

## RELAZIONE RELATIVA ALLA BORSA DI RICERCA DA TITOLO:

“Design di nanoremovalers di nuova generazione per il trattamento di acque”

Borsista: Claudio Cara

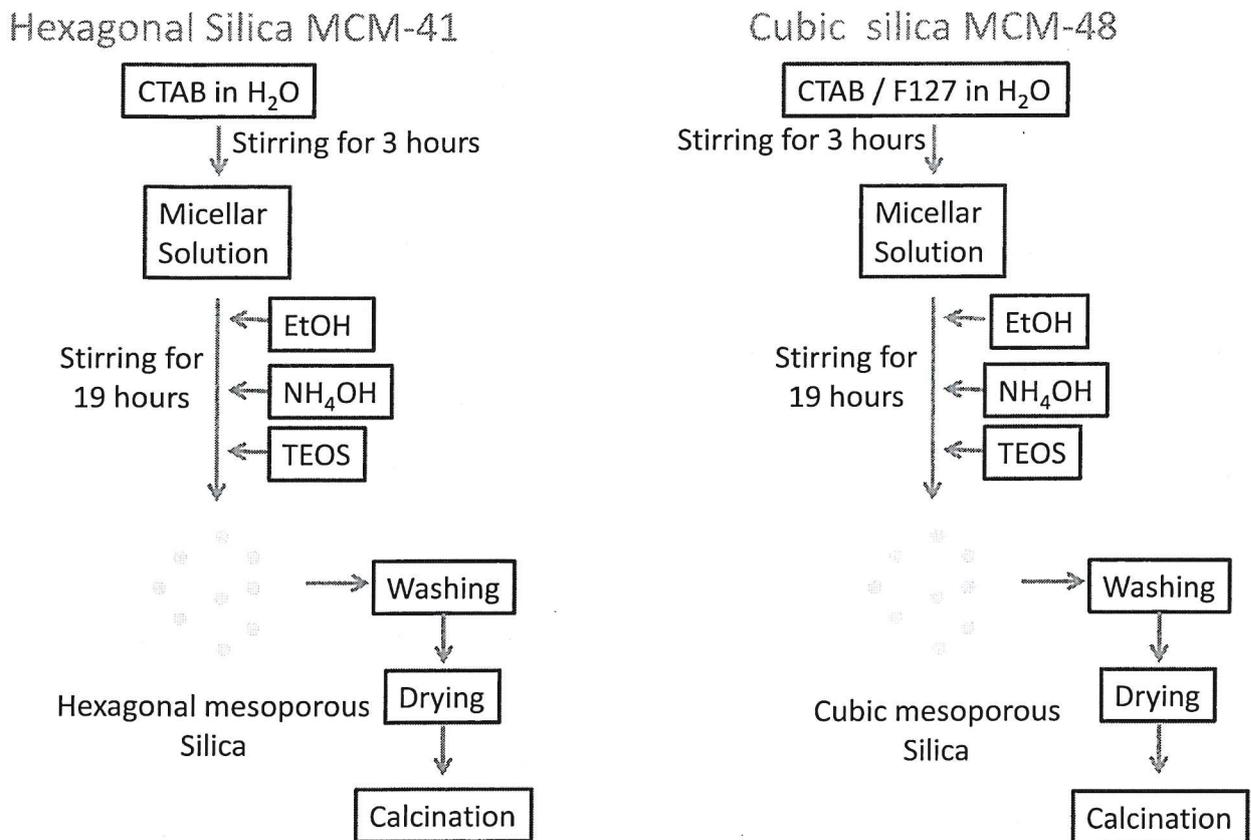
Responsabile scientifico: Carla Cannas

PERIODO: GIUGNO-OTTOBRE 2014

### 1. Introduzione

L'acqua è il componente più importante ed essenziale sulla terra per le attività vitali degli esseri viventi. Purtroppo, la qualità delle risorse idriche risulta pregiudicata dall'azione antropica (domestica, industriale e agricola), dai cambiamenti geologici ed ambientali. In tale contesto, una delle tematiche di grande attualità e certamente quella della rimozione degli inquinanti dalle acque contaminate. L'inquinamento può essere di natura inorganica (metalli e semimetalli pesanti quali cadmio, arsenico, cromo, mercurio, selenio, piombo, cobalto e zinco o anioni quali nitrati, solfati, fosfati, fluoruri, cloruri), di natura organica (pesticidi, fertilizzanti, idrocarburi, fenoli, detergenti, olii e grassi) o ancora di natura biologica (virus, batteri, alghe, funghi). Indipendentemente dal tipo di inquinamento, in letteratura tra i trattamenti più comuni si ritrovano la filtrazione (micro e ultra), la centrifugazione, la cristallizzazione, la sedimentazione e separazione per gravità, la precipitazione, l'ossidazione, l'osmosi inversa, lo scambio ionico, l'elettrolisi, e l'adsorbimento. Ognuno di questi metodi ha le proprie specificità legate al campo di applicabilità, all'efficienza e ai costi. In ogni caso, il processo di adsorbimento (un fenomeno di superficie che coinvolge generalmente forze di tipo fisico e talvolta deboli legami chimici) risulta essere tra i metodi più versatili perché può essere applicato per la rimozione sia di inquinanti solubili che insolubili, sia di tipo inorganico che organico e biologico. I limiti derivano principalmente dal fatto che per ogni inquinante esiste un diverso sorbente e che quindi, risulta piuttosto difficile la loro commercializzazione. Inoltre, tra i parametri critici da tenere in considerazione va certamente menzionato il pH e la composizione chimica dell'acqua da trattare. Un sorbente ideale dovrebbe avere elevata efficienza e ampia applicabilità in termini di numero di inquinanti che è capace di rimuovere e intervallo di pH e facilmente separabile una volta utilizzato. Una delle possibili soluzioni al fine di ampliare il campo di applicabilità dei sorbenti già esistenti, oltre a cercare di massimizzare l'area superficiale al fine di ottimizzare le sue capacità di rimozione, consiste nel sviluppare un unico materiale che possa svolgere più funzioni ossia capace di rimuovere inquinanti differenti di tipo inorganico e organico. La presenza di gruppi funzionali sulla superficie del sorbente potrebbe aumentare l'efficienza grazie alla formazione di veri e propri legami chimici. Da questo punto di vista il termine *sorbente* potrebbe essere più correttamente sostituito col termine

cetiltrimetilammonio; F127:polimero pluronico). La sintesi è stata effettuata utilizzando una miscela idroalcolica, nella quale il precursore della silice (tetraetilortosilicato, TEOS) reagendo con l'acqua in catalisi basica attraverso il noto processo sol-gel crea la rete silicea attorno all'agente templante. Qui di seguito vengono riportate schematicamente le procedure per le due tipologie di silici.



**Figura 1:**Rappresentazione schematica per l'ottenimento di MCM-41(sinistra) e MCM-48(destra)

(CTAB: bromuro di cetiltrimetilammonio; F127: polimero pluronico).

La procedura di sintesi è stata effettuata a temperatura ambiente all'interno di beute da 250 mL, mantenendo la soluzione in costante agitazione. Dopo pochi minuti dall'aggiunta del TEOS, la soluzione che fino a quel momento risultava trasparente, ha assunto un aspetto lattiginoso di colore bianco. Dopo 19 ore dall'aggiunta del precursore siliceo, la soluzione è stata sonicata e centrifugata a 4500 RPM nel caso dell' MCM-41 e 10000 RPM per l'MCM-48. Tale procedura ha portato alla separazione di un solido bianco che è stato successivamente lavato per cinque volte utilizzando 80 mL di una miscela 1:1 acqua-etanolo. La fase successiva, quella di essiccamento (Drying) è stata effettuata all'interno di una stufa alla temperatura di 60 °C per 48 ore. La successiva calcinazione effettuata con un forno a muffola alla temperatura di 550 °C per 4 ore con una velocità

dovuto alla rimozione delle molecole di CTAB e F127 e conseguente contrazione del volume poroso.

Al fine di verificare la formazione di silice e la totale rimozione del tensioattivo dopo il trattamento termico, sono state effettuate le analisi FTIR. La figura 3 riporta gli spettri FTIR dei due campioni, prima e dopo calcinazione effettuata a 550°C.

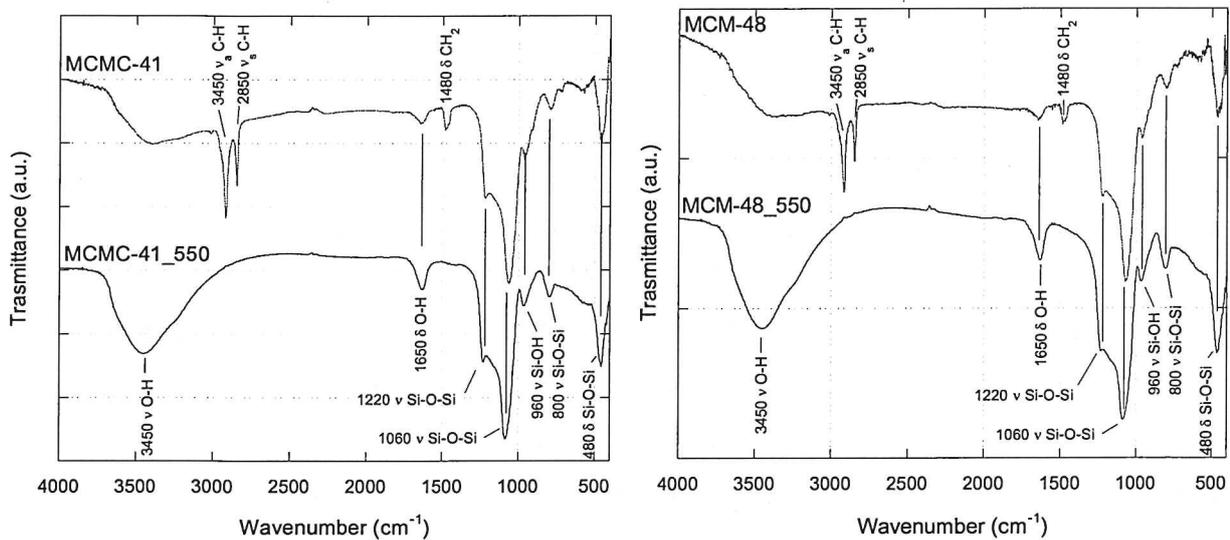
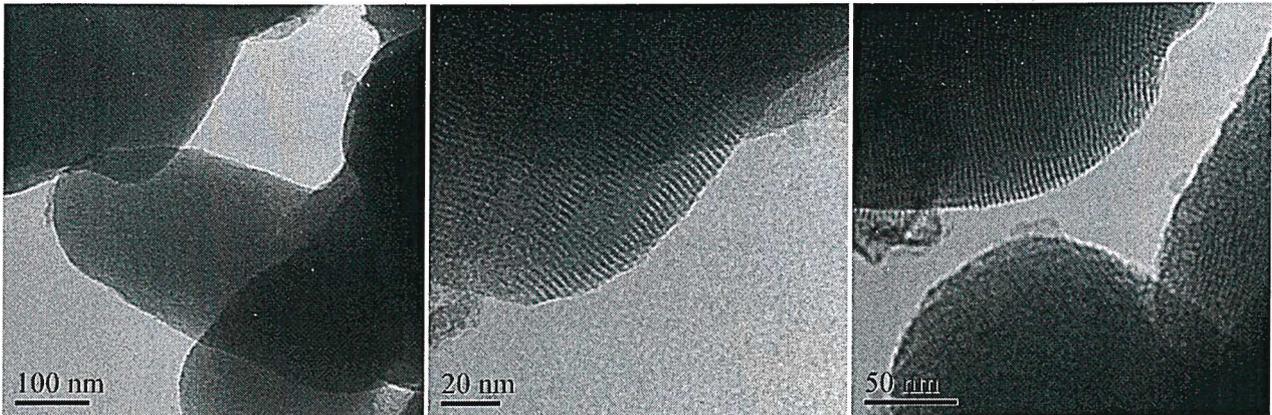


Figura 3. Spettri FTIR del campione MCM-41 e MCM-48

Gli spettri FTIR dei campioni MCM-41 e MCM-48 prima della calcinazione esibiscono, oltre alle bande della silice, una serie di assorbimenti attribuibili alla presenza di CTAB nel caso del campione MCM-41 e CTAB e F127 nel campione MCM-48: la stretching simmetrico ( $3010\text{ cm}^{-1}$ ) e asimmetrico ( $2920\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$ ) del gruppo  $\text{CH}_3$ , il bending ( $1450\text{ cm}^{-1}$ ) e il rocking ( $1400\text{-}720\text{ cm}^{-1}$ ) del gruppo  $\text{CH}_2$ . I campioni calcinati mostrano una serie di bande relative ai modi vibrazionali della silice pura: lo stretching simmetrico Si-O-Si ( $1240\text{ cm}^{-1}$ ,  $1060\text{ cm}^{-1}$ ,  $800\text{ cm}^{-1}$ ), lo stretching Si-OH ( $960\text{ cm}^{-1}$ ) e il bending O-Si-O ( $460\text{ cm}^{-1}$ ). Sono presenti inoltre una larga banda a  $3450\text{ cm}^{-1}$  e a  $1650\text{ cm}^{-1}$  relative allo stretching e al bending del gruppo O-H, che indica la presenza di acqua adsorbita all'interno del materiale mesoporoso. L'assenza delle bande relative al CTAB e al F127 suggerisce la completa rimozione del tensioattivo nella fase di calcinazione.

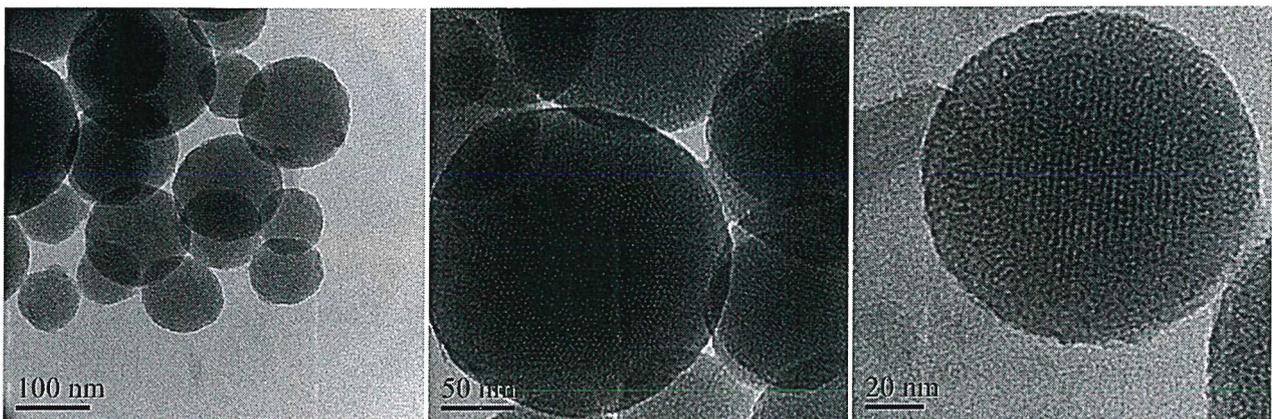
Allo scopo di studiare le proprietà tessiturali, sono state effettuate delle misure di fisisorbimento di azoto a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  sui campioni MCM-41\_550 e MCM-48\_550 dopo la fase di calcinazione. La Figura 4 riporta le isoterme di adsorbimento-desorbimento di azoto e la distribuzione delle dimensioni dei pori calcolata con il metodo di Barret-Joyer-Halenda (BJH).

dimensione molto varie. Le particelle risultano avere dimensioni medie maggiori di 500 nm, in ogni caso, come si può notare sulla foto sulla destra sono tutte caratterizzate da una struttura porosa ordinata.



**Figura 5.** Immagini TEM rappresentative del campione MCM-41\_550.

Il campione MCM-48\_550 risulta essere caratterizzato da particelle di forma sferica, di dimensione compresa tra i 50 nm e i 250 nm, anche in questo caso è possibile osservare una struttura porosa ben ordinata (foto a destra), che conferma i dati di diffrazione a basso angolo. In Figura 6 sono rappresentate alcune foto rappresentative del campione.



**Figura 6.** Immagini TEM rappresentative del campione MCM-48\_550

## **2.2 Sintesi dei compositi mediante impregnazione *post-sintesi* della silice mesoporosa.**

Le tecniche di impregnazione effettuate su silici mesoporosi caratterizzati da elevati sviluppi superficiali consentono di disperdere la fase attiva all'interno dei canali mesoporosi. Durante tale procedura, particolare attenzione deve essere posta per evitare distribuzioni disomogenee del precursore all'interno dei canali. Il metodo che offre il miglior risultato, cioè

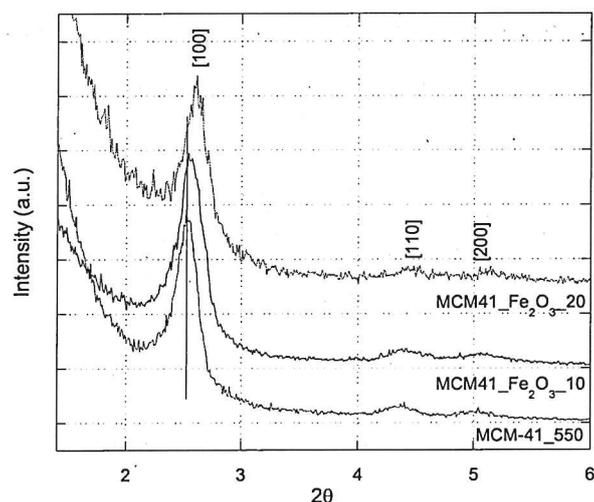


Figura 7. Pattern di diffrazione a basso angolo relativi ai campioni MCM-41\_550, MCM-41\_Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_10 e MCM-41\_Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_20.

E' possibile osservare che anche sui compositi MCM-41\_Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_10 e MCM-41\_Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_20 sono presenti i riflessi relativi a un ordine a lungo raggio esagonale della struttura porosa ([100]; [110] e [200]), indice del fatto che la struttura mesoporosa ordinata è stata preservata nonostante l'inserimento dell'ossido di ferro. E' inoltre possibile verificare un leggero shift dei riflessi verso  $\theta$  maggiori all'aumentare del carico di fase attiva utilizzata. Tale fatto può essere giustificato tenendo conto di un inspessimento delle pareti dei pori conseguente alla deposizione della fase di ossido di ferro sulle pareti.

La Figura 8 riporta i dati XRD ad alto angolo condotte in un' intervallo angolare  $2\theta=10^\circ-70^\circ$  ( $\lambda$  CuK $\alpha$ ) con step angolare 0.05 sulla silice MCM-41\_550 e sui due compositi.

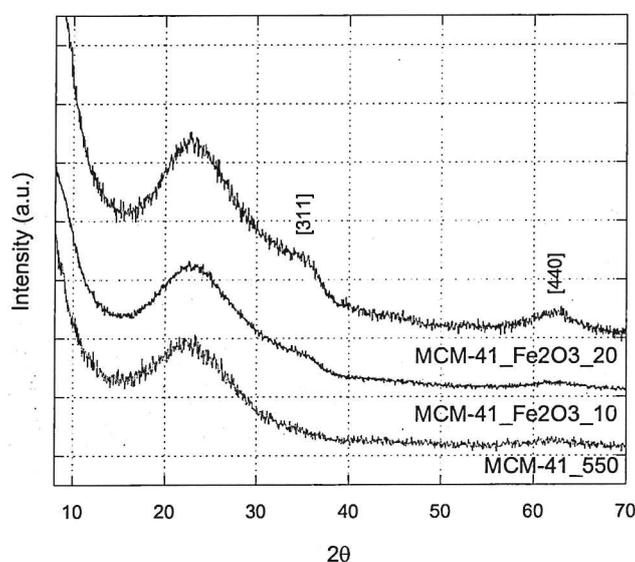
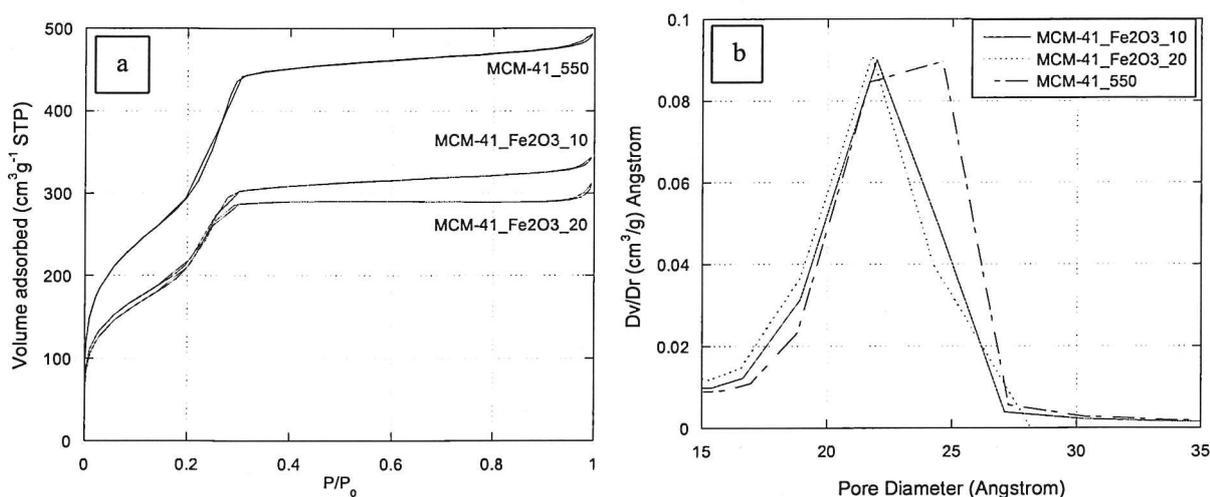


Figura 8: Pattern di diffrazione wide angle del campioni MCM-41\_550, MCM-41\_Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_10 e MCM-41\_Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_20.

Tutti i campioni mostrano, come atteso, una serie di bande relative ai modi vibrazioni della silice pura. L'assenza di bande attribuibili ai nitrati indica che il trattamento termico dopo la fase di impregnazione induce la decomposizione completa del sale. Non è inoltre riscontrabile nessuna banda relativa allo stretching Fe-O relativa alla fase attiva; ciò potrebbe essere dovuto al fatto che l'ossido disperso riveste le pareti dei canali creando uno strato molto sottile con elevato grado di disordine.

La Figura 11a riporta le isoterme di adsorbimento-desorbimento di azoto a  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  della silice MCM-41\_550 e dei due compositi a base di ossido di ferro. La forma delle curve risulta simile in tutti i casi a quella della matrice pura suggerendo che la struttura porosa è stata preservata.



**Figura 11.** a) Isotherme di adsorbimento-desorbimento, b) distribuzione dei pori dei campioni MCM-41\_550, MCM-41\_Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_10 e MCM-41\_Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_20.

La figura 11b riporta la distribuzione delle dimensioni dei pori determinata applicando il metodo BJH (Barrett-Joiner-Halenda) al ramo di desorbimento dell'isoterma. È possibile riscontrare come l'effetto di caricamento abbia modificato la distribuzione delle dimensioni dei pori, rendendola molto più stretta. La Tabella 3 riassume i valori di area superficiale specifica calcolata con il metodo BET ( $S_{\text{BET}}$ ), di volume poroso ( $V_p$ ) e di diametro medio dei pori ( $D_p$ ).

**Tabella 3:** Dati di fisisorbimento relativi ai campioni MCM-41\_550; MCM-41\_Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_10 e MCM-41\_Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_20.

Campione	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_p$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$D_{\text{pore}}$ (nm)
MCM-41	1436	0.8	2.4
MCM-41_Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _10	1012	0.6	2.4
MCM-41_Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _20	975	0.5	2.2

Data: 27/11/2014

Borsista:

Claudio Cara

Responsabile Scientifico:

Carla Cannas