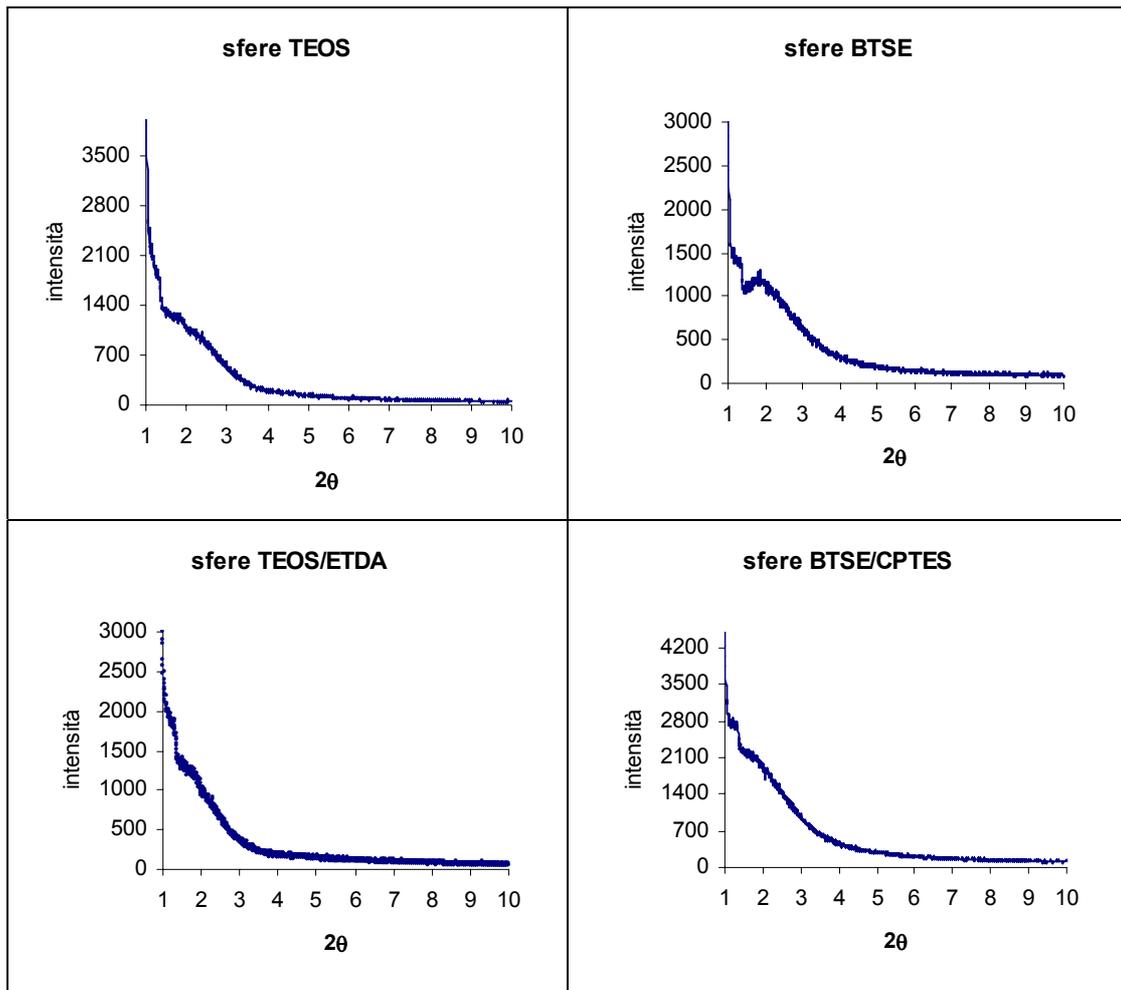


Figura V.7. diffrattogrammi XRD di alcuni campioni rappresentativi dei materiali porosi a base di silice, funzionalizzati e non, sintetizzati in forma di sfere micrometriche.

In figura V.7 sono riportati i diffrattogrammi XRD di alcuni campioni rappresentativi dei materiali porosi a base di silice, funzionalizzati e non, sintetizzati in forma di sfere micrometriche. Tutti i diffrattogrammi XRD riportati in figura V.7 esibiscono lo stesso andamento indipendentemente

sia dalla presenza o meno di funzionalizzante (il profilo è lo stesso tanto per le sfere di silice pura, quanto per le sfere ibride silice/organico), sia dalla natura del precursore inorganico (TEOS o BTSE), così come dalla natura del precursore organico (funzionalizzante), utilizzati nella sintesi. Il profilo comune dei diffrattogrammi in esame consiste in una banda slargata e di bassa intensità. Diffrattogrammi XRD siffatti, sono caratteristici delle mesostrutture denominate wormlike: di scarsa qualità, denotano un basso grado di ordine della struttura porosa cui si riferiscono<sup>[130]</sup>.

### **5.7 Analisi termogravimetrica (TGA) dei materiali sintetizzati**

L'analisi termogravimetrica (TGA) dei campioni sintetizzati è stata condotta utilizzando un analizzatore NETZSCH 409 che permette la registrazione simultanea delle curve termogravimetrica (TG) e calorimetrica differenziale (DSC).

In figura V.8 sono riportate le curve termogravimetriche relative a campioni di sfere di TEOS, in alto nella figura, e di sfere di BTSE, in basso, prima dell'estrazione del tensioattivo, a sinistra nella figura, e dopo l'estrazione dello stesso, a destra. Le prime due curve termogravimetriche in esame, quelle relative alle sfere di TEOS, rispettivamente, prima e dopo l'estrazione del tensioattivo dimostrano che il processo di estrazione è stato efficace dal momento che nel secondo termogramma non compaiono i due picchi, a 234°C e 345°C, presenti nel termogramma relativo al campione non estratto ed attribuibili alla degradazione del tensioattivo dodecilammina. Per quanto riguarda le sfere di BTSE, sono presenti picchi relativi a degradazione di materia organica sia nel termogramma del campione non estratto che in quello

del campione estratto, e ciò è corretto dal momento che il precursore inorganico utilizzato nella sintesi di questo materiale è costituito da due atomi di silicio legati tra loro a ponte mediante un gruppo etilenico. Nel termogramma delle sfere di BTSE non estratte compaiono tre picchi, più precisamente uno a 230°C, uno molto pronunciato a 299°C e l'ultimo a 358°C. Nel termogramma del corrispondente campione estratto compaiono solo due picchi, e precisamente un picco molto pronunciato a 250°C ed un'altro a 310 °C. Queste osservazioni, unitamente a quanto osservato per i termogrammi delle sfere di TEOS (totalmente inorganiche, SiO<sub>2</sub>), ci permettono di affermare che i due picchi a 210°C e a 310°C sono attribuibili alla degradazione del ponte etilenico nelle sfere di BTSE e che, anche in questo caso, il processo di estrazione del tensioattivo è stato efficace (scomparsa del picco a 230°C).

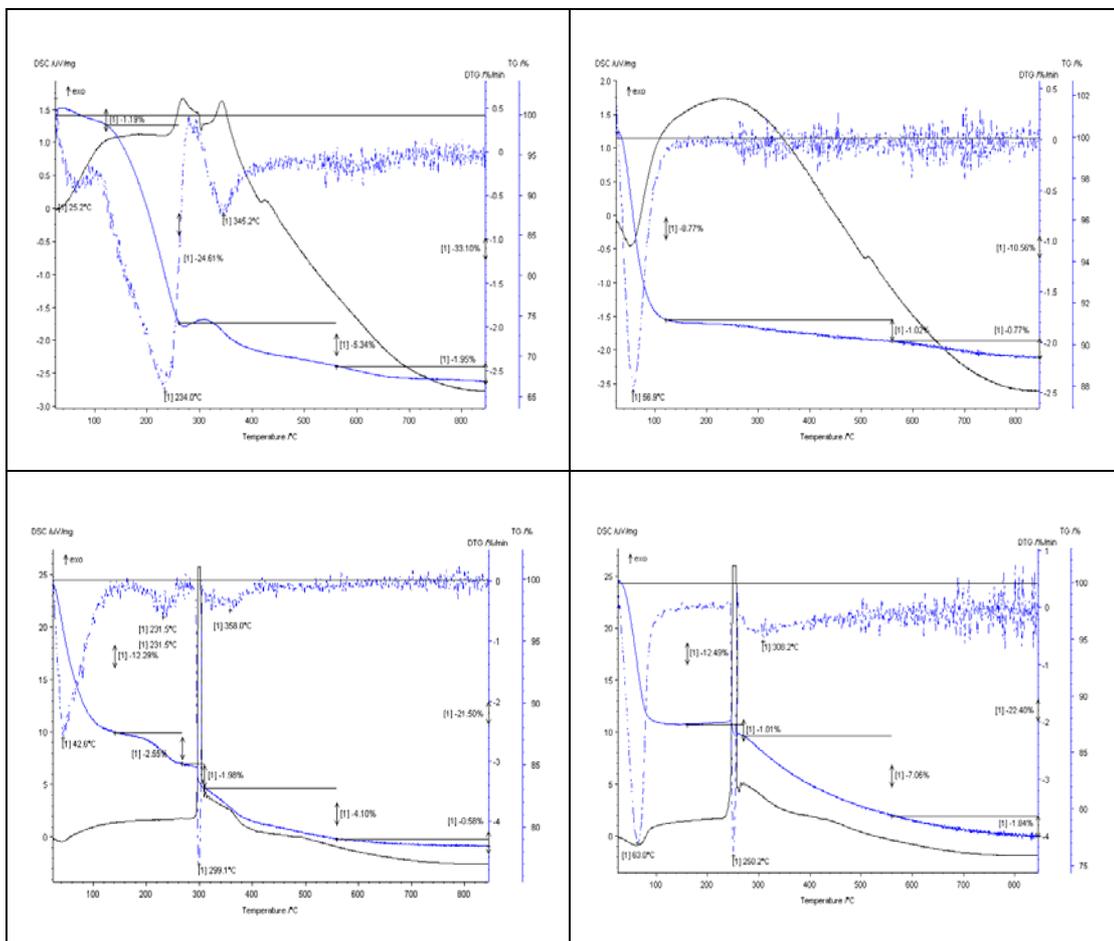


Figura V.8. Curve termogravimetriche relative ai campioni prima dell'estrazione del tensioattivo, a sinistra nella figura, e dopo l'estrazione del tensioattivo, a destra, di sfere di TEOS, in alto nella figura, e di sfere di BTSE, in basso.

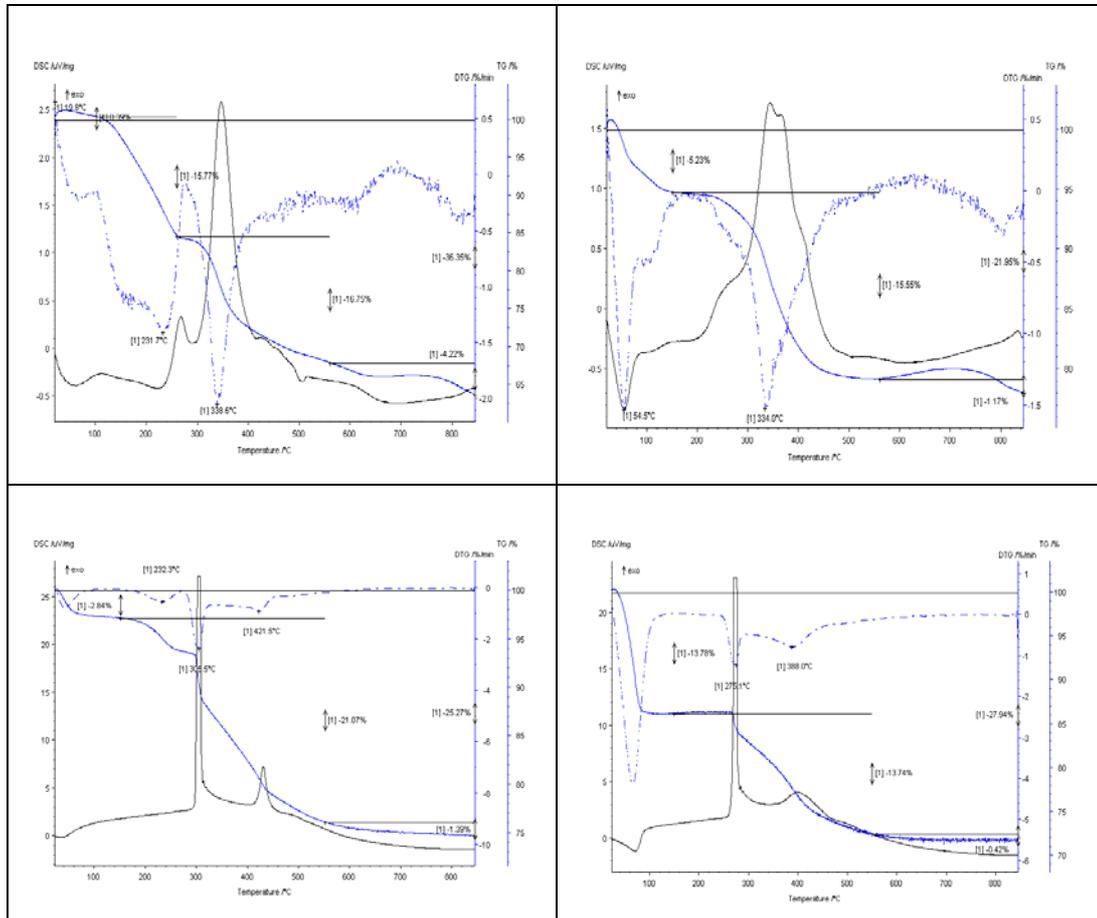


Figura V.9. Curve termogravimetriche relative ai campioni prima dell'estrazione del tensioattivo, a sinistra nella figura, e dopo l'estrazione del tensioattivo, a destra, di sfere ibride TEOS/MPTMS, in alto nella figura, e di sfere ibride BTSE/CPTES, in basso.

In figura V.9 sono riportate le curve termogravimetriche relative a campioni di sfere ibride TEOS/MPTMS, in alto nella figura, e di sfere ibride BTSE/CPTES, in basso, prima dell'estrazione del tensioattivo, a sinistra nella figura, e dopo l'estrazione dello stesso, a destra. Nel caso delle sfere ibride l'analisi termogravimetrica ci consente di effettuare una stima approssimativa dell'efficacia del processo di funzionalizzazione. In particolare, se si considerano le sfere ibride TEOS/MPTMS, in cui alla porzione organica presente nel materiale finale contribuiscono solo

tensioattivo e funzionalizzante, l'analisi dei termogrammi prima e dopo l'estrazione del tensioattivo permette di effettuare una stima quantitativa del grado di funzionalizzazione del materiale. Di fatti, la perdita di peso percentuale che subisce il campione nell'intervallo di temperatura  $100^{\circ}\text{C}\div 550^{\circ}\text{C}$  è attribuibile alla degradazione della materia organica organica in esso presente. Tenendo conto di questo, nel detto intervallo di temperatura deve registrarsi una perdita di peso maggiore per il materiale non estratto rispetto al materiale estratto ed, inoltre, la perdita di peso registrata nell'intervallo di temperatura  $100^{\circ}\text{C}\div 550^{\circ}\text{C}$ , a carico del materiale estratto permette di risalire al valore del grado di funzionalizzazione dello stesso. Questo è vero anche per le sfere ibride sintetizzate utilizzando il BTSE come precursore inorganico, considerando però che, in questi casi, nel termogramma non è possibile distinguere la porzione organica derivante dal funzionalizzante, da quella a carico dei gruppi etilenici forniti dal BTSE, per cui ai fini della stima del grado di funzionalizzazione del materiale va considerato il rapporto molare Si/organico presente nel prodotto di polimerizzazione del BTSE.

### **5.8 Analisi porosimetrica dei materiali sintetizzati (adsorbimento-desorbimento di azoto)**

L'analisi porosimetrica dei materiali sintetizzati è stata condotta utilizzando un Micromeritics ASAP 2010, costituito da un sistema di campionamento, un'unità di controllo analitica, due pompe da vuoto rotative, una installata sulla linea di preparazione del campione, l'altra sull'unità analitica, una pompa turbomolecolare per il trattamento dei micropori e un sistema di raffreddamento. La tabella V.5 riassume i dati di porosità ricavati dagli esperimenti di adsorbimento di azoto effettuati

su ciascuno dei materiali sintetizzati con la metodologia dell'imprinting molecolare, dopo essere stati sottoposti al trattamento post-sintetico di lavaggio ed estrazione sia del tensioattivo templante che del catione metallico imprintante. I valori dell'area superficiale riportati nella detta tabella sono stati ricavati basandosi sulla teoria BET (dal nome dei suoi ideatori Brunauer, Emmett e Teller) <sup>[231]</sup>. Il diametro medio dei pori è stato ricavato dalle curve di desorbimento secondo il modello BJH. Il volume totale dei pori rappresenta un volume di liquido equivalente alla quantità di azoto assorbita in totale, alla pressione relativa  $P/P_0 = 0.9$ .

Tabella V.5. Dati di porosità relativi ai materiali sintetizzati con la tecnica dell'imprinting molecolare.

<i>*Campione</i>	<i>Materiale</i>	<i>S<sub>BET</sub></i> <i>(m<sup>2</sup>/g)</i>	<i>d<sub>BJHdes</sub></i> <i>(Å)</i>	<i>V<sub>pori</sub></i> <i>(cm<sup>3</sup>/g)</i>
1737	Mesoporoso non funzionalizzato	1282	24	0.63
1738	Mesoporoso ibrido di riferimento	905	23	0.44
1739	Mesoporoso ibrido Cu-imprintato	769	28	0.41
1740	Mesoporoso ibrido Zn-imprintato	1034	24	0.52

\* estratto

Tutti i materiali hanno pori di dimensione media intorno a 25 Å, ed esibiscono valori elevati sia per quanto riguarda l'area superficiale, che il volume dei pori.

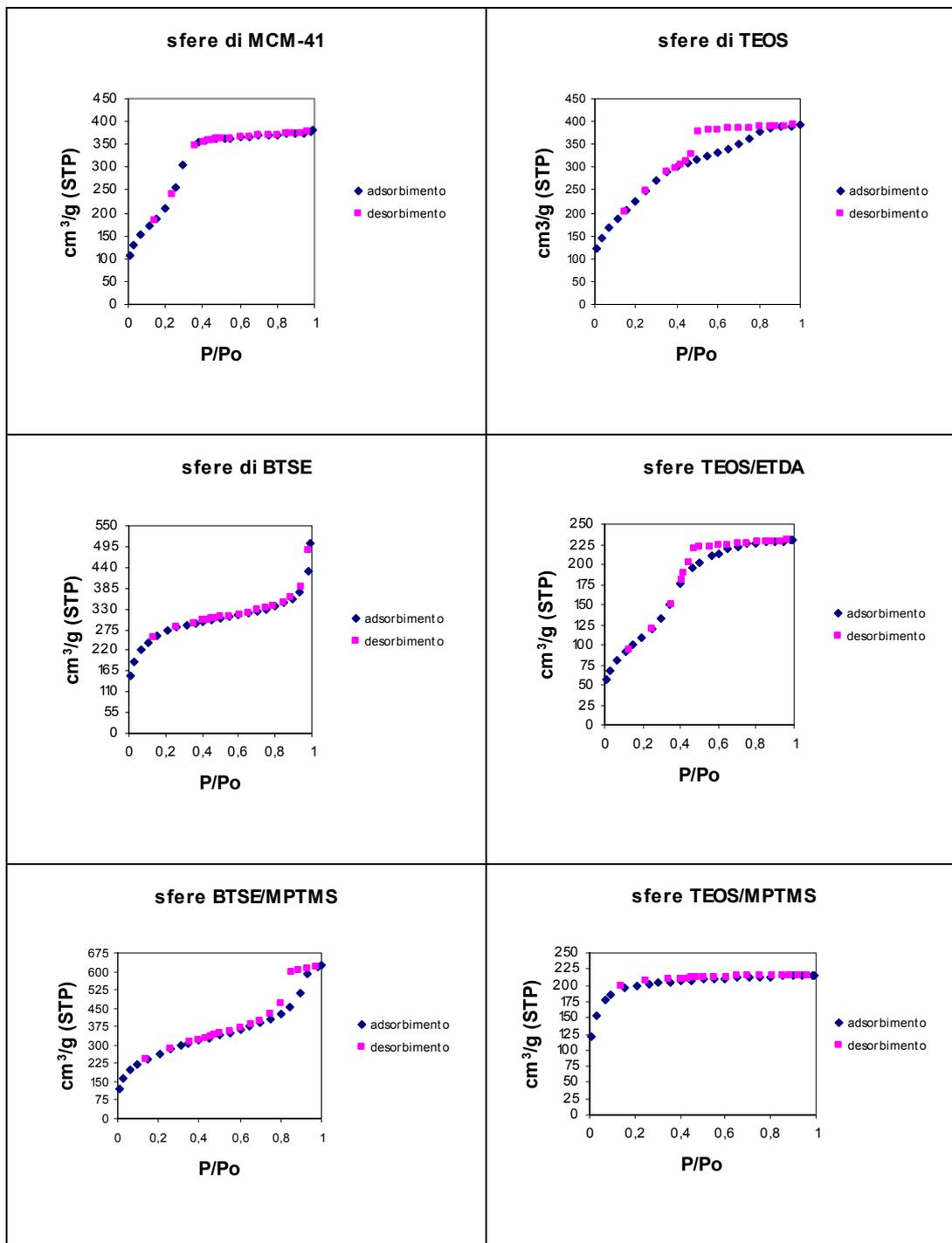


Figura V.10. Isotherme di adsorbimento-desorbimento di azoto relative ad alcuni dei materiali mesoporosi sintetizzati sotto forma di sfere micrometriche.

In figura V.10 sono riportate le isoterme di adsorbimento-desorbimento di azoto relative ad alcuni dei materiali mesoporosi, ibridi e non, sintetizzati sotto forma di sfere micrometriche. L'isoterma di adsorbimento-desorbimento di azoto relativa alle sfere micrometriche di materiale MCM-41 (primo grafico riportato in alto a sinistra in figura V.10), esibisce l'andamento tipico delle isoterme definite di IV tipo in base alla classificazione IUPAC. In essa, ad un incremento lineare del volume di azoto adsorbito a bassi valori di pressione relativa, segue un gradino corrispondente ad un repentino incremento della quantità di azoto adsorbita nell'intervallo  $0.20 < P/P_0 < 0.40$ , determinato dalla condensazione capillare dell'azoto stesso all'interno dei mesopori. L'ultimo tratto della curva in esame è costituito da un plateau nella zona di pressioni relative più elevate, e ciò indica che il riempimento dei mesopori è già completo a  $P/P_0 = 0.40$ . A conferma di ciò, l'isoterma in esame è di IV tipo reversibile, ossia non presenta isteresi: dal momento che il riempimento dei mesopori, in questo caso, avviene a pressioni relative inferiori a 0.43 (valore corrispondente alla rottura del menisco per l'azoto<sup>[193]</sup>), la curva di desorbimento coincide con quella di adsorbimento dell'azoto. In ultima analisi, l'assenza d'isteresi è indicativa dell'assenza di mesopori di dimensioni più elevate.

Le sfere di TEOS e quelle ibride TEOS/ETDA esibiscono isoterme di IV tipo con un ciclo d'isteresi significativo della presenza di mesopori di dimensioni maggiori rispetto a quelli presenti nelle sfere di MCM-41 (vedi tabella V.6 di seguito riportata).

Sia le sfere di BTSE, sia i due materiali ibridi, funzionalizzati con il gruppo propiltiolico, sfere BTSE/MPTMS e sfere TEOS/MPTMS, esibiscono isoterme di tipo I secondo la classificazione IUPAC. Questo però non significa che sono materiali microporosi, bensì si tratta di materiali mesoporosi caratterizzati da pori di dimensioni piccole, e ciò si

evinces dal fatto che nella regione di pressioni relative basse le curve in esame presentano, comunque, un ginocchio, ossia l'incremento della quantità di azoto adsorbita in funzione della pressione relativa, non è così repentino come avviene nel caso dei solidi microporosi.

Tabella V.6. Dati di porosità relativi ad alcuni dei materiali mesoporosi, ibridi e non, sintetizzati sotto forma di sfere micrometriche.

<i>* Campione</i>	<i>Materiale</i>	<i>S<sub>BET</sub></i> <i>(m<sup>2</sup>/g)</i>	<i>d<sub>BHdes</sub></i> <i>(Å)</i>	<i>V<sub>pori</sub></i> <i>(cm<sup>3</sup>/g)</i>
1967	Sfere MCM-41	895	24	0.58
1943	Sfere TEOS	852	30	0.60
1965	Sfere BTSE	910	20 350	0.58
1975	Sfere BTSE/-SH	947	21 105	0.97
1951	Sfere TEOS/-SH	642	20	0.33
1945	Sfere TEOS/ETDA	411	24 35	0.36

\* estratto

L'isteresi presente nella curva di adsorbimento-desorbimento di azoto relativa alle sfere ibride BTSE/MPTMS, fa supporre l'esistenza in detto

materiale di due famiglie di mesopori caratterizzate dall'aver una distribuzione delle dimensioni centrata su valori medi differenti (vedi tabella V.6). L'incremento che si registra ad elevati valori di pressione relativa nell'isoterma di adsorbimento-desorbimento relativa alle sfere di BTSE, è attribuibile alla porosità interparticellare, ossia alla porosità corrispondente agli interstizi esistenti tra le sferette impaccate.

La tabella V.6, sopra riportata, riassume i dati di porosità dei materiali mesoporosi sintetizzati sotto forma di sfere micrometriche, ricavati dagli esperimenti di adsorbimento-desorbimento di azoto le cui isoterme sono illustrate in figura V.10. I valori dell'area superficiale riportati in quest'ultima tabella sono stati ricavati utilizzando la teoria BET<sup>[231]</sup>, il diametro medio dei pori è stato ricavato dalle curve di desorbimento secondo il modello BJH, mentre come volume totale dei pori si considera un volume di liquido equivalente alla quantità di azoto assorbita in totale, alla pressione relativa  $P/P_0 = 0.9$ .

## CAPITOLO VI

### INDAGINE SULLE PROPRIETA' DI CATTURA DEI MATERIALI SINTETIZZATI NEI CONFRONTI DI CATIONI METALLICI

Nel corso della tesi in esame, l'indagine sulle proprietà di cattura dei materiali sintetizzati nei confronti di cationi metallici è stata condotta focalizzando l'attenzione sull'importanza del recupero di cationi di metalli pesanti o di metalli preziosi, anche in tracce, da rifiuti di natura elettrica ed elettronica. Il cosiddetto Electronic-waste comprende una vasta e crescente gamma di dispositivi elettrici ed elettronici che vanno dalle grandi apparecchiature domestiche (frigoriferi, televisori, condizionatori, impianti stereo, ecc.), fino a telefoni cellulari e personal computer. Il problema dell'E-waste ha raggiunto proporzioni critiche sia perché col progredire della tecnologia i rifiuti elettronici sono prodotti ad un ritmo vertiginoso, e sia perché detti rifiuti, se non gestiti correttamente e senza un adeguato trattamento preliminare, sono molto pericolosi dal momento che inquinano l'aria, l'acqua ed il suolo, con conseguente grave danno per l'ecosistema. Ogni anno in Italia sono prodotte sei milioni di tonnellate di rifiuti elettrici ed elettronici, costituenti il 4% di quelli dell'Unione Europea, con un tasso di crescita stimato a circa tre volte più di quello dei restanti rifiuti urbani. Il problema è tanto grave che la Comunità Europea ha preparato negli ultimi sei anni due direttive a riguardo, che dovranno essere recepite dai Paesi membri, al più tardi nel 2007. La direttiva 2002/96/CE e successive modifiche (2003/108/CE), prevede l'adozione a livello nazionale di un sistema di raccolta differenziata, trattamento e recupero dei cosiddetti RAEE ossia dei

Rifiuti da Apparecchiature Elettriche ed Elettroniche. Tale direttiva RAEE introduce il principio del “vuoto a rendere” per la “spazzatura elettronica”, ossia del ritiro delle vecchie apparecchiature elettriche ed elettroniche al momento dell’acquisto delle nuove. Ai produttori delle apparecchiature elettriche ed elettroniche impone l’obbligo di finanziare sistemi di trasporto, trattamento, recupero e smaltimento finale dei relativi rifiuti, pena l’attribuzione di pesanti sanzioni.

La direttiva comunitaria 2002/95/CE, denominata direttiva RoHS, prevede la riduzione o, addirittura, il divieto dell’utilizzo di alcune sostanze pericolose (piombo, mercurio, cadmio, cromo esavalente ed alcuni ritardanti di fiamma) nelle apparecchiature elettriche ed elettroniche di nuova produzione immesse sul mercato.

La tabella VI.1 qui di seguito riportata (tratta da “Handy and Harman Electronic Materials Corp.”, [www.handyharman.com](http://www.handyharman.com)) elenca la composizione di un tipico personal computer. Essa riporta il contenuto, nonché la localizzazione all’interno del computer, dei vari metalli inquinanti e dei metalli preziosi, con l’informazione aggiuntiva dell’efficienza di riciclaggio, con le tecniche attualmente disponibili, per ciascun elemento.

Tabella VI.1. Composizione di un Personal computer da Tavolo

Nome	Contenuto (% del peso totale)	Efficienza di Riciclaggio (riciclabilità attuale)	Peso (libbre)	Uso/ Posizione all'interno della macchina
Plastiche	22.9907	20%	13.8	
Piombo	6.2988	5%	3.8	Giunture in metallo, scudo antiradiazioni, Tubi catodici, PWB
Alluminio	14.1723	80%	8.5	Strutturale, conduzione/sedi, Tubi catodici, connettori, PWB
Germanio	0.0016	0%	< 0.1	Semiconduttori/PWB
Gallio	0.0013	0%	< 0.1	Semiconduttori/PWB
Ferro	20.4712	80%	12.3	Strutturale, sedi magnetiche (acciaio), tubi catodici, PWB
Stagno	1.0078	70%	0.6	Giunture in metallo/ PWB, Tubi catodici
Rame	6.9287	90%	4.2	Conduzione / PWB, Tubi catodici, connettori
Bario	0.0315	0%	< 0.1	Tube sottovuoto, Tubi catodici
Nickel	0.8503	80%	0.51	Strutturale, sedi magnetiche (acciaio), PWB, Tubi catodici
Zinco	2.2046	60%	1.32	Batterie, emettitore di fosforo, PWB, Tubi catodici
Tantalio	0.0157	0%	< 0.1	Condensatori, PWB, prese
Indio	0.0016	60%	< 0.1	Transistors, raddrizzatori di corrente, PWB
Vanadio	0.0002	0%	< 0.1	Emettitore fosforo rosso, Tubi catodici
Terbio	< 0	0%	< 0	Attivatore fosforo verde, dopante PWB, Tubi catodici
Berillio	0.0157	0%	< 0.1	Conduzione termica/PWB, connettori
Oro	0.0016	99%	< 0.1	Connettività, conduzione/PWB, connettori
Europio	0.0002	0%	< 0.1	Attivatore fosforo/PWB
Titanio	0.0157	0%	< 0.1	Pigmento, agente legante/ sedi (alluminio)
Rutenio	0.0016	80%	< 0.1	Circuito resistivo/PWB
Cobalto	0.0157	85%	< 0.1	Strutturale, sedi magnetiche (acciaio), PWB, Tubi catodici
Palladio	0.0003	95%	< 0.1	Connettività, conduzione/PWB, connettori
Manganese	0.0315	0%	< 0.1	Strutturale, sedi magnetiche (acciaio), PWB, Tubi catodici
Argento	0.0189	98%	< 0.1	Conduzione, PWB, connettori
Antimonio	0.0094	0%	< 0.1	Diodi/sedi, PWB, Tubi catodici
Bismuto	0.0063	0%	< 0.1	Agente umidificante in pellicole spesse/PWB
Cromo	0.0063	0%	< 0.1	Decorativo, indurente sedi (acciaio)
Cadmio	0.0094	0%	< 0.1	Batteria, emettitore fosforo blu-verde/ PWB, Tubi catodici
Selenio	0.0016	70%	0.00096	Rettificatori/PWB
Niobio	0.0002	0%	< 0.1	Lega saldante/sedi
Ittrio	0.0002	0%	< 0.1	Emettitore fosforo rosso / Tubi catodici
Rodio	< 0	50%	< 0	Conduttore pellicole spesse / PWB
Platino	< 0	95%	< 0.1	Conduttore pellicole spesse / PWB
Mercurio	0.0022	0%	< 0.1	Batterie, interruttori/sedi, PWB
Arsenico	0.0013	0%	< 0.1	Agenti inibitori in transistor/PWB
Silice	24.8803	0%	15	Vetro, PWB, Tubi catodici

## **Descrizione del “batch sorption test”**

Da un punto di vista operativo l'indagine sulle proprietà di cattura dei materiali sintetizzati nei confronti di cationi metallici è stata condotta effettuando esperimenti denominati “batch sorption test”.

In un esperimento tipo di cattura di cationi metallici, un'aliquota del materiale da testare pari a 100mg è stata aggiunta a 10ml della soluzione d'interesse, contenente i cationi metallici da catturare, e la miscela così costituita è stata tenuta sotto agitazione a temperatura ambiente per 24h. Di seguito, la miscela in esame è stata filtrata ed opportunamente acidificata prima di essere analizzata all'ICP per determinarne la concentrazione residua dei cationi metallici.

Dal momento che ogni “batch sorption test” prevede l'analisi di tracce di cationi metallici, massima cura è stata posta nella preparazione della vetreria utilizzata nel corso degli esperimenti. Ad esempio, dovendo ricorrere all'ICP-MS come mezzo analitico per la determinazione delle concentrazioni dei cationi metallici nei diversi filtrati, negli esperimenti sono stati utilizzati solventi di grado di purezza superpuro della Carlo Erba Reagenti ed, inoltre, in fase di pulizia del corredo di laboratorio è stato necessario utilizzare dell'acido nitrico concentrato al fine di ossidare qualsiasi traccia di materiale organico indesiderato. Inoltre, dal momento che il possibile adsorbimento da parte del vetro delle specie cationiche d'interesse può costituire una fonte di errore negli intervalli di concentrazione bassi (dell'ordine delle parti per bilione, ppb) in gioco nel caso specifico, i vari esperimenti di “batch sorption test” sono stati condotti utilizzando le provette per centrifuga in polipropilene della FALCON®. Tutte le soluzioni destinate all'analisi ICP-MS sono state ottenute filtrando sotto vuoto le corrispondenti miscele, utilizzando imbuti büchner con setto poroso ricoperto da filtri di carta WHATMAN®

40 Ashless, e beute codate di vetro da 100ml perfettamente asciutte oltre che pulite. Di seguito, i filtrati sono stati ogni volta opportunamente acidificati (3% HNO<sub>3</sub>) e diluiti nelle provette FALCON<sup>®</sup>.

### **Preparazione delle soluzioni madre**

L'indagine sulle proprietà di cattura dei materiali sintetizzati nei confronti di cationi metallici è stata condotta, durante il lavoro di tesi allo studio, utilizzando come soluzioni madre da purificare, sia soluzioni acquose, a catione singolo e multielementi, preparate in laboratorio a concentrazione iniziale nota, e sia soluzioni prodotte dal leaching di alcuni campioni di RAEE (Rifiuti da Apparecchiature Elettriche ed Elettroniche) gentilmente forniti dalla società NEC new ecology di Fossò in provincia di Venezia. Più precisamente, i campioni RAEE trattati in questo caso specifico consistono in materiali di scarto derivanti dalla demolizione di monitor e di schede a circuito stampato di televisori, frigoriferi ed elettrodomestici vari. Per comodità di descrizione i campioni RAEE in esame sono stati raggruppati nelle quattro differenti classi di materiali qui di seguito specificate:

- *METALLI*

Materiale metallico sotto forma di scagliette ottenuto sottoponendo le schede a circuito stampato di apparecchiature elettriche ed elettroniche alle seguenti fasi successive di trasformazione:

- (i) macinazione grossolana delle schede a circuito stampato d'interesse, con produzione di una pezzatura di pochi centimetri quadrati (operazione effettuata presso l'impianto NEC new ecology).
- (ii) riduzione della pezzatura con un mulino a martelli.

(iii) separazione dei metalli dalle plastiche mediante un separatore elettrostatico.

- *PLASTICA*

Materiale plastico derivante dal trattamento di cui sopra sulle schede a circuito stampato. Si tratta di plastica sporca di metalli che, pertanto, deve essere sottoposta ad un trattamento di purificazione prima di poter essere inviata al riciclo specifico.

- *POLVERI CAMINO*

Polveri aspirate dai camini dell'impianto durante la lavorazione dei RAEE.

- *FOSFORI*

Fosfori dei tubi catodici prodotti in fase di demolizione di tv o monitor.

Ciascuno dei quattro materiali appena descritti è stato sottoposto ai seguenti due trattamenti:

**(a) attacco con acqua regia ( $HCl:HNO_3=3:1$ ):**

effettuato con l'intento di portare in soluzione il maggior numero possibile di elementi, al fine di conoscere la composizione complessiva in ioni metallici dei quattro materiali d'interesse.

**(b) leaching con  $HNO_3$  6M:** effettuato al fine di testare l'efficacia dell'azione liscivante sui materiali d'interesse da parte dell' $HNO_3$  in qualità di solvente utilizzabile in un impianto industriale.

Entrambi i trattamenti appena descritti sono stati condotti introducendo in una beuta di vetro da 1L 3g di ciascun materiale ed aggiungendo goccia a goccia (per evitare lo sviluppo incontrollato di calore e sostanze volatili) 120ml di acqua regia, nel caso del trattamento (a), oppure 120ml di  $HNO_3$  6M nel caso del trattamento (b). Le miscele così costituite sono state lasciate a temperatura ambiente per un giorno, dopodiché sono state filtrate sotto vuoto utilizzando imbuti büchner con setto poroso ricoperto

da filtri di carta WHATMAN<sup>®</sup> 40 Ashless, e beute codate di vetro. I filtrati così ottenuti costituiscono le otto soluzioni madre RAEE riportate nelle figure VI.1 e VI.2 seguenti.

Figura VI.1. Soluzioni madre dei RAEE in acqua regia: (a) METALLI, (b) POLVERI CAMINO, (c) PLASTICA, (d) FOSFORI.

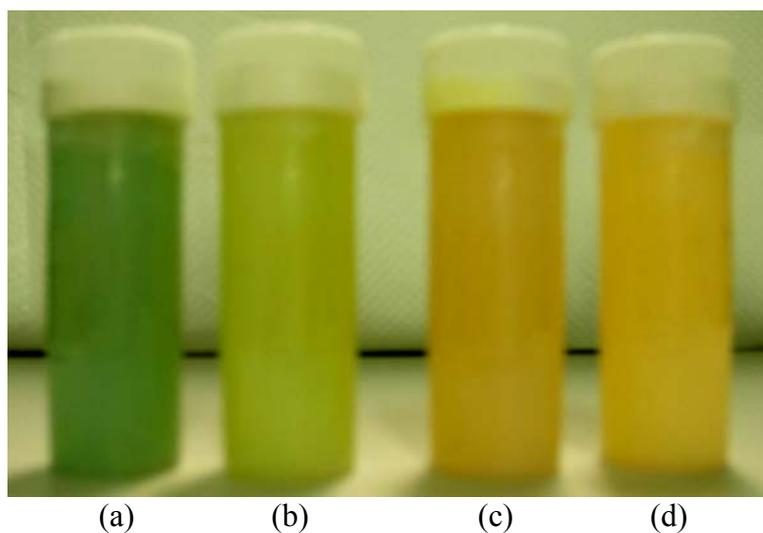
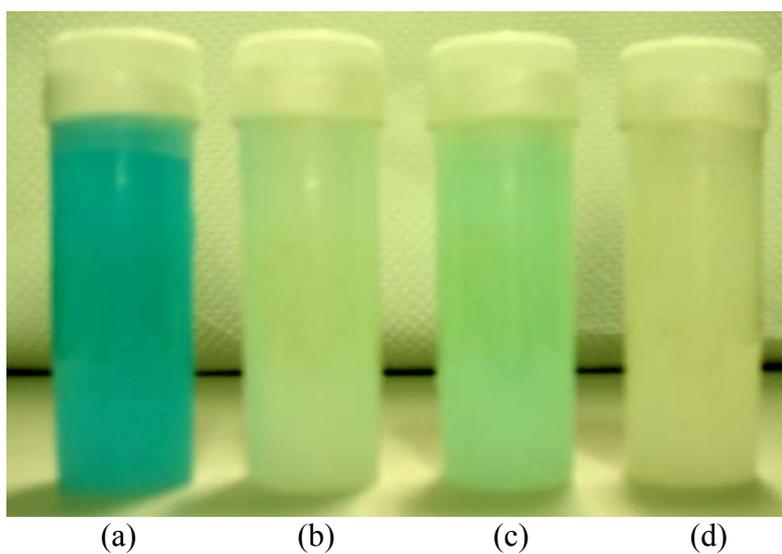


Figura VI.2. Soluzioni madre dei RAEE in HNO<sub>3</sub> 6M: (a) METALLI, (b) PLASTICA, (c) POLVERI CAMINO, (d) FOSFORI.



Ciascuna delle soluzioni madre RAEE appena descritte è stata sottoposta ad analisi ICP-MS per determinarne la composizione qualitativa e quantitativa. A tal fine, per ciascuna delle soluzioni madre in esame è stata effettuata una diluizione prelevando 500µl di campione e portando a volume a 50ml, con acqua, dopo aver aggiunto la quantità di HNO<sub>3</sub> (68%) necessaria ad ottenere un'acidità della soluzione diluita risultante pari a 4% (w/w). Lo stesso trattamento è stato riservato sia all'acqua regia (ripreparata di fresco in quanto instabile), sia all'HNO<sub>3</sub> 6M utilizzati per l'attacco acido sui campioni RAEE, al fine di ottenere i bianchi per le misure all'ICP. I risultati relativi alla composizione delle soluzioni madre RAEE sono riassunti nelle tabelle VI.2 e VI.3 seguenti.

Oltre a quelle appena descritte, sono state preparate anche altre soluzioni madre acquose sia monocomponenti, ossia a singolo metallo, e sia bicomponenti. Più precisamente, utilizzando i sali solubili Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, AgNO<sub>3</sub>, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O e Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> sono state preparate cinque soluzioni acquose, una per ciascuno dei cationi metallici d'interesse, a concentrazione nota e pari a 25ppm (parti per milione). Inoltre, utilizzando i sali Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O e Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, è stata preparata una soluzione acquosa bimetallica a concentrazione nota pari a 25ppm rispetto a ciascun catione, e tamponata a pH=5 mediante un tampone acetico.

Ai fini della costruzione delle rette di taratura necessarie per la determinazione ICP-MS della concentrazione dei cationi metallici prima e dopo gli esperimenti di "batch sorption test", per ciascuna di queste ultime soluzioni madre acquose sono state preparate cinque diluizioni, precisamente a 30ppb, 10ppb, 2ppb, 0.5ppb e 0.1ppb.

Tabella VI.2. Composizione delle soluzioni madre RAEE in ACQUA REGIA. Le concentrazioni di ciascun elemento sono espresse in ppm.

<i>C(ppm) ACQUA REGIA</i>				
Elemento	Metalli	Plastica	Polveri Camino	Fosfori
Li	0	0.100	0	0.100
Be	0	0	0	0
B	0	0	0.100	0.50
Sc	0	0	0	0
Ti	3.9	0	5.1	1.20
V	0	0	0.20	0
Cr	29	0.100	1.6	4.3
Mn	7.0	0.20	5.2	0.60
Co	0.80	0	0.20	0.30
Fe	106	16	140	33
Ni	20	0.100	14.4	13.6
Cu	5610	1150	1897	58
Zn	675	10.6	1171	16353
As	0.100	0.20	0.100	0.30
Sr	0.70	0.80	0.50	0.50
Y	0.100	0	0	-
Mo	0.50	0	0.20	0
Cd	0	0	0	395.3
Sb	1.20	104	0.70	0.100
La	0	0	0.100	0.20
Ce	0	0	0.100	0
Nd	0.20	0	0.20	0
Sm	0	0	0	7.5
Eu	0	0	0	581
Gd	0	0	0	1.7
Tb	0.100	0.100	0.1	0.30
Tl	464	47	129	38
Pb	497	65	136	53
Mg	6.6	83	14.8	9.5
Ca	0	2052	38	7.4
Se	0.100	0.100	0.100	0.30
Ag	189	14.0	100	28
Pd	1.00	0.100	0.100	348
Au	0.100	0	0	0

Tabella VI.3. Composizione delle soluzioni madre RAEE in HNO<sub>3</sub> 6M. Le concentrazioni di ciascun elemento sono espresse in ppm.

<i>C(ppm) HNO<sub>3</sub> 6M</i>				
Elemento	Metalli	Plastica	Polveri Camino	Fosfori
Li	0	0.100	0	0
Be	0	0	0	0
B	0	0	0.100	0.40
Sc	0	0	0	0
Ti	5.2	0	2.6	0.60
V	0.100	0	0.40	0
Cr	1.40	0	0.50	3.5
Mn	11.6	0.100	3.1	0.40
Co	2.0	0	0.20	0.20
Fe	58	7.9	106	15
Ni	27	0.100	11.4	12.0
Cu	-	672	1940	3.1
Zn	2679	6.7	1196	15306
As	0.20	0.100	0.100	0.50
Sr	1.30	0.60	0.30	4.4
Y	0	0	0	1937
Mo	0	0	0.30	0
Cd	0	0	0	387
Sb	0.100	7.4	1.40	0.20
La	0.100	0	0	0.100
Ce	0	0	0	0
Nd	0.30	0	0.20	0
Sm	0	0	0	2.1
Eu	0	0	0	168
Gd	0	0	0	0.50
Tb	0.100	0.100	0.100	0.100
Tl	1913	60	131	19
Pb	2016	58	138	21
Mg	3.8	40	11.1	8.4
Ca	5.2	1374	41	10.3
Se	0.40	0	0	0
Ag	3.1	1.50	5.8	5.9
Pd	0.80	0.050	0.100	128
Au	0	0	0	0

## “Batch sorption test” effettuati sui materiali mesoporosi non sferici

Per quel che riguarda i materiali mesoporosi non sferici, attraverso esperimenti di “batch sorption test” effettuati sui materiali ibridi funzionalizzati con il propiltiolo utilizzando le due differenti metodologie di sintesi della sililazione e della co-condensazione (campioni 1734 e 1780 riportati in tabella V.1), sono state indagate le capacità di cattura di questi ultimi nei confronti dei cationi metallici  $Hg^{+2}$ ,  $Ag^{+1}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$  e  $Pb^{+2}$ , contenuti nelle soluzioni madre acquose monocomponenti. I risultati ottenuti durante questo ciclo di esperimenti sono riassunti nella tabella VI.4 qui di seguito riportata.

Tabella VI.4. Risultati dei “batch sorption test” su singoli cationi metallici.

<i>Campione</i>	<i>Funzionalità</i>	<i>Metodologia di Sintesi</i>	<i>*C<sub>f</sub> (ppb)</i>				
			<i>Ag(I)</i>	<i>Hg(II)</i>	<i>Ni(II)</i>	<i>Cu(II)</i>	<i>Pb(II)</i>
1779	nessuna	TEOS* T = ambiente	24650	24900	24000	24880	24770
1710	nessuna	Sodio Silicato T = 100 °C	23910	-	-	-	-
1734	p-SH	Post-sintesi	93	0	18840	32	10060
1780	p-SH	Co-condens.	15.3	0.49	51	3.3	1.12

\*TEOS = tetraetossisilano; C<sub>i</sub>=25 ppm

Commentando i risultati mostrati nella tabella sopra riportata possono trarsi le seguenti conclusioni:

1. Come prevedibile, (tant'è che nel caso specifico i "batch sorption test" sono stati condotti ad esclusivo scopo di riferimento) il materiale MCM-41 tal quale, senza alcuna funzionalizzazione, indipendentemente dalla metodologia di sintesi utilizzata per produrlo, non cattura nessuno dei cationi metallici d'interesse. Di fatti, come si può vedere dai risultati in tabella, la concentrazione finale di questi ultimi (concentrazione dei vari cationi nel filtrato ottenuto dai "batch sorption test") è uguale a quella iniziale, ossia alla concentrazione della soluzione madre corrispondente, prima di essere sottoposta al trattamento con il materiale in esame.
2. A parità di gruppo chimico introdotto come funzionalizzante della superficie delle cavità del materiale mesoporoso, sono stati ottenuti risultati diversi per la cattura di uno stesso catione metallico durante il "batch sorption test", in funzione della metodologia di sintesi utilizzata per preparare l'ibrido mesoporoso. Nella fattispecie, per ciò che concerne la funzionalizzazione propiltiolica (p-SH), la sintesi diretta ha permesso di ottenere un materiale (campione 1780) più efficiente per l'applicazione d'interesse, rispetto al materiale di identica funzionalizzazione preparato mediante post-sintesi (campione 1734). Dai dati di termogravimetria è stato calcolato un grado di funzionalizzazione pari al 12 % per il campione funzionalizzato mediante post-sintesi, e del 27 % per il materiale sintetizzato per co-condensazione. Tenendo conto che per entrambi i materiali il rapporto molare iniziale silice/funzionalizzante è confrontabile (3:1 per il campione 1734; 4:1 per il campione 1780), questo risultato conferma le previsioni secondo cui la sintesi diretta offre la possibilità di creare

materiali con cavità dotate di una più elevata percentuale di ricoprimento superficiale di funzionalizzante, rispetto agli analoghi materiali preparati mediante il metodo della post-sintesi.

3. Con riferimento agli stessi ibridi mesoporosi con funzionalizzazione propiltiologica, è altresì possibile affermare che i risultati derivanti dai “batch sorption test” riproducono lo stesso andamento indipendentemente dalla metodologia di sintesi utilizzata. In particolare, le concentrazioni residue dei cationi metallici investigati mostrano l’andamento seguente (a condizione che si ripetano le misure relative al Pb):  $\text{Hg} < \text{Cu} < \text{Ag} < \text{Ni} < \text{Pb}$ . L’elevata affinità della funzionalità tiolica per lo ione  $\text{Hg(II)}$ , confermata dai risultati sperimentali, è ampiamente dimostrata in letteratura<sup>[232]</sup>, ma l’originalità del risultato qui riportato sta nel valore  $C_f(\text{Hg}) = 0 \div 0.5$  ppb, di gran lunga inferiore ai valori di  $1 \div 3$  ppm ottenibili mediante metodi classici di rimozione dell’  $\text{Hg(II)}$  dai reflui, quali la riduzione o la precipitazione<sup>[233]</sup>. La maggiore concentrazione residua di  $\text{Ni(II)}$  rispetto a  $\text{Cu(II)}$  ottenuta a parità di funzionalizzazione (p-SH) con i campioni, 1747 e 1780, conferma le previsioni operate sulla base della serie di stabilità di Irving-Williams secondo la quale, a parità di legando, i complessi del  $\text{Ni(II)}$  sono meno stabili rispetto a quelli del  $\text{Cu(II)}$ . Più difficile risulta, invece, razionalizzare i risultati relativi al  $\text{Pb(II)}$  che, comunque, vanno ripetuti.

In definitiva, i risultati riportati nella tabella VI.4 dimostrano l’efficacia dell’approccio della funzionalizzazione come strumento per produrre ibridi capaci di catturare i cationi d’interesse anche in tracce (abbattimento della concentrazione del catione da 25 ppm di partenza a concentrazioni finali dell’ordine di pochi ppb).

Utilizzando i materiali preparati mediante la tecnica dell'imprinting molecolare (campioni 1737, 1738, 1739 e 1740 riportati in tabella V.2), sono stati effettuati esperimenti di "batch sorption test" al fine di valutare la selettività dei detti materiali nei confronti dei cationi. A tal fine è stata utilizzata una soluzione acquosa bimetallica, contenente i due cationi  $\text{Cu}^{+2}$  e  $\text{Zn}^{+2}$ , a concentrazione iniziale pari a 25ppm rispetto a ciascun catione, e tamponata a pH=5 mediante un tampone acetico. I risultati di questa serie di esperimenti sono riportati in tabella VI.5.

Tabella VI.5. Risultati dei "batch sorption test" relativi alla selettività Cu(II)/Zn(II).

<i>Campione</i>	<i>Materiale</i>	<i>C<sub>f</sub> (ppm)</i>	
		<i>Cu<sup>+2</sup></i> <i>(C<sub>o</sub>=25ppm)</i>	<i>Zn<sup>+2</sup></i> <i>(C<sub>o</sub>=25ppm)</i>
1737	Mesoporoso di riferimento	25	5.5
1738	Mesoporoso ibrido non improntato	5.5	5.5
1739	Mesoporoso ibrido Cu-improntato	0.200	3.0
1740	Mesoporoso ibrido Zn-improntato	1.00	3.0

A commento di questa tabella si può dire che l'imprinting al rame ha prodotto ottimi risultati. A partire da una concentrazione iniziale di  $\text{Cu}^{+2}$  pari a 25 ppm, ed in presenza della stessa concentrazione di ione  $\text{Zn}^{+2}$  antagonista (competitore), mentre il materiale ibrido non improntato (campione 1738) riduce le concentrazioni di entrambi le specie, peraltro ad un valore non importante per i nostri scopi, il materiale improntato al

rame (campione 1739) cattura selettivamente gli ioni  $\text{Cu}^{+2}$ , riducendone la concentrazione ad un valore notevolmente basso (200 ppb). D'altra parte, il materiale improntato al Cu mostra una capacità di sequestro maggiore rispetto al materiale ibrido non improntato, sia nei confronti dello ione  $\text{Cu}^{+2}$  che dello ione  $\text{Zn}^{+2}$ . Mentre l'aumentata capacità di rimozione nei confronti del  $\text{Cu}^{+2}$  è attesa in quanto ascrivibile proprio all'effetto di imprinting, l'aumentata capacità di cattura dello ione antagonista è meno chiara. Si potrebbe avanzare l'ipotesi che l'imprinting crei dei siti idrofili, elettroni ricchi e pertanto dotati di una maggiore affinità nei confronti dei cationi metallici idrati. Va, comunque, sottolineato che il risultato importante rimane il fatto che l'imprinting molecolare ha aumentato l'affinità del materiale adsorbente per il catione d'interesse molto di più che per il catione antagonista. La selettività di un dato materiale per un determinato ione rispetto ad un altro ione antagonista, può essere misurata attraverso il rapporto tra le concentrazioni finali delle due specie. Nel nostro caso, maggiore è il rapporto  $C_f(\text{Zn}^{+2})/ C_f(\text{Cu}^{+2})$ , maggiore risulta essere la selettività del materiale adsorbente per lo ione  $\text{Cu}^{+2}$ , e dai dati sperimentali si ricava  $C_f(\text{Zn}^{+2})/ C_f(\text{Cu}^{+2})=15$ .

Il materiale improntato allo zinco non ha prodotto i risultati desiderati. Molto verosimilmente la motivazione va ricercata in uno stadio poco efficace di estrazione dello ione  $\text{Zn}^{+2}$  complessato all'etilendiammina, usato come improntante in fase di sintesi. Quando si tratta di imprinting molecolare, la fase di estrazione è di importanza cruciale al fine di rendere disponibile la cavità improntata con una determinata specie, per il successivo sequestro selettivo della stessa dalle soluzioni multicomponenti ed, eventualmente, anche in presenza di specie antagoniste.

## **“Batch sorption test” effettuati sui materiali mesoporosi sferici**

Per quel che riguarda i materiali ibridi inorganico-organico sintetizzati in forma di particelle sferiche di dimensioni micrometriche, sono stati effettuati esperimenti di “batch sorption test” utilizzando come soluzioni di partenza, da purificare, quelle derivanti dall’attacco acido con  $\text{HNO}_3$  6M sui quattro campioni RAEE precedentemente descritti ed indicati, per brevità, come *Metalli*, *Polveri Camino*, *Fosfori* e *Plastica*. In questa serie di esperimenti, in qualità di “scavenger” di cationi metallici sono stati utilizzati tre differenti materiali. Più precisamente, sono state utilizzate sfere ibride BTSE/-COOH (campione 1985 riportato in tabella V.3), sfere ibride TEOS/-SH (campione 1951 riportato in tabella V.3) e sfere ibride BTSE/-SH (campione 1975 riportato in tabella V.3). Tra tutti i materiali porosi ibridi sintetizzati sotto forma di sfere micrometriche, la coppia di campioni 1951 e 1975 è stata scelta in quanto dotata di stessa funzionalizzazione ma di diversa composizione chimica della matrice, derivante dall’utilizzo di due diversi precursori inorganici in fase di sintesi, il tetraetossisilano (TEOS) per il campione 1951 e l’1,2-bis(trietossisilil)etano (BTSE) per il campione 1975. Inoltre, le due funzionalizzazioni, propiltiolica e propilcarbossilica, sono state scelte, sulla base dei risultati di studi preliminari, con l’intento di ottenere una cattura selettiva, a  $\text{pH}=1.5$ , da parte dei detti materiali nei confronti dei cationi  $\text{Ag}^{+1}$  e  $\text{Pb}^{+2}$ , entrambi presenti in tutte e quattro le soluzioni madre di partenza. Le prove di cattura in esame sono state, dunque, condotte a  $\text{pH}=1.5$ . Al fine di aumentare, fino al raggiungimento del valore desiderato, il  $\text{pH}$  delle soluzioni madre provenienti dall’attacco acido con  $\text{HNO}_3$  6M sui quattro campioni RAEE, a ciascuna di esse è stata aggiunta, gradualmente, un’opportuna quantità di NaOH in pellets, misurando, di volta in volta, con un  $\text{pH}$ -metro l’acidità della soluzione

risultante. In tabella V.6 sono riportati i risultati relativi alla determinazione ICP-MS della composizione delle soluzioni madre a pH=1.5.

Tabella VI.6. Composizione delle soluzioni madre RAEE in HNO<sub>3</sub> a pH=1.5. Le concentrazioni di ciascun elemento sono espresse in ppm.

<i>Elemento</i>	<i>Metalli (ppm)</i>	<i>Polveri Cam. (ppm)</i>	<i>Fosfori (ppm)</i>	<i>Plastica (ppm)</i>
Ag	5.3	4.5	0.80	0.55
Pb	808	73	2.6	12.0
Ni	15.3	8.0	2.1	-
Cu	10774	1151	0	113
Zn	1171	477	861	0.84
Mn	6.9	3	0.080	0.030
Cr	0.85	0.55	0.92	0.020
Cd	-	0.64	37	0
Pd	0.80	0.080	69	0.0100
Eu	0	0	24	0
Y	-	0.0100	528	0
Tl	807	72	2.1	9.0

La percentuale di catione metallico adsorbita da parte del materiale “scavenger” in un esperimento di “batch sorption test” è così definita:

$$\%ads = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \cdot 100$$

in cui  $C_i$  indica la concentrazione di catione metallico nella soluzione madre, prima della cattura da parte del materiale adsorbente, mentre  $C_f$  indica la concentrazione residua di catione metallico presente nella soluzione d’interesse a cattura avvenuta, ossia dopo il “batch sorption test”. Nelle figure VI.3, VI.4, VI.5 e VI.6 qui di seguito riportate sono

riassunti, in forma di istogrammi, i risultati ottenuti in questi ultimi esperimenti di “batch sorption test” .

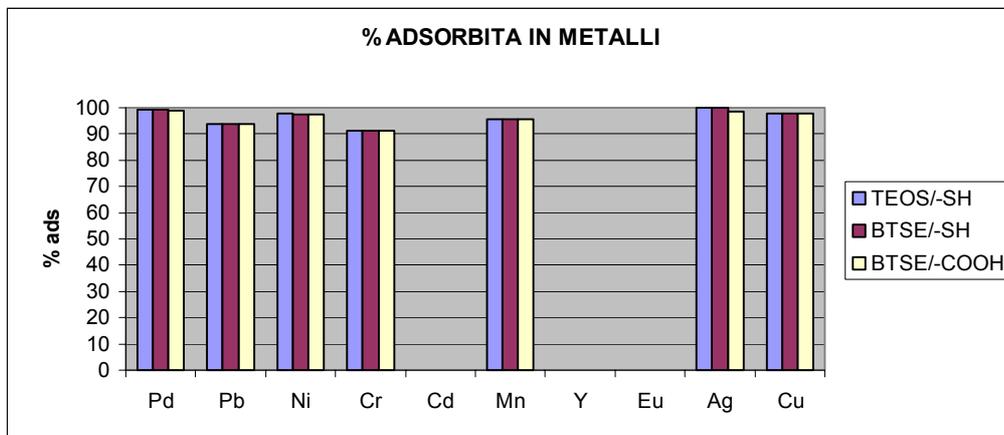


Figura VI.3. % di adsorbimento dei diversi cationi metallici da parte dei campioni 1951, 1975 e 1985 nella soluzione “Metalli a pH=1.5”.

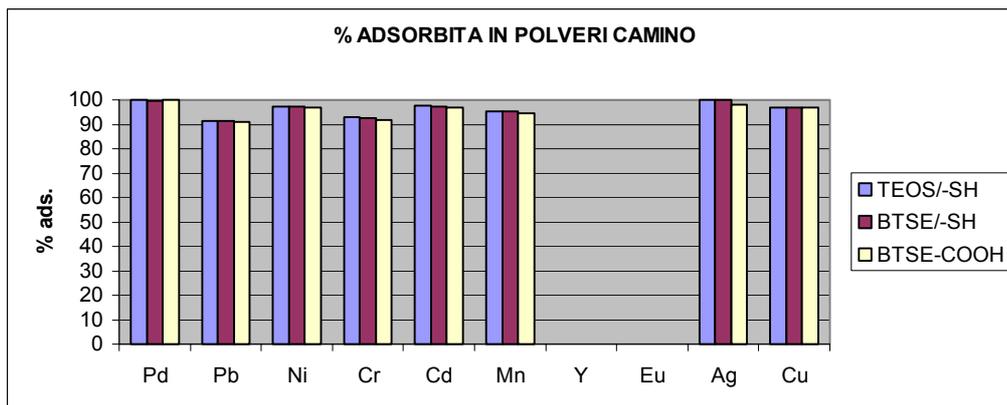


Figura VI.4. % di adsorbimento dei diversi cationi metallici da parte dei campioni 1951, 1975 e 1985 nella soluzione “Polveri Camino a pH=1.5”.

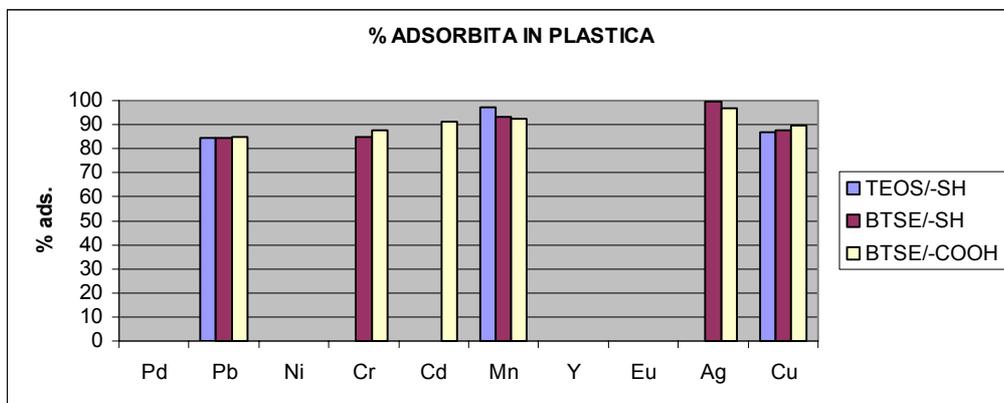


Figura VI.5. % di adsorbimento dei diversi cationi metallici da parte dei campioni 1951, 1975 e 1985 nella soluzione “Plastica a pH=1.5”.

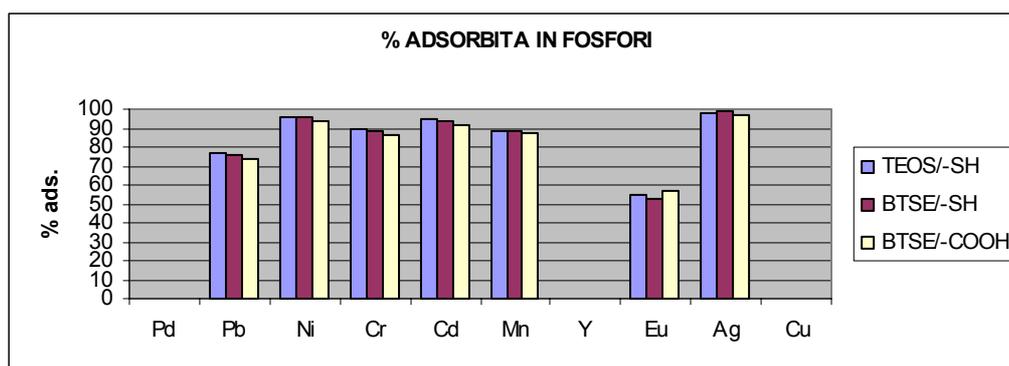


Figura VI.6. % di adsorbimento dei diversi cationi metallici da parte dei campioni 1951, 1975 e 1985 nella soluzione “Fosfori a pH=1.5”.

Dagli istogrammi appena riportati, riassuntivi dei risultati ottenuti negli esperimenti di “batch sorption test” in esame, si evince che:

1. Il profilo di cattura dei cationi metallici da parte dei tre materiali esaminati è pressoché identico in ciascuna delle quattro diverse soluzioni madre di partenza, con un'efficienza di recupero compresa nell'intervallo 85%÷100%. Ciò permette di affermare che non si è verificato, per così dire, nessun “effetto matrice” dal momento che l'efficienza di rimozione dei cationi metallici da parte di ciascuno dei tre materiali in esame si è rivelata indipendente dalla composizione iniziale della soluzione da purificare.
2. I due campioni 1951 e 1975 caratterizzati dall'essere entrambi funzionalizzati con un gruppo propiltiolico, anche se sintetizzati a partire da un precursore inorganico diverso (TEOS per il campione 1951, BTSE per il campione 1975), hanno esibito lo stesso comportamento durante gli esperimenti di “batch sorption test”. Ciò dimostra che, ai fini del processo di cattura dei cationi metallici in soluzione, risulta di importanza preminente la natura del gruppo funzionale innestato sulle pareti dei pori del materiale piuttosto che la composizione chimica della matrice dello stesso.

3. L'attesa selettività nella cattura dei cationi  $\text{Ag}^{+1}$  e  $\text{Pb}^{+2}$  a  $\text{pH}=1.5$ , da parte dei materiali funzionalizzati con i due diversi gruppi propiltiolo e propilcarbossile (campioni 1951 e 1985 rispettivamente), non è stata ottenuta. Detta mancata selettività può essere attribuita all'incompleta idrolisi dei nitrili a gruppi carbossilici, riscontrata nel campione 1985 tramite una caratterizzazione FTIR successivamente effettuata sul materiale in esame (vedi figura VI.7 qui di seguito riportata).
4. Anche se gli esperimenti di "batch sorption test" non hanno mostrato alcuna selettività nelle capacità di cattura dei materiali esaminati nei confronti dei cationi metallici, il recupero pressoché totale di ciascuna specie metallica presente nelle quattro diverse soluzioni di leaching è da considerarsi un risultato apprezzabile, specie se si considera la complessità delle soluzioni inquinanti utilizzate. I materiali RAEE dai quali sono state ottenute queste soluzioni rappresentano una fonte reale di inquinamento ambientale, ed in essi sono presenti, contemporaneamente ed a concentrazioni molto diverse tra loro, molte specie metalliche differenti, con conseguenti problemi di competizione ed interferenza nel processo di cattura. D'altra parte, si può provare ad ottenere la selettività desiderata nella successiva fase di rilascio dei cationi metallici intrappolati nei pori del materiale "scavenger". Di fatti, intervenendo su parametri quali, ad esempio, il pH, la forza ionica e la composizione della miscela eluente, si può sperare di individuare le condizioni migliori per il rilascio specifico e selettivo per una data specie metallica d'interesse.

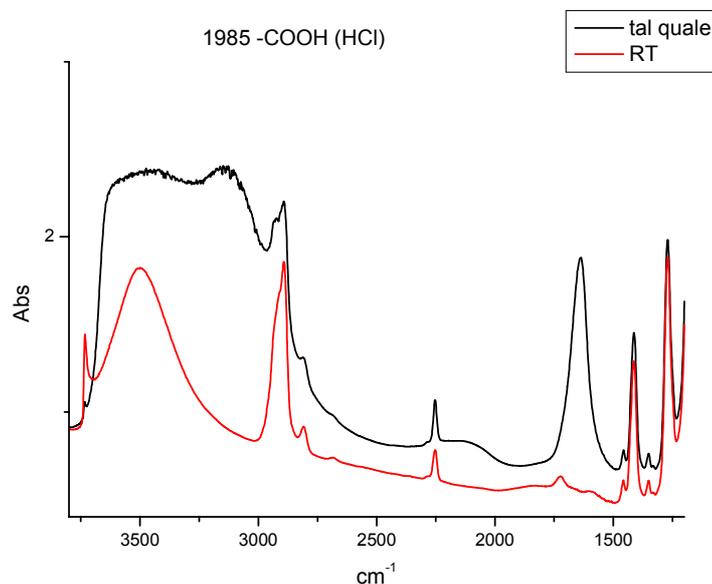


Figura VI.7. Caratterizzazione FTIR delle sfere di BTSE/-COOH.

Lo spettro FTIR registrato sul campione 1985 degasato a temperatura ambiente (curva RT di colore rosso in figura VI.7) denota una idrolisi incompleta dei nitrili presenti nel materiale. Di fatti, nello spettro d'interesse è evidente la presenza tanto del picco a  $2250\text{ cm}^{-1}$  corrispondente al gruppo  $-\text{CN}$ , quanto del picco a  $1750\text{ cm}^{-1}$  corrispondente al gruppo  $-\text{COOH}$ . Sempre relativamente allo spettro del campione degasato a temperatura ambiente, il picco a  $3750\text{ cm}^{-1}$  è attribuibile ai silanoli, quello a  $3500\text{ cm}^{-1}$  corrisponde ai silanoli non idrolizzati, ed a  $2800\text{ cm}^{-1}$  si ritrova il gruppo dei CH. I picchi da  $1400\text{ cm}^{-1}$  in giù sono quelli dei gruppi  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ .

Nello spettro del campione 1985 tal quale, non degasato, il picco a  $1600\text{ cm}^{-1}$  corrisponde all'acqua adsorbita sul materiale.

## CONCLUSIONI

In conclusione, il lavoro di tesi in esame ha portato ai seguenti risultati:

1. Utilizzando due diverse metodologie di sintesi quali la sililazione e la co-condensazione, sono stati sintetizzati con successo materiali mesoporosi ibridi. A parità di gruppo funzionalizzante (gruppo propiltiolo), il materiale preparato per co-condensazione ha esibito un grado di funzionalizzazione maggiore rispetto all'analogo materiale preparato mediante post-sintesi.
2. La funzionalizzazione del materiale MCM-41 ha permesso di creare un nuovo materiale dotato di caratteristiche uniche di specificità nei confronti della cattura di ioni metallici in soluzione acquosa, assenti nel materiale di partenza. Difatti, indipendentemente dalla metodologia di sintesi utilizzata, i materiali mesoporosi ibridi funzionalizzati con il propiltiolo hanno mostrato un'elevata affinità nei confronti dello ione  $\text{Hg}^{+2}$ , riducendone la concentrazione in soluzione acquosa a  $0 \div 0.5$  ppb, a partire da una concentrazione iniziale pari a 25 ppm.
3. Utilizzando la metodologia di sintesi dell'imprinting molecolare è stato sintetizzato un materiale poroso ibrido capace di catturare selettivamente lo ione  $\text{Cu}^{+2}$  da una soluzione acquosa contenente ioni  $\text{Zn}^{+2}$  in qualità di antagonisti. A partire da una soluzione a due componenti contenente entrambi i detti cationi in concentrazione pari a 25 ppm, il materiale poroso ibrido "imprimito" al rame, ha catturato il catione d'interesse preferenzialmente rispetto al catione antagonista, lasciando in soluzione una concentrazione residua di ioni  $\text{Cu}^{+2}$  pari a circa 200 ppb.
4. Sono state sintetizzate con successo sfere di materiali mesoporosi, ibridi e non, di diametro medio sia pari ad  $1\mu\text{m}$ , sia variabile

nell'intervallo  $20\mu\text{m}\div 200\mu\text{m}$ . Alcuni dei detti materiali sono stati ottenuti utilizzando l'1,2-bis(trietossisilil)etano (BTSE) come fonte di silice innovativa. D'altra parte, oltre ai gruppi funzionali tradizionalmente riportati in letteratura, come il mercaptopropiltrimetossisilano, MPTMS, oppure l'amminopropiltrirossisilano, APTES, ne sono stati utilizzati di nuovi tra cui l'etilendiamminotriacetatopropiltrimetossisilano sale trisodico (EDtriAcNa).

5. Mediante esperimenti di "batch sorption test" sono state indagate le proprietà di cattura di alcuni dei materiali ibridi sintetizzati sotto forma di sfere micrometriche, nei confronti sia di metalli pesanti, sia di metalli preziosi contemporaneamente presenti in soluzioni di leaching, rappresentanti una fonte di inquinamento ambientale, ed ottenute mediante un attacco con  $\text{HNO}_3$  6M effettuato su dei campioni di RAEE (Rifiuti da Apparecchiature Elettriche ed Elettroniche) forniti dalla società NEC new ecology di Venezia. Il recupero pressoché totale ( $85\%\div 100\%$ ), anche se non selettivo, di ciascuna specie metallica presente nelle quattro diverse soluzioni di leaching è da considerarsi un risultato apprezzabile, specie considerando la complessità delle soluzioni inquinanti utilizzate.

Per il futuro si prevede:

1. Sviluppo della sperimentazione riguardante l'impiego delle sfere di materiali mesoporosi ibridi sin qui prodotti, come riempimento di colonne cromatografiche destinate all'utilizzo in processi di separazione e purificazione condotti in continuo.
2. Intensificazione della ricerca mirata ad ottenere una buona selettività in fase di rilascio dei cationi metallici intrappolati nei pori del materiale "scavenger". Si possono individuare le

condizioni migliori per il rilascio specifico e selettivo per una data specie metallica d'interesse, intervenendo su parametri quali il pH la forza ionica e la composizione della miscela eluente.

3. Sintesi di altri materiali mesoporosi ibridi in forma di sfere millimetriche, funzionalizzati con nuovi gruppi chimici specifici per la cattura di determinati cationi metallici come, ad esempio, il gruppo fosfonico per i cationi delle terre rare.

## BIBLIOGRAFIA

### [1]

(a) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **359** (1992) 710. (b) J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. -W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992) 10834. (c) J. C. Vartuli, K. D. Schmitt, C. T. Kresge, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, S. B. McCullen, S. D. Hellring, J. S. Beck, J. L. Schlenker, D.H. Holsen, E.W. Sheppard, *Chem. Matter.* **6** (1994) 2317. (d) J. C. Vartuli, C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, A. S. Chu, S. B. McCullen, I. D. Johnson, E. W. Sheppard, *Chem. Matter.* **6** (1994) 2070. (e) J. S. Beck, J. C. Vartuli, G. J. Kennedy, C. T. Kresge, W. J. Roth, S. E. Schramm, *Chem. Matter.* **6** (1994) 1816.

### [2]

(a) A. Corma, *Chem. Rev.* **97** (1997) 249. (b) A. Corma, *Topics in Catal.* **4** (1997) 249. (c) J. Y. Ying, C. P. Mehnert, M. S. Wong, *Angew. Chem. Int. Ed.* **38** (1999) 2373. (d) Y.V. Subba Rao, D.E. De Vos, P. A. Jacobs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **36** (1997) 2661. (e) K. Moller, T. Bein, *Chem. Mater* **10** (1998) 2950. (f) J. Y. Ying, C. P. Mehnert, and M. S. Wong. *Angew. Chem. Int. Ed.* **38** (1999) 56.

### [3]

(a) X.S. Zhao, G.Q. Lu, X. Hu, *Microporous Mesoporous Mater.* **41** (2000) 37. (b) L. Mercier, T.J. Pinnavaia, *Adv. Mater.* **9** (1997) 500.

### [4]

(a) A. Sayari, *Chem. Mater.* **8** (1996) 1840. (b) R.G. Anthony, C.V. Philips, R.G. Dosch, *Waste Management* **13** (1993) 503. (c) K.D. Schierbaum, *Science* **265** (1994) 1413.

- [5] K. Dallmann, R. Buffon, *Catal. Communic.* **1** (2000) 9.
- [6] B. Onida, L. Borello, S. Fiorilli, B. Bonelli, C. Barolo, G. Viscardi, D.J. Macquarrie, E. Garrone *C.R. Chimie* **8** (2005) 655.
- [7] V.N. Losev, Y. V. Kudrina, N.V. Maznyak, A.K. Trofimchuk, *J. Anal. Chem.* **58** (2003) 124.
- [8]
- (a) S.R. Hall, C.E. Fowler, B. Lebeau, S. Mann, *Chem. Commun.* (1999) 201.
- (b) M.C. Burleigh, M.A. Markovitz, M.S. Spector, B.P. Gaber, *J. Phys. Chem. B* **105** (2001) 9935.
- [9]
- (a) S. Dai, M.C. Burleigh, Y. Shin, C.C. Morrow, C.E. Barnes, Z.L. Xue, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **38** (1999) 1235. (b) S. Dai, Y.S. Shin, C.E. Barnes, L.M. Toth, *Chem. Mater.* **9** (1997) 2521. (c) S. Dai, Y.S. Shin, Y.H. Ju, M.C. Burleigh, J.S. Lin, C.E. Barnes, Z.L. Xue, *Adv. Mater.* **11** (1999) 1226. (d) S. Dai, Y.H. Ju, M.C. Burleigh, H.J. Gao, J.S. Lin, S. Pennycook, C.E. Barnes, Z.L. Xue, *J. Am. Chem. Soc.* **122** (2000) 992. (e) M.C. Burleigh, S. Dai, C.E. Barnes, Z.L. Xue, *Separ. Sci. Tech.* In press. (f) M.C. Burleigh, S. Dai, E.W. Hagaman, C.E. Barnes, Z.L. Xue, *ACS Symp. Ser.* **778** (2001) 146.
- [10] K. Mosbach, *Trends Biochem. Sci.* **19** (2004) 9.
- [11]
- (a) K.J. Shea, *Trends Polym. Sci.* **2** (1994) 166. (b) J. Mathew-Krotz, K.J. Shea, *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 8154. (c) G. Wulff, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34** (1995) 1812. (d) B. Sellegren, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **39** (2000) 1031.
- (e) J. Steinke, D.C. Sherrington, I.R. Dunkin, *Adv. Polym. Sci.* **123** (1995) 81.
- [12] T. Takeuchi, J. Matsui, *Acta Polym.* **47** (1996) 471.

- [13] Molecular and Ionic Recognition with Imprinted Polymers, R.A. Barsch, M. Maeda Ed. American Chemical Society, Washington DC 1998.
- [14]
- (a) J.S. Kim, Ph.D. Dissertation, Seoul National University, Seoul 1999.  
(b) J.S. Kim, J. Yi, Separation Sci. Technol. **34** (1999) 2957. (c) J.S. Kim, J. Yi, J. Chem. Technol. Biotechnol. **74** (1999) 544.
- [15] R. Rosset, M. Caude and A. Jardey, *Manuel Pratique de Chromatographie en Phase Liquide*, Masson, Paris, 1996.
- [16] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, Nature **359** (1992) 710.
- [17] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, J. Am. Chem. Soc. **114** (1992) 10834.
- [18] A. Monnier, F. Schuth, Q. Huo, D. Kumar, D. I. Margolese, R.S. Maxwell, G.D. Stucky, M. Krishnamurty, P.M. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B.F. Chmelka, Science **261** (1993) 1299.
- [19] Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schuth, G.D. Stucky, Nature **368** (1994) 317.
- [20] Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, D.G. Demuth, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, A. Forouzi, B.F. Chmelka, F. Schuth, G.D. Stucky, Chem. Mater. **6** (1994) 1176.
- [21] S. Mann, G.A. Ozin, Nature **376** (1996), 313.
- [22] H. Yang, N. Coombs, G.A. Ozin, Nature **386** (1997) 692.
- [23] H. Yang, G.A. Ozin, C.T. Kresge, Adv. Mater. **10** (1998) 883.
- [24] S.M. Yang, H. Yang, N. Coombs, I. Sokolov, C.T. Kresge, G.A. Ozin, Adv. Mater. **11** (1999) 52 .
- [25] P.T. Tanev, T.J. Pinnavaia, Science **267** (1995) 865 .

- [26] P.T. Tanev, T.J. Pinnavaia, *Chem. Mater.* **8** (1996) 2068.
- [27] W. Zhang, T.R. Pauly, T.J. Pinnavaia, *Chem. Mater.* **9** (1997) 2491.
- [28] S.A. Bagshaw, E. Prouzet, T.J. Pinnavaia, *Science* **269** (1995) 1242 .
- [29] E. Prouzet, T.J. Pinnavaia, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **36** (1997) 516.
- [30] E. Prouzet, F. Cot, G. Nabias, A. Larbot, P. Kooyman, T.J. Pinnavaia, *Chem. Mater.* **11** (1999) 1498 .
- [31] C. Boissière, A. van der Lee, A. El Mansouri, A. Larbot, E. Prouzet, *Chem Commun.* (1999) 2047.
- [32] C. Boissière, A. Larbot, A. van der Lee, P.J. Kooyman, E. Prouzet, *Chem. Mater.* **12** (2000) 2902.
- [33] C. Boissière, A. Larbot, E. Prouzet, *Chem. Mater.* **12** (2000) 1937.
- [34] D.M. Antonelli, J.Y. Ying, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **35** (1996) 426.
- [35] D.M. Antonelli, J.Y. Ying, *Chem. Mater.* **8** (1996) 874.
- [36] L. Mercier, T.J. Pinnavaia, *Adv. Mater.* **9** (1997) 500.
- [37] D. Zhao, D. Goldfarb, *Chem. Mater.* **8** (1996) 2571.
- [38] C. F. Cheng, Z. Chan, J. Klinowski, *Langmuir* **11** (1995) 2815.
- [39] D. Brunel, A. Cauvel, F. Fajula, F. Di Renzo, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **97** (1995) 173.
- [40] D. Brunel, A. Cauvel, F. Di Renzo, F. Fajula, B. Fubini, B. Onida, E. Garrone, *New J. Chem.* **24** (2000) 807.
- [41] P. Sutra, F. Fajula, D. Brunel, P. Lentz, G. Daenel, J.B. Nagy, *Coll. Surf.* **158** (1999) 21.

[42]

(a) W.A. Aue, C.R. Hastings, *J. Chromatogr.* **42** (1969) 319. (b) J.N. Kinkel, K.K. Unger, *J. Chromatogr.* **316** (1984) 193. (c) C.P. Tripp, M.L. Hair, *Langmuir* **7** (1991) 923. (d) C.P. Tripp, M.L. Hair, *Langmuir* **8** (1992) 1961. (e) M.J. Wirth, H.O. Fatumbi, *Anal. Chem.* **65** (1993) 822. (f) P. van de Voort, E. F. Vansant, *J. Liq. Chromatogr. Rel. Technol.* **19** (1996) 2723. (g) Y. Bereznitsky, M. Jaroniec, M. Kruk, B. Buszewski. *J. Liq. Chrom. Rel. Technol.* **19** (1996) 27676.

[43]

(a) C.P. Tripp, M.L. Hair, *Langmuir* **8** (1992) 1120. (b) C.P. Tripp, M.L. Hair, *J. Phys. Chem.* **97** (1992) 5693. (c) C.P. Tripp, M.L. Hair, *Langmuir* **8** (1995) 149.

[44] J.F. Fritz, J.N. King, *Anal. Chem.* **48** (1976) 570.

[45]

(a) H. Engelhardt, P. Orth, *J. Liquid. Chromatogr.* **10** (1987) 1999. (b) P. Herman, C. del Pino, E. Ruiz-Hitzky, *Chem. Mater.* **4** (1992) 49.

[46] X. Feng, G.E. Fryxell, L.-Q. Wang, A.Y. Kim, J. Liu, K.M. Kemmer, *Science* **276** (1997) 923.

[47] F. Di Renzo, D. Desplantier, A. Galarneau, F. Fajula, *Catal. Today* **66** (2001) 75.

[48]

(a) T. Martin, A. Galarneau, D. Brunel, V. Izard, V. Hulea, A.C. Blanc, S. Abramson, F. Di Renzo, F. Fajula, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **135** (2001) 29-O-02. (b) S. Abramson, M. Lasperas, A. Galarneau, D. Desplantier-Giscard, D. Brunel, *Chem. Communic.* (2000) 1773.

[49] D.J. Macquarrie, *Chem. Communic.* (1996) 1775.

[50] P.T. Tanev, T.J. Pinnavaia, *Science* **267** (1995) 835.

**[51]**

(a) S.L. Burkitt, S.D. Sims, S. Mann, *Chem. Communic.* (1996) 1367.

(b) M.H. Lim, C.F. Blanford, A. Stein, *Chem. Mater.* **10** (1998) 467.

**[52]** M.H. Lim, A. Stein, *Chem. Mater.* **11** (1999) 3285.

**[53]**

(a) K.A. Koyano, T. Tatsumi, Y. Tanaka, S. Nakata, *J. Phys. Chem. B*

**101** (1997) 9436. (b) X.S. Zhao, G.Q. Lu, *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 1556.

**[54]** D.J. Macquarrie, D.B. Jacson, J.E.G. Mdoe, J.H. Clark, *New J. Chem* **23** (1999) 539.

**[55]** L.D. White, C.P. Tripp, *J. Colloid Interface Sci.* **232** (2000) 400.

**[56]** L. Mercier, T.J. Pinnavaia, *Chem. Mater.* **12** (2000) 188.

**[57]** A. Stein, B.J. Melde, R.C. Schroden, *Adv. Mater.* **12** (2000) 1403.

**[58]** A.S. Maria Chong, X.S. Zhao, Ageline T. Kustedjo, S.Z. Qiao, *Microporous Mesoporous Mater.* **72** (2004) 33.

**[59]** S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **121** (1999) 9611.

**[60]** B.J. Melde, B.T. Holland, C.F. Blanford, A. Stein, *Chem. Mater.* **11** (1999) 3302.

**[61]** T. Asefa, M.J. MacLachlan, N. Coombs, G.A. Ozin, *Nature* **402** (1999) 867.

**[62]** C. Yoshina-Ishii, T. Asefa, N. Coombs, M.J. MacLachlan, G.A. Ozin, *Chem. Commun.* (1999) 2539.

**[63]** Y. Lu, H. Fan, N. Doke, D.A. Loy, R.A. Assink, D.A. LaVan, C.J. Brinker, *J. Am. Chem. Soc.* **122** (2000) 5258.

**[64]** T. Asefa, M.J. MacLachlan, H. Grondy, N. Coombs, G.A. Ozin, *Angew. Chem., Int. Ed.* **39** (2000) 1808.

**[65]** S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, and O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **121** (1999) 9611.

[66]

(a) S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, O. Teresaki, J. Am. Chem. Soc. **121** (1999) 9611. (b) T. Asefa, M.J. MacLachlan, N. Coombs, G.A. Ozin, Nature **402** (1999) 867. (c) B.J. Melde, B.T. Holland, C.F. Blanford, A. Stein, Chem. Mater. **11** (1999) 3302. (d) H. Fan, Y. Lu, A. Stump, S.T. Reed, T. Baer, R. Schunk, V. Perez-Luna, G.P. Lopez, C.J. Brinker Nature **405** (2000) 56. (e) M.C. Burleigh, S. Dai, E.H. Hagaman, J.S. Lin, Chem. Mater. **13** (2001) 2537.

[67] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, J. Colloid Interf. Sci. **26** (1968) 62.

[68] M. Grun, I. Lauer, K.K. Unger, Adv. Mater., **9** (1997) 254.

[69] G. Büchel, M. Grün, K.K. Unger, A. Matsumoto, K. Tsutsumi, Supramol. Sci. **5** (1998) 253.

[70] M. Grün, G. Büchel, D. Kumar, K. Schumacher, B. Bidlingmajer, K.K. Unger, Stud. Surf. Sci. Catal., **128** (2000) 155.

[71] K. Schumacher, S. Renker, K.K. Unger, R. Ulrich, A.D. Chesne, H.W. Spiess, U. Wiesner, Stud. Surf. Sci. Catal., **129** (2000) 1.

[72] K.K. Unger, D. Kumar, M. Grün M., G. Büchel, S. Lüdtkke, Th. Adam, K. Schumacher, S. Renker, J. Chromatogr. Sect. A, **892** (2000) 47.

[73] Q. Luo, L. Li, Z. Xue, D. Zhao, Stud. Surf. Sci. Catal. **129** (2000) 37.

[74] K. Yano, Y. Fukushima, J. Mater. Chem. **13** (2003) 2577.

[75] K. Yano, Y. Fukushima, J. Mater. Chem. **14** (2004) 1579.

[76] Y. Lu, H. Fan, A. Stump, T.L. Ward, T. Rieker, C.J. Brinker, Nature **398** (1999) 223.

[77] H. Izutsu, F. Mizukami, P.K. Nair, Y. Kiyozumi, K. Maedab, J. Mater. Chem. **7** (1997) 767.

[78] C.E. Fowler, D. Khushalani, S. Mann, Chem. Commun. (2001) 2028.

[79] W. Li, X. Sha, W. Dong, Z. Wang, Chem. Commun. (2002) 2434.

- [80] H. Yang, G. Vovk, N. Coombs, I. Sokolov, G.A. Ozin, *J. Mater. Chem.* **8** (1998) 743.
- [81] L. Qi, J. Ma, H. Cheng, Z. Zhao, *Chem. Mater.* **10** (1998) 1623.
- [82] H.P. Lin, Y.R. Cheng, C.Y. Mou, *Chem. Mater.* **10** (1998) 3772.
- [83] Q.Y. Sun, P.J. Kooyman, J.G. Grossmann, P.H.H. Bomans, P.M. Frederik, P.C.M.M. Magusin, T.P.M. Beelen, R.A. van Santen, N.A.J.M. Sommerdijk, *Adv. Mater.* **15** (2003) 1097.
- [84] Q.Y. Sun, P.C.M.M. Magusin, B. Mezari, P. Panine, R.A. van Santen, N.A.J.M. Sommerdijk, *J. Mater. Chem.* **15** (2005) 256.
- [85] Q. Huo, J. Feng, F. Schuth, G.D. Stucky, *Chem. Mater.* **9** (1997) 14.
- [86] R. I. Nooney, M. Kalyanaraman, G. Kennedy, and E. J. Maginn *Langmuir* **17** (2001) 528.
- [87] L. Qi, J. Ma, H. Cheng, Z. Zhao Z., *Chem. Mater.* **10** (1998) 1623.
- [88] H. Yang, G. Vovk, N. Coombs, I. Aokolov, G.A. Ozin G, *J. Mater. Chem.* **8** (1998) 743.
- [89] K.W. Gallis, J.T. Araujo, K.J. Duff, J.G. Moore, C.C. Landry, *Adv. Mater.* **11** (1999) 1452.
- [90] C. Boissiere, M. Kummel, M. Persin, A. Larbot, E. Prouzet, *Adv. Funct. Mater.* **11** (2001) 129.
- [91] K. Kosuge, P.S. Singh, *Microporous Mesoporous Mater.* **44** (2001) 139.
- [92] K. Kosuge, P.S. Singh, *Chem. Mater.* **13** (2001) 2476.

- [93] T. Martin, A. Galarneau, F. Di Renzo, F. Fajula, D. Plee, *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, (2002) 2590.
- [94] G.V.R. Rao, G.P. Lopez, J. Bravo, H. Pham, A.K. Datye, H.F. Xu, T.L. Ward, *Adv. Mater.* **14** (2002) 1301.
- [95] D. Zhao, Q. Sun, G.D. Stucky, *Chem. Mater.* **12** (2000) 275.
- [96] J.W. Zhao, F. Gao, Y.L. Fu, W. Jin, P.D. Yang, D.Y. Zhao, *Chem. Commun.* (2002) 752.
- [97] G. Feng, J.W. Zhao, S. Zhang, F. Zhou, W. Jin, X.M. Zhang, P.Y. Yang, D.Y. Zhao, *Chem. J. Chin. Univ.* **23** (2002) 1494.
- [98] L. Qi, J. Ma, H. Cheng, and Z. Zhao *Chem. Mater.* **10** (1998) 1623.
- [99] X.Pang, F. Tang, *Microporous and Mesoporous Materials* **85** (2005) 1.
- [100] P.S. Singh, K. Kosuge, *Chem. Lett.* (1998) 101.
- [101] K. Kosuge, P.S. Singh, *Chem. Mater.* **13** (2001) 2476.
- [102] K. Kosuge, P.S. Singh, *Microporous Mesoporous Mater.* **44–45** (2001) 139.
- [103] K. Kosuge, T. Murakami, N. Kikukawa., M. Takemori, *Chem. Mater.* **15** (2003) 3184
- [104]
- (a) C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature* **359** (1992) 710. (b) J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.-W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. Higgins, J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992) 10834.
- [105] Q. Huo, S.I. Margolese, G.D. Stucky, *Chem. Mater.* **8** (1996) 1147.
- [106] Q. Huo, S.I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, D.E. Gier, P. Sieger, B.F. Chmelka, R. Leon, P.M. Petroff, F. Schuth, G.D. Stucky, *Nature* **368** (1994) 317.

- [107] Q. Huo, S.I. Margolese, U. Ciesla, D.G. Demuth, P. Feng, D.E. Gier, P. Sieger, B.F. Chmelka, F. Schuth, G.D. Stucky, *Chem. Mater.* **6** (1994) 1176.
- [108] C. Sanchez and F. Ribot. *New J. Chem.* **18** (1994)1007.
- [109] G. A. Ozin, H. Yang, I. Sokolov, N. Coombs. *Adv. Mater.* **9** (1997) 662.
- [110] H. Yang, N. Coombs, G. A. Ozin. *Nature* **386** (1997) 692.
- [111] Q. Huo, D. Zhao, J. Feng, K. Weston, S. K. Buratto, G. D. Stucky, S. Schacht, F. Schuth. *Adv. Mater.* **9** (1997) 974.
- [112] P. Schmidt-Winkel, P. Yang, D.I. Margoles, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Adv. Mater.* **11** (1999) 303.
- [113] H.P. Lin, S.B. Liu, C.Y. Mou, and T. Y. Tang, *Chem. Commun.* (1999), 583. [114] S. Schacht, Q. Huo, I.G. Voigt-Martin, G.D. Stucky, F. Schüth, *Science* **273** (1996) 768.
- [115] Q. Huo, D. Zhao, J. Feng, K. Weston, S.K. Buratto, G.D. Stucky, S. Schacht, F. Schüth, *Adv. Mater.* **9** (1997) 974.
- [116] H.B.S. Chan, P.M. Budd, T.V. Naylor, *J. Mater. Chem.* **11** (2001) 951.
- [117] K.J. Elder, J.W. White, *Chem. Mater.* **9** (1997) 1226.
- [118] H.P. Lin, S. Cheng, C.Y. Mou, *Micropor. Mater.* **10** (1996) 111.
- [119] H.P. Lin, C.P. Kao, C.Y. Mou, *Microporous and Mesoporous Materials* **48** (2001) 135.
- [120] H. P. Lin, C. P. Kao, C. Y. Mou, and S. B. Liu, *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 7885.
- [121] M.L. Liang (Ed.) *Surfactant and Detergent—Preparation, Characterization and Application*, (1990), Press of Technology Literature, Beijing. p. 304.
- [122] P.M. Holland, D.N. Rubingh, *Surfactant Sci. Ser.* **37** (1991) 141.

- [123] Q. Huo, D.I. Margolese, G.D. Stucky, *Chem. Mater.* **8** (1996) 1147.
- [124] D. Khushalani, A. Kuperman, N. Coombs, G.A. Ozin, *Chem. Mater.* **8** (1996) 2188.
- [125] K.J. Elder, P.A. Reynolds, A.S. Brown, T.M. Slaweki, J.W. White, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **94** (1998) 1287.
- [126] H.P. Lin, S.B. Liu, C.Y. Mou, *Chem. Commun.* (1999) 583.
- [127] Y.S. Lee, D. Surjadi, J.F. Rathman, *Langmuir* **12** (1996) 6202.
- [128] P. Boltenhagen, Y. Hu, E.F. Matthys, D.J. Pine, *Europhys. Lett.* **38** (1997) 389.
- [129] S. Liu, L. Lu, Z. Yang, P. Cool, E.F. Vansant, *Materials Chemistry and Physics* **97** (2006) 203.
- [130] A. Walcarius and C. Delacôte, *Chem. Mater.* **15** (2003) 4181
- [131]
- (a) X. Feng, G.E. Fryxell, L.-Q. Wang, A.Y. Kim, J. Liu, K.M. Kemmer, *Science* **276** (1997) 923. (b) L. Mercier, T. J. Pinnavaia, *Adv. Mater.* **9** (1997) 500. (c) L. Mercier, T.J. Pinnavaia, *Environ. Sci. Technol.* **32** (1998) 2749. (d) J. Liu, X. Feng, G.E. Fryxell, L.-Q. Wang, A.Y. Kim, M. Gong, *Adv. Mater.* **10** (1998) 161. (e) X.S. Zhao, G.Q. Lu, *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 1556. (f) X. Chen, X. Feng, J. Liu, G.E. Fryxell, M. Gong, *M. Sep. Sci. Technol.* **34** (1999) 1121. (g) S.V. Mattigod, X. Feng, G.E. Fryxell, J. Liu, M. Gong, *Sep. Sci. Technol.* **34** (1999) 2329. (h) G.E. Fryxell, J. Liu, T.A. Hauser, Z. Nie, K.F. Ferris, S. Mattigod, M. Gong, R.T. Hallen, *Chem. Mater.* **11** (1999) 2148. (i) J. Brown, L. Mercier, T.J. Pinnavaia, *Chem. Commun.* (1999) 69. (j) X. Feng, L. Rao, T.R. Mohs, J. Xu, Y. Xia, G.E. Fryxell, J. Liu, K.N. Raymond, *Ceramic Trans.* **93**

(1999) 35. (l) J. Brown, R. Richer, L. Mercier, *Microporous Mesoporous Mater.* **37** (2000) 41. (m) G.E. Fryxell, J. Liu, S.V. Mattigod, L.Q. Wang, M. Gong, T.A. Hauser, Lin, Yuehe. K.F. Ferris, X. Feng, *Ceramic Trans.* **107** (2000) 29. (n) J. Seneviratne, J.A. Cox, *Talanta* **52** (2000) 801. (s) R. Huq, L. Mercier, P.J. Kooyman, *Chem. Mater.* **13** (2001) 4512. (t) A. Bibby, L. Mercier, *Chem. Mater.* **14** (2002) 1591. (u) M. Etienne, S. Sayen, B. Lebeau, A. Walcarius, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **141** (2002) 615.

[132] N. Robert , K. Mohan , K. Gordon, M. Edward , *Langmuir* **17** (2001) 528.

[133] A.M. Liu, K. Hidajat, S. Kawi, D.Y. Zhao, *Chem. Commun.* **13** (2000) 1145.

[134] W. M. Van Rhijn, D. E. De Vos, B. F. Sels and W. D. Bossaert, *Chem. Commun.* (1998) 317.

[135] J.S. Choi, D.J. Kim, S.H. Chang, W.S. Ahn, *Applied Catalysis A: General* **254** (2003) 225.

[136] P. Karandikar, K.C. Dhanya, S. Deshpande, A.J. Chandwadkar, S. Sivasanker, M. Agashe, *Catalysis Communications* **5** (2004) 69.

[137] A. Walcarius, S. Sayen, C. Gérardin, F. Hamdoune et. al., *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **234** (2004) 145.

[138] K. Dallmann, R. Buffon, *Catalysis Communications* **1** (2000) 9.

[139] R. Corriu, A. Mehdi, C. Reye, H. Ledon, Patent WO 2002076991 (2002).

[140] J.E. Ackerman, J. Liu, C. Lei, Patent WO 2002068454 (2002).

[141] Y. Wang, F. Caruso, *Chem. Mater.* **17** (2005) 953.

[142] Y. Ma, L. Qi, J. Ma, Y. Wu, O. Liu, H. Cheng, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **229** (2003) 1.

[143] N. Nishiyama, D.H. Park, A. Koide, Y. Egashira, K. Ueyama, J. *Membr. Sci.* **182** (2001) 235.

- [144] D.H. Park, N. Nishiyama, Y. Egashira, K. Ueyama, *Ind. Eng. Chem. Res.* **40** (2001) 6105.
- [145]
- (a) S. Kim, C. Gauer, V.V. Guliants, J.Y.S. Lin, Proceedings of the Seventh International Conference on Inorganic Membranes, 23–26 June 2002, Dalian, China (b) S. Kim, J. Ida, V.V. Guliants, *Chem. Mater.*, submitted for publication.
- [146] M. Ogawa, K. Kuroda, J. Mori, *Chem. Commun.* (2000) 241.
- [147] K. Ikeue, S. Nozaki, M. Ogawa, M. Anpo, *Catal. Lett.* **80** (2002) 3.
- [148] M. M. Yusuf, H. Imai, H. Hirashima, *J. Sol–Gel Sci. Technol.* **25** (2002) 65.
- [149] P. Zhang, J. Guo, Y. Wang, W. Pang, *Materials Letters* **53** (2002) 400.
- [150] G. Wirnsberger, B.J. Scott, G.D. Stucky, *Chem. Commun.* (2001) 119.
- [151] W. Cheng, E. Baudrin, B. Dunn, J.I. Zink, *J. Mater. Chem.* **11** (2001) 92.
- [152] P. Innocenzi, A. Martucci, M. Guglielmi, A. Berzotti, E. Traversa, *Sens. Actuators B* **76** (2001) 299.
- [153] S. Yu, T. Wong, K. Pita, X. Hu, *J. Vac. Sci. Technol. B: Microelectron. Nanometer Struct.* **20** (2002) 2036.
- [154] S. Yu, T. Wong, K. Pita, X. Hu, V. Ligatchev, *J. Appl. Phys.* **92** (2002) 3338.
- [155] J.E. MacDougall, K.R. Heier, S.J. Weigel, US Patent 6,365,266 (2002).
- [156] C. Yang, A. Cho, F. Pan, T. Tsai, K. Chao, *Adv. Mater.* **13** (2001) 1099.
- [157] S. Seraji, Y. Wu, M. Forbess, S.J. Limmer, T. Chou, G. Cao, *Adv. Mater.* **12** (2000) 1695.

- [158] S. Baskaran, J. Liu, K. Domansky, N. Kohler, L. Nathan, C. Coyle, G.E. Fryxell, S. Thevuthasan, R.E. Williford, *Adv. Mater.* **12** (2000) 291.
- [159] Y.S. Tang, S. Cai, G. Jin, J. Duan, K.L. Wang, H.S. Soye, B.S. Dunn, *Appl. Phys. Lett.* **71** (1997) 2448.
- [160] M.A. Carreon, V.V. Gulians, P. Kumar, G. Beaucage, Proceedings of the Seventh International Conference on Inorganic Membranes, 23–26 June 2002, Dalian, China.
- [161] P. Kumar, G. Beaucage, V.V. Gulians, *Chem. Mater.*, submitted for publication.
- [162] S. Besson, T. Gacoin, C. Ricolleau, C. Jacquiod, J.P. Boilot, *Nanoletters* **2** (2002) 409.
- [163] H. Wellmann, J. Rathousky, M. Wark, A. Zukal, G. Schulz-Ekloff, *Microporous Mesoporous Mater.* **44–45**, (2001) 419.
- [164] H. Parala, H. Winkler, M. Kolbe, A. Wohlfart, R.A. Fischer, R. Schmechel, H. Von Seggern, *Adv. Mater.* **12** (2000) 1050.
- [165] W. Zhang, J. Shi, H. Chen, Z. Hua, D. Yan, *Chem. Mater.* **13** (2001) 648.
- [166] D. Antonelli, X. He, *Angew. Chem. Int. Ed.* **41** (2002) 214.
- [167] R. Aiello, G. Giammona, G. Cavallaro, L. Pasqua, P. Pierro, F. Testa, *Studies in Surface Science and Catalysis* **142<sup>B</sup>** (2002) 1165.
- [168] C.Y. Lay, B.G. Trewyn, D.M. Jeftinija, K. Jeftinija, S. Xu, S. Jeftinija, V.S. Lin V. S., *J Am Chem Soc.* **125** (2003) 4451.
- [169] B. Munõz, A. Ramila, J. Pérez-Pariente, I. Diaz, M. Vallet-Regi, *Chem. Mater.* **15** (2003) 500.
- [170] A. Ramila, B. Munõz, J. Pérez-Pariente, M. Vallet-Regi, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **26** (2003) 1199.
- [171] M. Vallet-Regi, A. Ramila, R.P. del Real, J. Pérez-Pariente, *J. Chem. Mater.* **13** (2001) 308.
- [172] L. Hench, J. Wilson, *In Silicon Biochemistry* **121** (1986) 231.

- [173] C.P. Klein, P. Li, J. Blicck-Hogervorst, K. Groot, *Biomaterials* **16** (1995) 715.
- [174] P. Li, C. Ohtsuki, T. Kokubo, K. Nakanishi, N. Soga, N.. *J. Am. Ceramic Soc.* **75** (1992) 2094.
- [175] E.M. Carlisle, In *Silicon biochemistry* (1986) 123.
- [176] J. Wilson, G.H. Pigott, F.J. Shoen, L.L. Hench, *J. Biomed. Mater. Res.* **15** (1981) 805.
- [177] G. Palumbo, *J. Mat. Sci. Mat. Med.* **8** (1997) 417.
- [178] P. Kortesus, Academic Dissertation – University of Helsinki (2001).
- [179] M. Ahola, E. Säilynoja, M. Raitavuo, M. Vaathio, J. Salonen, A. Yli-Urpo, *Biomaterials* **22** (2001) 2163.
- [180] W. Lay, P. Ducheyne, J. Garino, *Bioceramics* **11** (1998).
- [181] L. Pasqua, F. Testa, R. Aiello, *Studies in Surface Science and Catalysis* **146** (2003).
- [182] C. Tourné-Péteilh, D.A. Lerner, C. Charnay, L. Nicole, S. Bégu, J.M. Devoisselle, *Chemphyscem* **3** (2003) 281.
- [183] C. Charnay, S. Bégu, C. Tourné-Péteilh, L. Nicole, D.A. Lerner, J.M. Devoisselle, *European J. Pharm. and Biopharm* **57** (2004) 533.
- [184] P. Horcajada, A. Rámila, J. Pérez-Pariente, M. Vallet-Regí, *Microporous and Mesoporous Materials* **68** (2004) 105.
- [185] A.L. Doadrio, E.M.B. Sousa, J.C. Dodrio, J. Perez Pariente. *Journal of controlled release* **97** (2004)125.
- [186] R.J.P. Corriu, A. Mehdi, C. Reyè, C. Thieuleux, *Chem. Commun.* (2002) 1382.
- [187] A. Madan Kumar, R. Nayak, *Biochemical and Biophysical Research Communications* **169** (1990) 1153.
- [188] R. Aiello, U. Maione, L. Pasqua, F. Testa, Italian Patent CS2005A00003.

- [189] A. Corma, *Chem. Rev.* **97** (1997) 2373.
- [190] C. Y. Chen, H. X. Li, M. E. Davis, *Microporous Mater.* **2** (1993) 17.
- [191] S. Brunauer, L.S. Deming, W.S. Deming, E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.* **62** (1940) 1723.
- [192] S.J. Gregg, K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press: London, (1982).
- [193] C.G.V Burgess, D.H. Everett, *J. Colloid Interface Sci.* **33** (1970) 611.
- [194] A. Galarneau, D. Desplandier, R. Dutartre, F. Di Renzo, *Microporous and Mesoporous Mat.* **27** (1999) 297.
- [195] G. D. Halsey, *Adv. Catal.* **4** (1952) 263.
- [196] A. Corma, A. Martinez, V. Martinez-Soria, J. B. Monton, *J. Catal.* **153** (1995) 25.
- [197] A. Corma, M. Iglesias, F. Sanchez, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1995), 1635.
- [198] J.B.Kim, T. Inui, *Catal. Lett.* **36** (1996) 255.
- [199] H.Y. He, S.L. Bao, Q.H. Xu, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **105** (1997) 85.
- [200] G. I. Babat, *J. Inst. Electr. Eng.* **94** (1947) 27.
- [201] T. B. Reed, *J. Appl. Phys.* **34** (1963) 2266.
- [202] S. Greenfield, I. Jones and C. T. Berry, *Analyst* **89** (1964) 713.
- [203] R. H. Wendt, V. A. Fassel, *Anal. Chem.* **37** (1965) 920.
- [204] A. L. Gray, *Analyst* **100** (1975) 289.
- [205] K. E. Jarvis, A. L. Gray, R. S. Houk, *Handbook Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, 1992, Blackie & Son Ltd., Glasgow.
- [206] A. Montaser, M. G. Minnich, J. A. McLean, H. Liu, J. A. Caruso, C. W. McLeod, "Sample introduction in ICP-M" in *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, ed. A. Montaser, Wiley-VCH, New York, 1998.

- [207] A. Montaser, D. W. Golightly, "Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry", 2nd edn, VCH, New York, 1992.
- [208] E. H. Evans, J. J. Giglio, T. M. Castellano, J. A. Caruso, "Inductively Coupled and Microwave Induced Plasmas Sources for Mass Spectrometry", Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1995.
- [209] F. Vanhaecke, L. Moens, R. Dams, *J. Anal. At. Spectrom.* **13** (1998) 1189.
- [210] J.-F. Ying, D. J. Douglas, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **10** (1996) 649.
- [211] J. S. Becker, H.-J. Dietze, *J. Anal. At. Spectrom.* **12** (1997) 881.
- [212] E. H. Evans, J. J. Giglio, *J. Anal. At. Spectrom.* **8** (1993) 1.
- [213] N. Jakubowsky, L. Moens, F. Vanhaecke, *Spectrochim. Acta Part B* **53** (1998) 1739.
- [214] P. J. Turner, D. J. Mills, E. Schroder, G. Lapitajs, G. Jung, L. A. Iacone, D. Haydar, A. Montaser, "Instrumentation for Low- and High-Resolution ICP-MS" in *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, ed. A. Montaser, Wiley-VCH, New York, 1998.
- [215] I. Rodushkin, T. Ruth, D. Klockare, *J. Anal. At. Spectrom.* **13** (1998) 159.
- [216] C. S. Muniz, J. M. Marchante-Gayon, J. I. G. Alonso, A. Sanz-Medel, *J. Anal. At. Spectrom.* **13** (1998) 283.
- [217] T. Oi, H. Ogino, M. Hosoe, H. Kakihana, *Sep. Sci. Technol.* **27** (1992) 631.
- [218] P. Marriott, R. Fletcher, A. Cole, I. Beaumont, J. Lofthouse, S. Bloomfield, P. Miller, *J. Anal. At. Spectrom.* **8** (1993) 1.
- [219] F. Poitrasson, S. H. Dundas, *J. Anal. At. Spectrom.* **14** (1999) 1573.
- [220] E. E. A. Bjorn, *Spectrochim. Acta Part B* **53** (1998) 1765.
- [221] M. T. Wei, S. J. Jiang, *J. Anal. At. Spectrom.* **14** (1999) 1177.
- [222] Hwang, Jiang, *J. Anal. At. Spectrom.* **12** (1997) 579.

- [223] L. Ebdon, M. E. Foulkes, H. G. M. Parry, C. T. Tye, *J. Anal. At. Spectrom.* **3** (1988) 753.
- [224] T. Hirata, T. Ohno, *J. Anal. At. Spectrom.* **16** (2001) 487.
- [225] S. J. Jiang, R. S. Houk, M. A. Stevens, *Anal. Chem.* **60** (1988) 1217.
- [226] S.D. Tanner, M. Paul, S. A. Beres, E. R. Denoyer, *At. Spectrosc.* (1995) 16.
- [227] S. D. Tanner, *J. Anal. At. Spectrom.* **10** (1995) 905.
- [228] D. J. Douglas, S. D. Tanner, "Fundamental considerations in ICP-MS" in *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, ed. A. Montaser, Wiley-VCH, New York, 1998.
- [229] P.T. Tanev, T.J. Pinnavaia, *Science* **267** (1995) 835.
- [230] P.T. Tanev, M. Chibwe, T.J. Pinnavaia, *Nature* **368** (1994) 321.
- [231] S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **60** (1938) 309.
- [232] B. Lee, Y. Kim, H. Lee, J. Yi, *Microporous mesoporous Mater.* **50** (2001) 77.
- [233] A. Dabrowski, Z. Hubicki, P. Podkoscinely, E. Robens, *Chemosphere* **56** (2004) 91.