



Ricerca di Sistema elettrico

Individuazione di materiali a elevata porosità per la Magnetic Induction Swing Adsorption (MISA) finalizzata al miglioramento dell'efficienza energetica dei processi separativi di miscele gassose

Mariangela Bellusci, Francesca Varsano, Aurelio La Barbera

Report RdS/PTR2019/065

INDIVIDUAZIONE DI MATERIALI A ELEVATA POROSITÀ PER LA MAGNETIC INDUCTION SWING ADSORPTION (MISA) FINALIZZATA AL MIGLIORAMENTO DELL'EFFICIENZA ENERGETICA DEI PROCESSI SEPARATIVI DI MISCELE GASSOSE

Mariangela Bellusci, Francesca Varsano, Aurelio La Barbera

Con il contributo di: G. Barbieri, U. De Angelis, G. De Santis, M. Pentimalli, L. Pilloni, E. Serra

Dicembre 2019

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 -I annualità

Obiettivo: N. 1 - Tecnologie

Progetto: 1.6 – Efficienza energetica dei prodotti e dei processi industriali

Work package: 3-Sviluppo di tecniche e soluzioni impiantistiche per l'efficientamento di processi industriali ad alta e bassa temperatura

Linea di attività: LA3.1-Individuazione di materiali ad elevata porosità per la Magnetic Induction Swing Adsorption (MISA)

Responsabile del Progetto: Miriam Benedetti

Responsabile del Work package: Miriam Benedetti

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 UNA PROPOSTA PER MIGLIORARE L'EFFICIENZA ENERGETICA DEI PROCESSI DI SEPARAZIONE DI MISCELE GASSOSE: NUOVI MATERIALI PER UNA TECNOLOGIA SEPARATIVA BASATA SUL RISCALDAMENTO A INDUZIONE.....	7
2.1 I PROCESSI DI SEPARAZIONE DI MISCELE GASSOSE A RIDOTTO CONSUMO ENERGETICO.....	7
2.2 SELEZIONE DEL PROCESSO DI SEPARAZIONE SUL QUALE IMPLEMENTARE LA MISA: LA MISCELA CO ₂ /N ₂	8
2.3 PROBLEMATICHE CONNESSE ALLA RIGENERAZIONE DEL SORBENTE.....	12
2.4 DESCRIZIONE DELLA TECNOLOGIA MISA.....	14
2.5 METAL-ORGANIC FRAMEWORKS: CARATTERISTICHE E METODI DI SINTESI.....	17
2.5.1 <i>Tecniche di sintesi</i>	21
2.5.2 <i>Cenni sulle metodologie meccanochimiche</i>	24
2.6 I MOF COMPOSITI.....	26
2.6.1 <i>Compositi magnetici dei Metal-Organic Framework</i>	26
3 STATO DELL'ARTE SUI MOF PIÙ PROMETTENTI ALLA SEPARAZIONE DI ANIDRIDE CARBONICA IN MISCELE POST-COMBUSTIONE E INDIVIDUAZIONE DEI MOF CHE SARANNO OGGETTO DI SPERIMENTAZIONE.....	29
3.1 STRUTTURA DEI MOF SELEZIONATI.....	35
3.2 RISULTATI PRELIMINARI: SINTESI DI UNO DEI MOF SELEZIONATI.....	42
4 CONCLUSIONI.....	47
5 APPENDICE: MATERIALI POROSI E LORO CARATTERIZZAZIONE MEDIANTE ADSORBIMENTO DI N ₂	48
5.1 VALUTAZIONE DELL'AREA SUPERFICIALE: MODELLO LANGMUIR E MODELLO BET.....	52
5.1.1 <i>Modello Langmuir</i>	52
5.1.2 <i>Il modello BET (Brunauer, Emmett e Teller)</i>	52
5.2 BET E MATERIALI MICROPOROSI.....	55
5.3 VALUTAZIONE DELLA POROSITÀ: METODI DI DUBININ, HORVART-KAWAZOE, T- E α- PLOT.....	56
5.3.1 <i>La teoria del riempimento dei micropori di Dubinin</i>	56
5.3.2 <i>Metodo di Horvath-Kawazoe per determinare la distribuzione delle dimensioni dei pori</i>	57
5.3.3 <i>T-plot e α₅-plot</i>	59
6 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	60

Sommario

L'energia richiesta per la separazione/purificazione delle materie prime rappresenta circa il 15% del consumo globale di energia e in molti cicli produttivi dell'industria chimica e petrolchimica le separazioni arrivano a consumare il 40-50% dell'energia di processo. Attualmente, le separazioni sono eseguite mediante distillazione criogenica, processi a membrana e processi di assorbimento.

Una valida alternativa per la separazione di molecole gassose è la separazione per adsorbimento che basandosi su interazioni deboli di molecole con substrati solidi è considerata molto promettente ai fini del risparmio energetico. Tuttavia il suo successo dipende dallo sviluppo di adsorbenti altamente efficienti (in termini di selettività, capacità di carico e cinetica di adsorbimento/rilascio), a basso costo e che necessitino di contenuti fabbisogni energetici per la loro rigenerazione.

Infatti, un fattore chiave per ridurre i costi energetici dei processi di separazione è l'ottimizzazione della rigenerazione dell'adsorbente. Ad esempio l'elevato costo energetico associato alla rigenerazione dei sorbenti è uno dei maggiori ostacoli per la diffusione delle tecnologie di cattura del carbonio alle centrali elettriche. Grandi quantità di energia elettrica (il 40% della capacità dell'impianto) sono necessarie per generare le modifiche di pressione richieste per i processi di desorbimento. Precedenti ricerche hanno dimostrato che materiali responsivi a varie forme di radiazione possono avere grandi effetti sui costi energetici associati alla rigenerazione.

L'attività proposta ha come obiettivo lo sviluppo di una **nuova tecnologia separativa** a migliorata efficienza energetica, la **MISA (Magnetic Induction Swing Adsorption)**, basata sull'impiego di materiali porosi a base di networks metallorganici (MOF) e loro compositi con nanoparticelle magnetiche (MFCs-Magnetic Framework Composites) responsivi a uno stimolo elettromagnetico.

Il processo MISA si basa su un'azione di tipo termico per rigenerare l'adsorbente saturato con la molecola ospite. A differenza delle tecnologie tradizionali, dove il calore necessario al processo rigenerativo viene fornito dall'esterno, il processo di riscaldamento dei MFCs proposti è rapido, localizzato e indiretto. Le nanoparticelle magnetiche sottoposte a campo elettromagnetico esterno dissipano l'energia *in-situ*, permettendo di superare il limite della natura isolante dei materiali generalmente utilizzati per lo scopo e mitigando il problema del trasferimento di calore durante la rigenerazione.

Nella prima parte del report sono brevemente descritte le tecnologie separative che si utilizzano attualmente in campo industriale, i vantaggi derivanti della nuova tecnologia MISA ed una panoramica dei materiali utilizzabili in tale ambito. Poiché l'attività del triennio prevede un grande lavoro sperimentale volto alla sintesi di materiali innovativi (i MOF e loro compositi) una sezione del report è dedicata alla descrizione di questi materiali, alle metodologie sintetiche utilizzate per la realizzazione dei MOF e dei loro compositi ed alle tecniche utilizzate per caratterizzarne le proprietà funzionali (adsorbimento di molecole gassose). A seguire sono riportati i risultati di una ricerca volta alla definizione di quali, tra le migliaia di MOF presenti in letteratura, sono i più adatti come sorbenti da testare in processi separativi d'impatto nell'industria chimica ed energetica quali ad esempio miscele gassose CO₂/N₂. Infine, sono riportati alcuni risultati preliminari relativi alla sintesi di un MOF a base Cu, potenzialmente promettente ai fini dell'applicazione proposta.

1 Introduzione

L'industria chimica italiana, secondo l'ultima indagine di Federchimica [1], grazie a un valore della produzione pari a quasi 56 miliardi di euro, si conferma il terzo produttore europeo con una quota del 10% e l'undicesimo al mondo. I prodotti chimici sono utilizzati in tutte le attività economiche, dall'agricoltura (5,2%) ai servizi (12,7%) ai consumi delle famiglie (14,6%) con una quota preponderante nell'industria (67,5%). La competitività della produzione chimica industriale è legata a diversi fattori esterni e tra questi il costo dell'energia riveste un ruolo considerevole poiché il settore chimico industriale è al secondo posto in Italia, dopo la siderurgia, per consumi energetici. Pertanto, adoperarsi a una riduzione dei consumi è un obiettivo fondamentale in una logica di competitività e sostenibilità del sistema paese.

I prodotti chimici sono realizzati mediante una combinazione di processi che includono sintesi, separazione e purificazione. Queste ultime sono sovente operazioni particolarmente energivore. I metodi tradizionali d'ingegneria chimica di separazione e purificazione comprendono distillazione, cristallizzazione, adsorbimento, processi a membrana, assorbimento e strippaggio ed estrazione. Si stima che l'energia richiesta per la separazione/purificazione delle materie prime rappresenti circa il 15% del consumo globale di energia [2] e in molti cicli produttivi dell'industria chimica e di raffinazione del petrolio le operazioni di separazione arrivano a consumare il 40-50% dell'energia di processo. Numerose sono le forze in campo per sviluppare processi separativi meno energivori. Infatti, tecnologie e sistemi di separazione più efficienti sono fattori critici per la sostenibilità a lungo termine delle industrie; riducono le emissioni di rifiuti e di gas serra, migliorano l'efficienza energetica e aumentano la produttività.

Portiamo in evidenza qui alcune classi macroscopiche di separazioni, il cui efficientamento avrebbe un grande impatto a causa della loro importanza in termini di volume ed energia impiegata: idrocarburi dal greggio, alcani da alcheni, terre rare dai minerali, benzene dai derivati, gas serra da emissioni industriali (CO_2 /aria, CH_4 /aria) e addolcimento del gas naturale (CO_2/CH_4 , N_2/CH_4 , $\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_4$). Per oltre 70 anni molte delle suddette separazioni sono state eseguite mediante distillazione (criogenica o frazionata). La distillazione, la separazione dei liquidi per evaporazione e condensazione, è di gran lunga la tecnica di separazione più utilizzata nell'industria chimica e della raffinazione, ed è anche il più grande consumatore di energia. L'efficienza exergetica della distillazione è tuttavia molto bassa, circa il 10%.

Ultimamente, sempre con l'intenzione di rendere i processi di separazione meno energivori sono state sviluppate e in taluni casi implementate tecnologie di separazione che si basano su processi di assorbimento in cui il gas o la molecola da separare dalla miscela si lega chimicamente con un reagente, adsorbimento (chemisorbimento e fisorbimento di molecole gassose su superficie di un solido poroso) e processi di separazione a membrana [3, 4]. Il grande vantaggio di tecnologie basate sul chemisorbimento è l'elevata selettività verso le molecole da catturare grazie ad interazione sito-specifiche fra molecole target e sorbente. La molecola viene, infatti "fissata" sul supporto che costituisce il letto fisso o mobile dello stadio di separazione, per essere successivamente rilasciata in modo controllato. La rigenerazione dei letti sorbenti tuttavia richiede un consumo di energia che in taluni casi, quali ad esempio quello della rigenerazione dei letti sorbenti ad ammine utilizzati nella cattura della CO_2 in ambito industriale, può divenire la principale fonte di consumo di energia di processo e impattare in modo sostanziale sulla bolletta energetica di tutti i processi produttivi che richiedono una de-carbonizzazione. E' in questo ambito che si propone di rendere più energeticamente efficiente il processo di rigenerazione dei letti mediante lo sviluppo di materiali sorbenti in grado di rilasciare le molecole catturate sotto lo stimolo di un campo elettromagnetico alternato. Infatti, la capacità che hanno i materiali ferromagnetici di dissipare energia quando immersi in un campo elettromagnetico alternato può essere sfruttata per riscaldare mediante induzione un letto sorbente dal suo interno, ottimizzando in questo modo il trasferimento di energia e riducendo gli sprechi associati al trasferimento di calore dall'esterno all'interno di un letto attraverso le pareti esterne. L'idea di utilizzare l'induzione per la rigenerazione dei letti sorbenti è molto recente [5] e va sotto il nome di **MISA-Magnetic Induction Swing Adsorption**. L'implementazione della MISA in ambito industriale è legata allo sviluppo di materiali compositi avanzati a elevata area superficiale

(>1000m²/g), stabili nelle condizioni di processo e rispondenti allo stimolo elettromagnetico esterno. Questi sono costituiti da una componente selezionata per le proprietà chimico fisiche adeguate alla cattura della molecola da separare, ed una componente magnetica in grado di rispondere in modo efficiente al campo magnetico esterno. Poiché la risposta alla cattura e al rilascio della molecola ospite dipende dal materiale sviluppato, tale tecnologia può essere implementata su una vasta gamma di processi di separazione con differenti requisiti di temperatura.

In questo progetto si è deciso di utilizzare come sorbente una classe di materiali metallorganici, i **MOF**, in considerazione della loro elevata superficie specifica (fino a 10000m²/g) e della possibilità di modularne le proprietà sorbenti grazie alla versatilità chimica di questa classe di composti. Tali materiali, selezionati in base alla composizione della miscela di gas da separare saranno realizzati in forma composita con nanoparticelle di materiale magnetico.

2 Una proposta per migliorare l'efficienza energetica dei processi di separazione di miscele gassose: nuovi materiali per una tecnologia separativa basata sul riscaldamento a induzione.

L'utilizzo efficiente delle risorse energetiche applicato alle operazioni di separazione è di grande interesse per tutto il settore industriale chimico ed energetico in quanto le separazioni sono operazioni particolarmente energivore e presenti in tutti i processi produttivi. Lo sviluppo di tecnologie separative con migliorata efficienza energetica è strettamente correlato alla ricerca di materiali innovativi con selettività e capacità di carico sempre più elevate e facile rigenerabilità.

2.1 I processi di separazione di miscele gassose a ridotto consumo energetico.

La tecnica di separazione più utilizzata in ambito industriale (nell'industria chimica e della raffinaria), è la distillazione criogenica e/o frazionata. Sovente, è anche il più grande consumatore di energia di processo a causa dell'enorme densità di energia necessaria all'evaporazione o alla condensazione criogenica di notevoli masse di liquido o gas.

Nel tentativo di ridurre i costi associati alle separazioni e purificazioni sono stati sviluppati nell'ultimo secolo numerosi processi alternativi basati su membrane e/o su letti sorbenti. Qui di seguito richiamiamo brevemente i principi di funzionamento di tali processi e le operazioni che richiedono consumo di energia.

- **Processi di separazione a membrana:** i processi di separazione che coinvolgono le membrane prevedono due fasi (liquide o gassose) fisicamente separate da una terza fase, la membrana. Il fluido in uscita dal processo di produzione (reattore) viene separato nel permeato (i materiali che attraversano la membrana) e nel retentato (la porzione dell'alimentazione trattenuta dalla membrana). Il trasporto di materiali tra le fasi permeato e retentato è controllato dal tipo di membrana utilizzata e dalle condizioni operative. Una o più specie nella miscela attraversa la membrana meglio delle altre, e la fase di permeato si arricchisce di queste specie man mano che la fase di ritenzione si esaurisce. Una misura (parametro) della bontà della membrana è fornita dalla selettività per la specie selezionata. I processi a membrana in genere non comportano un cambiamento di fase e quindi non comportano un calore specifico di vaporizzazione (come la distillazione) o un calore specifico di cristallizzazione (come la cristallizzazione). Poiché non vi è alcun cambiamento di fase, le membrane altamente selettive possono, in diverse circostanze, realizzare separazioni con molta meno energia rispetto ad altri metodi. Rispetto ai processi di distillazione si prevede una riduzione del 40-60% del consumo di energia primaria nella separazione molecolare chiave. Tuttavia, l'energia aggiuntiva richiesta per creare una differenza di pressione, la necessità di avere elevate selettività, le problematiche connesse all'invecchiamento delle membrane nonché le pessime economie di scala sono attualmente fattori che ne limitano la diffusa applicazione.
- **Assorbimento e adsorbimento:** L'assorbimento si riferisce al trasferimento di uno o più componenti di una fase gassosa in una fase liquida. Diversamente dai processi a membrana, le molecole gassose si legano chimicamente alla fase liquida fino a esaurimento del sorbente che deve essere rigenerato in un momento successivo. I processi di assorbimento hanno l'indiscusso vantaggio di essere molto selettivi ma il recupero delle specie assorbite e la rigenerazione del sorbente richiede generalmente elevate quantità di energia.
L'adsorbimento è il fenomeno in virtù del quale ha luogo un accumulo selettivo su una superficie solida di molecole contenute in una miscela gassosa posta a contatto con la superficie stessa. Il fenomeno coinvolge dunque un processo di ripartizione di diversi componenti in corrispondenza dell'interfase solido-fluido e si differenzia dal fenomeno dell'assorbimento nel quale la

distribuzione selettiva dei componenti gassosi coinvolge completamente la fase liquida. L'interazione tra la fase solida e il gas sovrastante può essere di tipo fisico (fisisorbimento o di tipo chimico (chemisorbimento). Nel caso del fisisorbimento le forze di interazione sono forze tipo van der Waals (ordine di grandezza dei legami 1-50 kJ/mol) e il processo è esotermico e altamente reversibile. Nel chemisorbimento le energie di interazione sono più forti (50-500 kJ/mol), il processo è esotermico, selettivo ma scarsamente reversibile.

Uno dei fattori chiave per valutare, in termini di risparmio energetico, l'applicabilità della separazione mediante adsorbimento ai processi industriali di separazione e/o purificazione dei gas è la quantità di energia necessaria alla rigenerazione degli adsorbenti e la durata del processo rigenerazione.

La tecnologia individuata in questo progetto, la *Magnetic Induction Swing Adsorption-MISA*, è un processo di separazione per adsorbimento e si configura come una risposta adeguata alla necessità di riduzione dei consumi in quanto, com'è noto, l'induzione, tra i vari processi di riscaldamento, è di gran lunga il processo più efficace in termini di trasferimento di energia (fino a 30000W/cm² contro i 1000W/cm² della fiamma e 20W/cm² della conduzione)[6]. Nei paragrafi successivi il funzionamento della tecnologia sarà descritto in dettaglio.

2.2 Selezione del processo di separazione sul quale implementare la MISA: la miscela CO₂/N₂

Le emissioni di CO₂ derivante dalla combustione del carbone per la produzione di elettricità rappresenta il 30-40% del contributo antropogenico totale di anidride carbonica. Nonostante le proiezioni mostrino che l'utilizzo di fonti di energia rinnovabili abbia la velocità di crescita maggiore rispetto a fonti fossili e nucleari, il carbone rimane il combustibile maggiormente utilizzato per scopi industriali. Inoltre, il consumo di gas naturale aumenterà del 40% tra il 2018 e il 2050. Questo fa sì che le emissioni di anidride carbonica legate alla generazione di energia aumentino dello 0.6% annuo tra il 2018 e il 2050. Nonostante movimenti di opinione mondiali si siano mobilitati per indurre i governi a ridimensionare drasticamente le emissioni antropiche, la produzione di energia basata sul carbone non sembra destinata a diminuire nel prossimo futuro a causa delle grandi riserve disponibili per l'estrazione, e della crescente domanda di energia. Ad esempio, in Cina, che ha superato gli Stati Uniti come il più grande emettitore di gas serra nel 2006, si prevede un aumento dell'uso del carbone per la produzione di elettricità a una velocità del 3,5% per anno da 2,3 trilioni di kW h nel 2007 a 7,8 trilioni di kW h nel 2035. Un trend simile è previsto su scala globale, dove la produzione di elettricità da carbone e gas dovrebbe aumentare da 11,8 trilioni di kW h nel 2007 a 21,9 trilioni kW h nel 2035 [7]. In questo scenario, l'installazione di sistemi di separazione di CO₂ all'interno delle centrali elettriche è indispensabile per ridurre le emissioni annuali globali, nonché l'impatto ambientale di un quadro energetico nel breve e medio termine fino a quando potranno essere utilizzate fonti energetiche più sostenibili.

Facendo riferimento alle centrali elettriche, ci sono tre principali scenari in cui lo sviluppo e l'utilizzo di nuovi materiali avanzati potrebbero servire a ridurre le richieste energetiche per la cattura di CO₂ e quindi il costo dell'elettricità [8].

- Cattura post-combustione: la CO₂ viene rimossa dal flusso di gas che risulta dalla combustione del *fuel* utilizzato (carbone o idrocarburi) in aria. Questa è principalmente una separazione CO₂/N₂ dovuta all'alto contenuto di N₂ nell'aria utilizzata per la combustione ed è stata la strategia più esplorata fino ad oggi poiché un sistema di cattura post-combustione potrebbe essere facilmente adeguato a centrali elettriche già esistenti.
- Cattura pre-combustione: può essere eseguita dopo gassificazione del carbone prima della combustione. Questa ha il vantaggio di essere una separazione più facile rispetto a CO₂/N₂. Una volta che il CO₂ viene rimosso dalla miscela di gas, l'H₂ viene quindi utilizzato per la generazione di elettricità, con conseguente solo H₂O come sottoprodotto.

- Combustione in O_2 puro del carbone o del gas naturale. In questo caso, viene eseguita una separazione O_2/N_2 dall'aria e l' O_2 viene diluito con CO_2 prima della combustione, portando a un *fuel gas* che può essere efficientemente separato usando tecnologie esistenti.

Da quanto riportato si può notare come ciascuno dei tre processi richiede una separazione di gas, e vi è la necessità di materiali con proprietà diverse secondo il tipo di separazione. Questo serve a sottolineare l'importanza dell'ottimizzazione dei materiali, che sarà essenziale nello sviluppo della prossima generazione materiali per scopi separativi.

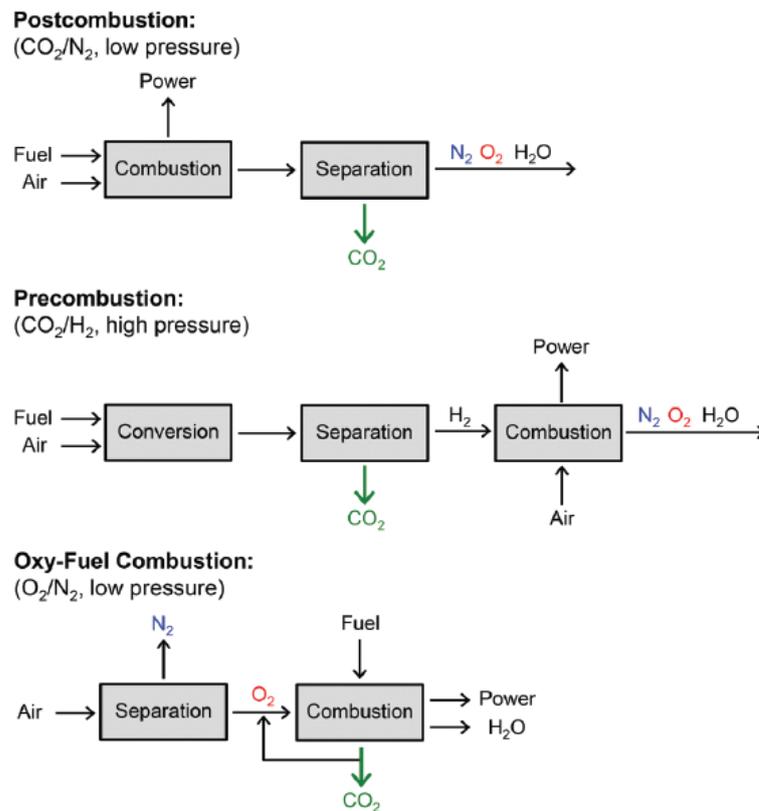


Figura 1. Schema dei tipi di separazioni necessari alla successiva cattura di CO_2 . La separazione principale richiesta per ogni tipo di processo è indicata in parentesi. La separazione CO_2/N_2 a bassa pressione è il processo selezionato sul quale implementare la MISA a causa della sua diffusione in ambito industriale.

Attualmente, la più grande sfida per abbattere i costi dell'implementazione di sistemi per la separazione di CO_2 all'interno di centrali elettriche è lo sviluppo di nuovi materiali che presentino proprietà fisiche e chimiche adeguate ad essere utilizzati all'interno di sistemi reali a ridotto fabbisogno energetico. I materiali che saranno sviluppati nell'ambito del progetto hanno lo scopo di rendere più efficiente la separazione delle miscele CO_2/N_2 a bassa pressione. In Tabella 1 è riportata la composizione di un tipico gas di post-combustione. A causa della concentrazione relativamente bassa di CO_2 (15-16%) e le grandi quantità di N_2 (73-77%) proveniente dall'aria in cui il combustibile è bruciato, è cruciale sviluppare materiali con un'elevata **selettività** nei confronti della CO_2 affinché questa sia completamente rimossa dal flusso di gas.

Tabella 1. Tipica composizione del gas di postcombustione per un impianto a carbone [9].

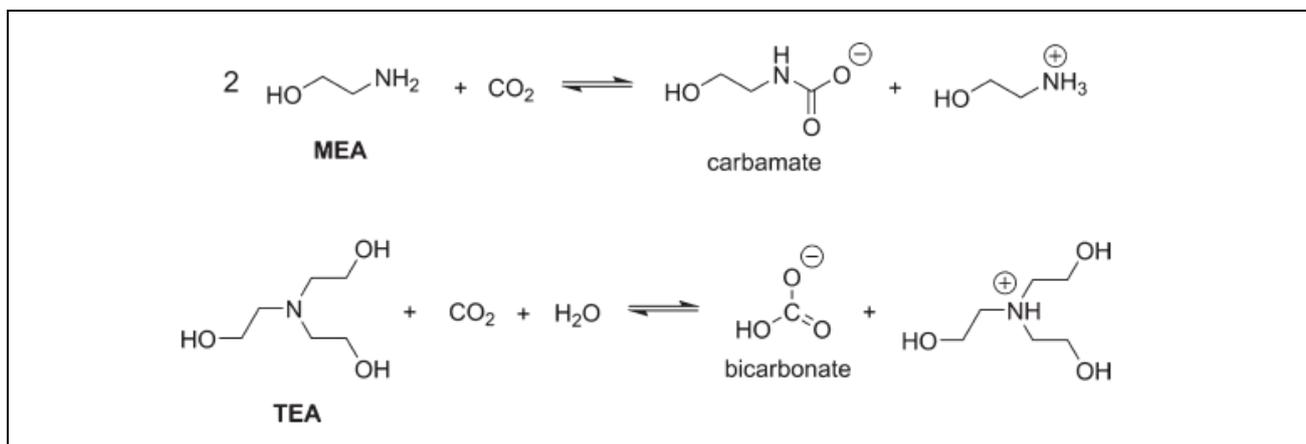
Molecola	Concentrazione (%vol)
N ₂	73-77
CO ₂	15-16
H ₂ O	5-7
O ₂	3-4
SO ₂	800ppm
SO ₃	10ppm
NO _x	500ppm
HCl	100ppm
CO	20ppm
Idrocarburi	10ppm
Hg	1ppb

Altro parametro essenziale per ottimizzare l'energia richiesta dal processo di separazione è l'**affinità** del materiale nei confronti della CO₂. Infatti, un'interazione chimica troppo forte comporta un elevato fabbisogno energetico per il successivo desorbimento. D'altra parte interazioni deboli, pur riducendo il costo di rigenerazione, comporterebbero selettività basse rispetto agli altri componenti del flusso di gas. Infine, il materiale con selettività e affinità ottimizzate, deve presentare un'alta stabilità nelle condizioni di cattura e rigenerazione, in modo tale che possa essere utilizzato a lungo. Infine, qualora i volumi di CO₂ che devono essere rimossi dal gas siano considerevoli, i materiali selezionati dovrebbero assorbire CO₂ ad alta densità, in modo tale che il volume del letto adsorbente può essere ridotto al minimo.

Di seguito descriviamo le principali classi di materiali utilizzate per la cattura della CO₂, ossia soluzioni acquose di ammine e solidi porosi, come zeoliti e carboni attivi. Come vedremo, nessuno dei materiali soddisfa tutti i requisiti menzionati sopra, e questo evidenzia l'urgente necessità di nuovi materiali con caratteristiche migliori.

Ad oggi, le soluzioni di composti chimici contenenti gruppi funzionali alcolici e amminici (alcanolammine) sono ancora considerati lo stato dell'arte nonostante siano note da molti decenni. Le ammine reagiscono mediante un attacco nucleofilo con il carbonio della CO₂ formando un legame C-N, e, a seconda dell'ammina selezionata, ciò provoca la formazione di un carbammato o bicarbonato, come mostrato nello schema 1 [10]. L'affinità di queste molecole per la CO₂ può essere modulata in una certa misura modificando la sostituzione dell'ammina, sebbene le interazioni in gioco di solito richiedono un elevato apporto di energia per la scissione di questo legame, e quindi per il successivo rilascio di CO₂. In effetti, nel caso delle alcanolammine l'entalpia di assorbimento è nel range di 50-100 kJ/mol a 298 K e bassi carichi di CO₂ [11].

Schema 1. Reazione della CO₂ con monoetanolammina (MEA) e trietanolammina (TEA)



La monoetanolamina (MEA, Schema 1) è l'alcanolammina più studiata per lo scopo ed è di solito sciolta in acqua a una concentrazione di circa 20-30 wt%. In questo caso, la reazione di 2 equivalenti di MEA con CO₂ provoca la formazione di una specie anionica di carbammato e un catione di ammonio. La capacità lavorativa totale di una soluzione di MEA al 30% in peso è compresa tra il 2,1 e il 5,5% in peso, a seconda della specifica configurazione del processo di *scrubbing* [12]. In alcuni casi, la MEA viene utilizzata in miscele con alcanolamine secondarie o terziarie, come dietanolamina (DEA) e trietanolamina (TEA). Nel caso della TEA, principalmente si ha la formazione di bicarbonato anziché di carbammato. Anche la stechiometria delle reazioni ha un impatto rilevante sulla massima capacità di carico della CO₂, le ammine primarie interagiscono con la CO₂ in un rapporto 2 a 1 mentre le secondarie e le terziarie in un rapporto di 1 a 1. Per quanto riguarda l'entalpia associata alle due reazioni mostrate nello Schema 1, la specie bicarbonato è meno stabile rispetto al composto di carbammato, con conseguente più facile rilascio. L'energia necessaria per il desorbimento di CO₂ in generale diminuisce nell'ordine ammina 1° > 2° > 3°, sebbene l'energia totale di rigenerazione all'interno di un sistema di cattura reale dipende anche da altri fattori, come la concentrazione dell'ammina.

Le soluzioni acquose di alcanolammina hanno diversi limiti come assorbenti per la cattura di CO₂ su larga scala. Primo, le soluzioni sono relativamente instabili sotto riscaldamento, il che limita le temperature utilizzabili per la completa rigenerazione. La decomposizione dell'ammina per effetto della temperatura si traduce in una diminuzione delle prestazioni assorbenti nel tempo, diminuendo la durata delle soluzioni. Le soluzioni di ammina sono anche corrosive verso i recipienti in cui sono contenute, anche se questo è solitamente impedito dall'aggiunta di inibitori della corrosione o limitando la concentrazione delle specie amminiche al di sotto 40% in peso. Questo è un grave svantaggio poiché una più bassa concentrazione determina un più grande volume di acqua che deve essere riscaldato per rigenerare il materiale. Infatti, l'elevata capacità termica dell'acqua ($c_p=4.18 \text{ JK}^{-1}\text{g}^{-1}$) rappresenta il principale contributo ai costi energetici per la rigenerazione. La capacità termica di soluzioni di MEA al 20 e 40 mol % sono vicine alle capacità termiche dell'acqua pura e questa è la principale ragione per cui solidi porosi adsorbenti, che possono avere capacità termiche molto più basse, sono visti come una promettente strategia per ridurre i costi energetici di rigenerazione [13].

Le attuali tecnologie separative basate su ammine acquose assorbono CO₂ dalla miscela di gas con elevata selettività ma richiedono elevate quantità di energia (circa il 30% della potenza prodotta nella centrale elettrica) [14]. Come visto, l'energia richiesta deriva principalmente dalla necessità di riscaldare le grandi quantità di acqua in cui l'ammina è disciolta, e dall'energia necessaria a rompere il legame C-N che si forma nell'interazione tra CO₂ e l'ammina.

Una classe di materiali studiati nel contesto di *upgrading* del gas naturale e della cattura di CO₂ da post-combustione sono le zeoliti, ossia alluminosilicati porosi che possiedono alta stabilità chimica e termica. A titolo di esempio, la zeolite 13X che possiede una discreta area superficiale ($S_{\text{BET}} = 726 \text{ m}^2/\text{g}$) e un volume microporoso di $0.25 \text{ cm}^3/\text{g}$, ha mostrato promettenti capacità di carico per la CO₂ a temperatura ambiente (16.4% a 0.8 bar e 298K) [15]. La grande varietà di strutture che esibisce questa classe di materiali permette di modulare le performances di adsorbimento in base alla composizione chimica o specifici aspetti strutturali del composto. Ad esempio, è stato osservato che il rapporto Si/Al del materiale può avere un impatto significativo sull'adsorbimento dentro la zeolite, con cruciali implicazioni sulla selettività e sui costi di rigenerazione associati al processo di cattura.

In confronto all'adsorbimento su soluzioni di alcanolammine, impianti pilota a base di zeoliti su piccola scala hanno mostrato adsorbimenti di CO₂ più rapidi e richieste energetiche più basse [16]. Tuttavia, molte delle zeoliti studiate si saturano velocemente con i residui di vapor d'acqua presenti nella miscela di gas e, di conseguenza la capacità di adsorbimento diminuisce nel tempo. Inoltre, l'elevata entalpia di adsorbimento porta a temperature di desorbimento relativamente alte [17]. L'elevata stabilità delle zeoliti, accoppiata con il loro basso costo e la ben sviluppata struttura chimica rende questi materiali un attrattivo target per l'uso nella separazione della CO₂.

I carboni attivi costituiscono una classe di materiali alternativi utilizzati nei processi di cattura della CO₂. Essi agiscono per fisisorbimento. Questi materiali sono forme porose amorfe di carbonio preparati

mediante pirolisi di vari tipi di resine, ceneri e biomasse contenenti carbonio. Il potenziale elettrico relativamente uniforme sulla superficie dei carboni attivi determina basse entalpie di adsorbimento per la CO₂ ma le capacità di carico a bassa pressione rispetto alle zeoliti sono più basse. Tuttavia, grazie ad un'elevata superficie specifica mostrano capacità di adsorbimento a alte pressioni più elevate. Uno studio recente ha dimostrato che il limite superiore per la capacità di adsorbimento della CO₂ su carboni attivi è circa 10-11 wt% nelle condizioni di post-combustione mentre raggiunge 60-70% nelle condizioni di pre-combustione [18]. Un ulteriore vantaggio dei carboni attivi rispetto alle zeoliti è che la loro natura idrofobica comporta un ridotto effetto dell'acqua presente e conseguentemente non risentono di problemi di decomposizione o ridotte capacità di carico in presenza di acqua. Inoltre, richiedono più basse temperature di rigenerazione.

La necessità di sviluppare materiali più performanti ha portato all'ideazione di materiali ibridi che racchiudano le proprietà descritte finora. Infatti, combinando l'elevata affinità per la CO₂ delle ammine e i vantaggi dell'uso di un adsorbente solido poroso si possono sviluppare nuovi materiali quali ad esempio sorbenti solidi nei quali le ammine sono innestate nelle superfici interne di carboni attivi o zeoliti [8].

Le attività di ricerca sono al momento concentrate su altre classi di materiali porosi che stanno emergendo come potenziali adsorbenti nelle applicazioni per la cattura di CO₂: i *metal-organic frameworks* (MOF) e i frameworks organici covalenti (Covalent Organic Frameworks-COF), la silice funzionalizzata con ammine e i polimeri microporosi [19]. In particolare, l'elevata processabilità meccanica dei polimeri (che è uno dei vantaggi significativi rispetto ai materiali porosi cristallini convenzionali) può essere usata per sviluppare il materiale nella forma desiderata, quale ad esempio sottoforma di membrane. Inoltre, sebbene l'intrinseca selettività dei polimeri sia spesso limitata, la produzione di materiali compositi, in cui materiali porosi cristallini sono incorporati in fasi polimeriche, può garantire l'ottenimento di nuovi materiali con migliorate proprietà.

È evidente come sia ancora necessario del lavoro di ricerca per identificare la classe di materiali più promettente per la separazione della CO₂.

2.3 Problematiche connesse alla rigenerazione del sorbente

In qualsiasi processo di separazione, l'adsorbente deve essere rigenerato dopo ogni ciclo di adsorbimento. La rigenerazione di un solido adsorbente è tipicamente realizzata mediante *Temperature Swing Adsorption* (TSA), *Pressure Swing Adsorption* (PSA), *Vacuum Swing Adsorption* (VSA) o una combinazione di questi processi. In tutti i casi, l'adsorbente solido sarà opportunamente impacchettato in una colonna a letto fisso e l'adsorbato verrà desorbito dal materiale aumentando la temperatura (TSA) o riducendo la pressione (PSA e VSA) del letto.

Nei processi di rigenerazione PSA o VSA, la pressione della colonna è abbassata dopo il ciclo di adsorbimento per far desorbire il gas catturato.

Nel processo PSA, il gas in ingresso è compresso e flussato attraverso la colonna fino a saturazione. Quando la valvola di ingresso è chiusa, la pressione della colonna diminuisce verso la pressione ambiente. Il calo di pressione desorbe significative quantità di adsorbato dalla superficie che eluisce dalla colonna. In modo simile, il processo VSA abbassa la pressione della colonna a pressione subatmosferica dopo l'adsorbimento a più alta pressione. Il vuoto applicato alla colonna rimuove il gas adsorbito dai pori.

Poiché il gas di post-combustione è rilasciato a pressioni vicine a quell'ambiente, comprimere o applicare un vuoto a un così grande volume di gas è costoso e quindi il processo TSA è il più praticabile [20,21].

Data la possibilità di utilizzare calore di bassa qualità dagli impianti delle centrali elettriche come fonte di energia per la rigenerazione, il processo TSA è particolarmente promettente per molti processi di cattura di CO₂ [22]. In un ciclo TSA (Figura 2) l'adsorbente saturo è riscaldato da temperatura ambiente alla temperatura ottimale di desorbimento del materiale. Appena aumenta la temperatura, le molecole di gas desorbono dalla superficie dell'adsorbente e l'aumento della pressione guida i gas desorbiti fuori dalla colonna. Dopo aver raggiunto la temperatura di massimo desorbimento non vi è più eluizione di gas dalla colonna, pertanto è utilizzato un gas di spurgo per far fuoriuscire il gas desorbito presente negli spazi vuoti

del letto finché la purezza del gas eluito non è al di sotto del livello desiderato. Alla fine, il letto è raffreddato e preparato per il successivo ciclo di adsorbimento.

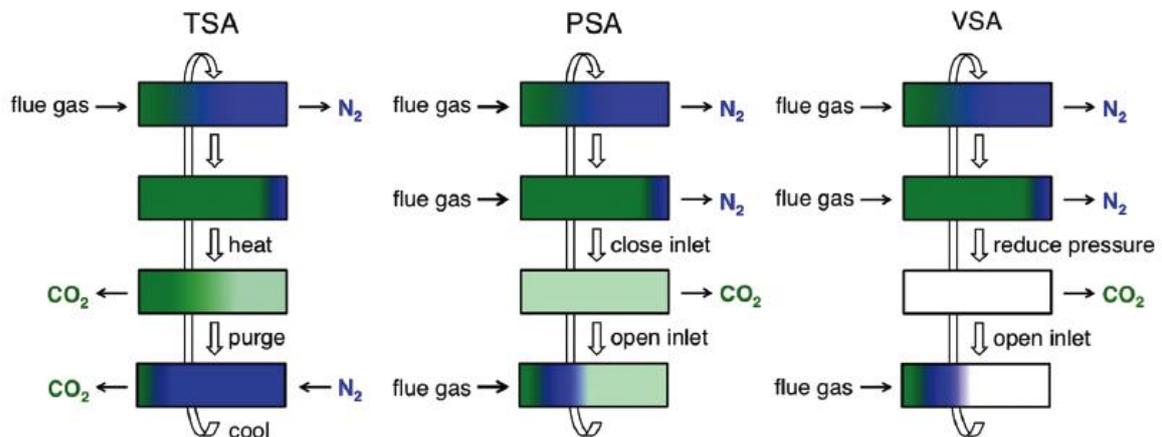


Figura 2. Schema delle tre tecnologie applicabili alla rigenerazione dei sorbenti in un letto fisso: Temperature Swing Adsorption (TSA), Pressure Swing Adsorption (PSA) e Vacuum Swing Adsorption (VSA) [8].

Questo processo di rigenerazione è caratterizzato da elevati gradienti termici tra la parete del reattore e il materiale sorbente (Figura 3) con conseguente spreco di energia. A questo si aggiunge che molti dei materiali sorbenti mostrano una scarsa conducibilità termica aggravando le disomogeneità termiche dei letti.

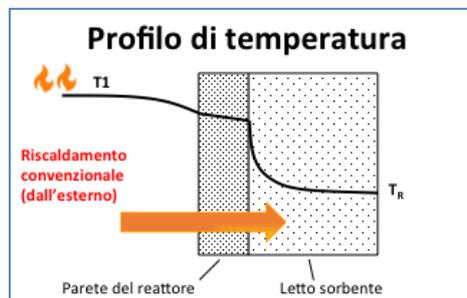


Figura 3. Profilo di temperatura per un letto fisso riscaldato convenzionalmente dall'esterno alla temperatura di rigenerazione T_R .

La possibilità di ottimizzare i parametri in ciascuno di questi cicli di rigenerazione (es. temperatura di desorbimento e pressione del gas in entrata e in uscita) e di combinare più processi rappresenta un'importante opportunità di disegnare un ciclo di rigenerazione adeguato alle specifiche proprietà di un dato adsorbente. Le strategie di rigenerazione devono essere disegnate per minimizzare il costo totale della separazione, e quindi saranno una via di mezzo tra la necessità di massimizzare la quantità di gas adsorbito a ogni ciclo e la necessità di minimizzare l'energia richiesta per la rigenerazione.

2.4 Descrizione della tecnologia MISA

Come visto, i processi di separazione e abbattimento della CO₂ attualmente utilizzati in ambito industriale determinano un aumento del 25-50% del fabbisogno energetico di una centrale elettrica [23]. La separazione mediante adsorbimento consuma energia nello stadio rigenerativo (TSA, PSA e VSA) pertanto c'è una forte motivazione a sviluppare materiali più performanti e nuovi metodi che siano *smart* ed efficienti dal punto di vista energetico al fine di ridurre i consumi legati alla rigenerazione dei sorbenti.

La possibilità di utilizzare, in luogo del calore, la luce (UV o visibile) per innescare il rilascio di CO₂ da sorbenti metallorganici (MOF) è stata dimostrata da Lyndon et al [24] con il nome di LISA (Light Induction Swing Adsorption). Questa tecnologia sarebbe particolarmente vantaggiosa in termini di riduzione dei consumi, tuttavia, la natura opaca della maggior parte dei sorbenti, inclusi i *metal-organic frameworks*, che limita la profondità di penetrazione della luce comporta sfide di progettazione significative per sistemi di grandi dimensioni ed al momento è considerata una curiosità scientifica.

L'idea di modulare in modo efficiente le proprietà di cattura/rilascio di un gas da parte dei materiali sorbenti in funzione di uno stimolo esterno che agisca direttamente sul materiale da rigenerare è però molto accattivante poiché permetterebbe di minimizzare le perdite di energia legate ai fenomeni di trasporto di calore. Recentemente è stato proposto, per l'innescò del rilascio delle molecole di gas adsorbite, un processo di riscaldamento localizzato attivato mediante induzione magnetica (Figura 4) [4].

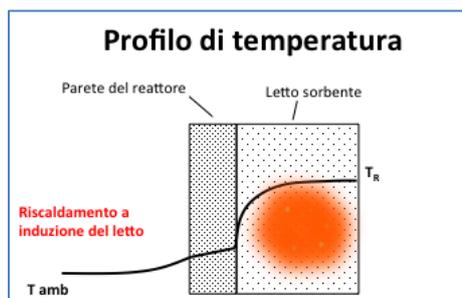


Figura 4. Profilo di temperatura per un letto fisso riscaldato mediante un processo remoto e localizzato alla temperatura di rigenerazione T_R .

La generazione di calore nel letto sorbente tramite riscaldamento a induzione avviene in remoto e il calore risultante è mirato, rapido e ad alta efficienza. Ciò è possibile grazie all'abilità di alcuni materiali quali le nanoparticelle ferro/ferrimagnetiche (materiali che mostrano una magnetizzazione spontanea) di convertire l'energia sotto forma di radiazione elettromagnetica in calore.

Il processo MISA quindi si basa su un'azione di tipo termico per rigenerare l'adsorbente saturato con la molecola ospite impiegando come sorbenti dei materiali in forma composita con nanoparticelle magnetiche in grado di dissipare energia a seguito dell'applicazione di un campo magnetico AC esterno. Ulteriore vantaggio del riscaldamento localizzato e remoto è il superamento del limite della natura isolante dei materiali generalmente utilizzati come sorbenti, mitigando il problema del trasferimento di calore durante la rigenerazione. Inoltre, per l'induzione magnetica è riportato un valore di efficienza di riscaldamento più alto del 90% con significativo miglioramento sulle tecniche convenzionali di riscaldamento [25].

Il meccanismo di generazione di calore nei materiali magnetici è controllato da differenti meccanismi, quali le perdite per correnti parassite, le perdite per isteresi o meccanismi di rilassamento di Néel e Browniani o loro combinazione a seconda che il materiale sia in bulk, micro o nano particelle [26, 27, 28].

Un importante parametro che permette di stimare la capacità di riscaldamento dei materiali magnetici quando esposti a un campo magnetico è la SAR (*Specific Absorption Rate*). Essa è definita come potenza trasformata in calore per unità di massa del materiale. Il suo valore dipende dagli specifici meccanismi di perdita del materiale magnetico.

Affinché la MISA possa essere implementata con successo nei processi separativi è necessario sviluppare materiali avanzati che abbiano una doppia funzionalità: elevata selettività e cinetica di cattura per le molecole target ed elevata SAR per un'efficiente rigenerazione dei letti sorbenti.

In tale contesto vi sono studi che mirano a sviluppare MOF adsorbenti stimolo-responsivi. La chimica di coordinazione e i concetti di magnetismo molecolare sono stati utilizzati per disegnare e sviluppare MOFs con intrinseche proprietà magnetiche in cui il momento magnetico risiede negli atomi costituenti del materiale [29]. Tuttavia, la magnetizzazione spontanea in tali MOF a temperatura ambiente è bassa e pertanto la loro risposta al campo magnetico esterno applicato è insufficiente. Diversamente, la magnetizzazione spontanea può essere accresciuta sviluppando dei materiali compositi MFCs ovvero MOF contenenti nanoparticelle magnetiche. Questi materiali combinano l'elevata capacità di adsorbimento tipica dei networks metallorganici e la capacità stimolo-responsiva delle nanoparticelle magnetiche verso un campo magnetico applicato diventando, di fatto, *building blocks* per la MISA. Questi materiali, infatti, possono essere riscaldati mediante induzione magnetica favorendo il rilascio delle molecole adsorbite e una veloce rigenerazione dell'adsorbente come schematizzato nella figura seguente.

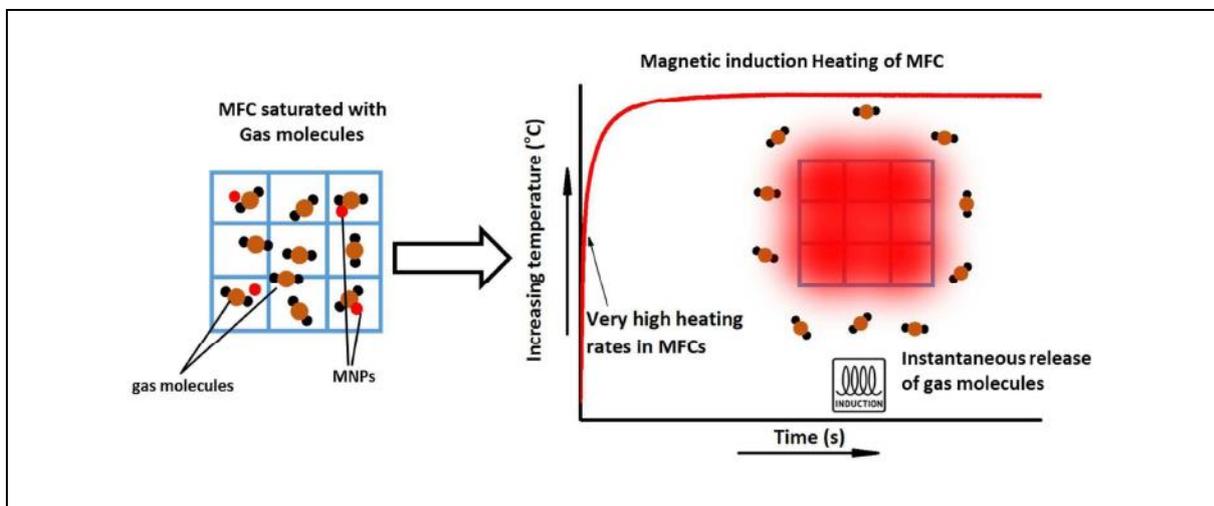


Figura 5. Schema che descrive la cattura di molecole di gas (CO_2) da parte di un solido poroso (MOF) in forma composita con nanoparticelle magnetiche. Nella fase successiva, sotto lo stimolo di un campo magnetico applicato le molecole vengono rapidamente rilasciate [30].

In Figura 6 è riportato lo schema di un letto fisso riscaldato mediante induzione che sarà realizzato per lo studio sperimentale dei materiali sviluppati per la MISA. Il sorbente, in questo caso rappresentato da polveri compattate in forma di granuli cilindrici, è posto in un reattore a letto fisso all'interno di un induttore, la cui geometria richiederà un'ottimizzazione in relazione ai parametri di processo. Un gas di trascinamento può attraversare il letto all'occorrenza per facilitare la rimozione della CO_2 nelle ultime fasi di rigenerazione. In figura è riprodotta la presenza di un pirometro a IR per il controllo della temperatura sulla superficie del sorbente ma una valida alternativa è costituita da una sonda a fibra ottica immersa nel letto. L'utilizzo delle termocoppie convenzionali è sconsigliato a causa della loro interazione con il campo magnetico presente.

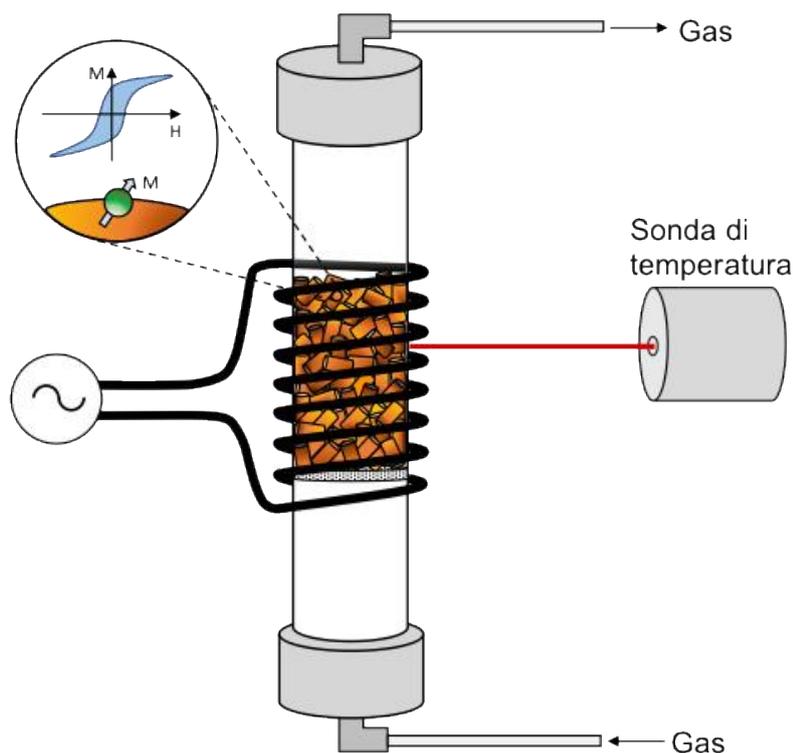


Figura 6. Schema di un reattore riscaldato mediante induzione elettromagnetica. Il materiale, nel disegno assemblato in *granuli* cilindrici, dissipa energia generando calore quando immerso in un campo elettromagnetico alternato grazie alla capacità di dissipazione delle nanoparticelle magnetiche. In figura è riportata anche una sonda a infrarossi per monitorare la temperatura sulla superficie del materiale.

I primi esperimenti di rilascio di gas da adsorbenti mediante MISA sono stati pubblicati da Sadiq et al. [5, 30]. Gli autori riportano la sintesi di due materiali compositi a base di MOF (Mg-MOF-74 e UiO-66) e nanoparticelle di Fe_3O_4 e MgFe_2O_4 per la cattura e rilascio di CO_2 . Gli esperimenti effettuati sono risultati promettenti. Tuttavia, al fine di valutare la fattibilità del processo per operazioni commerciali, è necessario stabilire l'effettivo fabbisogno energetico necessario per effettuare la separazione del gas dal composito con il campo magnetico applicato.

Nell'ideazione di nuovi materiali avanzati da impiegare nella MISA bisogna tener conto di diversi parametri. Oltre logicamente all'affinità e alla selettività per le molecole target è necessario valutare l'energia di rigenerazione cioè avere una stima dell'energia richiesta per riscaldare l'adsorbente e dell'energia richiesta per il desorbimento.

Un parametro che ha un impatto significativo sull'energia di rigenerazione dell'adsorbente è la *working capacity* (differenza nella capacità di adsorbimento e desorbimento) ovvero, nel caso specifico, la quantità di CO_2 che rimane nell'adsorbente dopo la rigenerazione a più alta temperatura. Questo parametro è molto utilizzato per confrontare le performance di diversi adsorbenti.

Le necessità energetiche, la dimensione del sistema di rigenerazione e la purezza della CO_2 da adsorbire può essere direttamente stimata dalla *working capacity* del materiale adsorbente [31, 32, 33].

Da quanto riportato finora in letteratura emerge la necessità di sviluppare nuovi compositi magnetici con migliorate energie di rigenerazione e stabilità al ciclaggio in condizioni operative reali [5].

La nostra proposta mira all'implementazione della tecnologia MISA nell'ambito della separazione di miscele gassose CO_2/N_2 mediante l'utilizzo di MOF e MFCs. Nei prossimi capitoli seguirà una descrizione dettagliata di tali classi di materiali e dei loro processi di sintesi.

2.5 Metal-Organic Frameworks: caratteristiche e metodi di sintesi

I MOFs (*Metal-Organic Frameworks*) sono una nuova classe di solidi porosi emersa circa venti anni fa dall'esigenza di sviluppare materiali più versatili dal punto di vista chimico rispetto ai "classici" solidi porosi.

Strutturalmente i MOFs sono costituiti da un metallo o un cluster metallico e un ligando organico coordinati a formare un building-block, come riportato in Figura 7, che si estende mono-, bi- o tridimensionalmente in un network di coordinazione poroso.

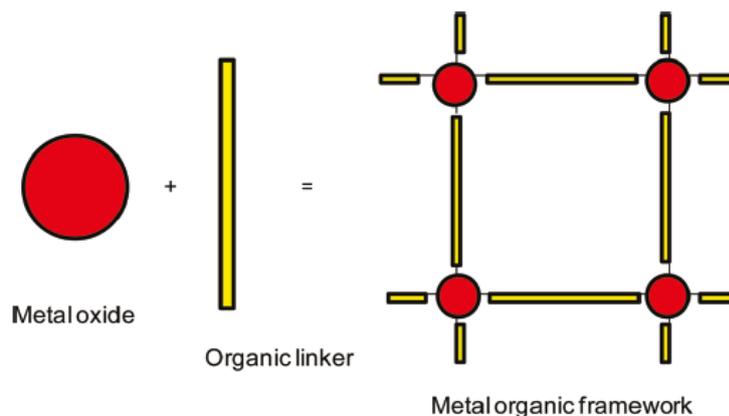
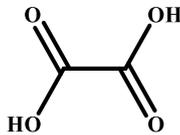
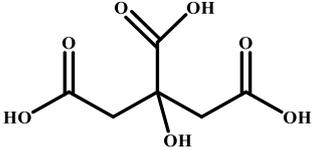
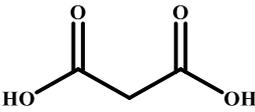
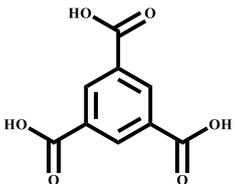
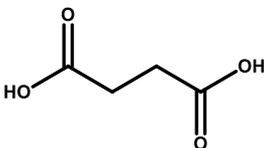
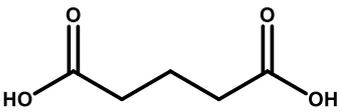
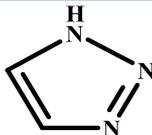
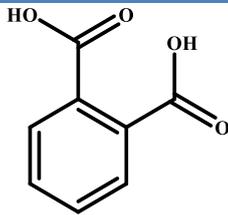
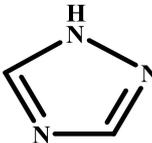
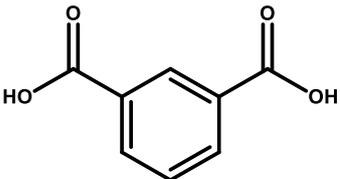
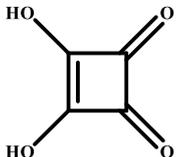


Figura 7. Schema del legame tra centro metallico e linker organico. Building-block del MOF

La scelta del metallo e del linker organico, che può essere mono-, di-, tri- o tetraivalente, ha un fondamentale sulla struttura e sulle proprietà del MOF. I più comuni ligandi sono riportati in

Tabella 2. Questi determinano le dimensioni della cavità porosa mentre gli ioni metallici definiscono l'orientamento e il numero dei possibili linkers che andranno a influenzare la conformazione finale del MOF. Descrivere e organizzare le complesse strutture dei MOFs può essere difficile e può generare confusione, pertanto recentemente è stato sviluppato un sistema di nomenclatura che tende a classificare questi materiali a partire dalle sezioni inorganiche dei MOFs, chiamate *secondary building units* (SBU), così da evidenziare topologie comuni a diverse strutture.

Tabella 2. Ligandi più comuni utilizzati per la sintesi di MOFs.

Ligandi carbossilici bidentati		Ligandi carbossilici tridentati	
acido ossalico		acido citrico	
acido malonico		Acido trimesico	
acido succinico		Azoli	
acido glutarico		1,2,3-triazolo	
acido ftalico		pirrodiazolo	
acido isoftalico		Altri	
acido tereftalico		Acido squarico	

Nella Figura 8 sono riportate tre comuni SBU. Nelle SBU gli atomi di carbonio rappresentano i punti di estensione della struttura. Come possiamo osservare in Figura 8 la topologia *paddlewheel* ha quattro punti di estensione mentre la topologia ottaedrica e la prismatica ne hanno sei, costituiti in tutti e tre i casi dai carboni dei carbossilati.

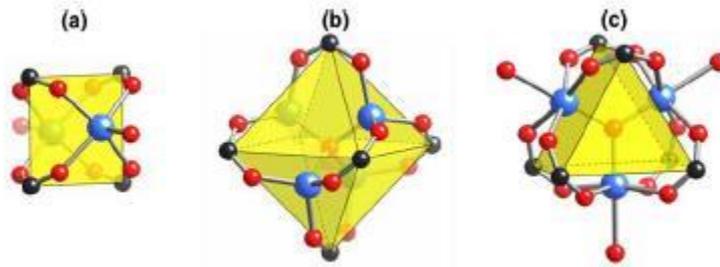


Figura 8. Unità di costruzione secondaria comuni in metallo-carbossilati. Quadrato “paddle-wheel” con due siti leganti terminali (a). Ottaedro (b). Prisma trigonale formato da tre ottaedri oxo-centrici con tre siti leganti terminali (c). Le sfere rosse rappresentano l’ossigeno, le blu il metallo e le nere il carbonio.

L’approccio concettuale con il quale un MOF è progettato e assemblato è chiamata sintesi reticolare [34] ed è basato sull’identificazione di come i *building blocks* sono uniti a formare un reticolato. In particolare si sceglie uno specifico network target che si vuole ottenere e viene decomposto nelle sue unità geometriche costituenti. I building blocks con la stessa geometria di queste unità sono assemblati a formare un MOF che ha come target quella tipologia di *network* inizialmente stabilita. I vari networks adottati dai MOFs sono rappresentati da un piccolo numero di strutture semplici e altamente simmetriche [35]. Queste sono paragonabili alle semplici strutture reticolate dei composti inorganici quali diamante, grafite ecc [36].

I MOFs con lo stesso network vengono definiti *isorecticular metal-organic frameworks* (IRMOFs) ed un esempio di ciò è dato dal *building block* $Zn_4O(L)_3$ dove L è un dicarbossilato lineare rigido. Questi materiali hanno la stessa topologia cubica e il prototipo è il MOF-5. I frameworks vengono generati quando i *clusters* ottaedrici di zinco acetato $Zn_4O(CO_2)_6$ sono legati lungo gli assi ortogonali da anelli fenilici come osserviamo in Figura 9 dove è riportata una serie di 16 IRMOFs.

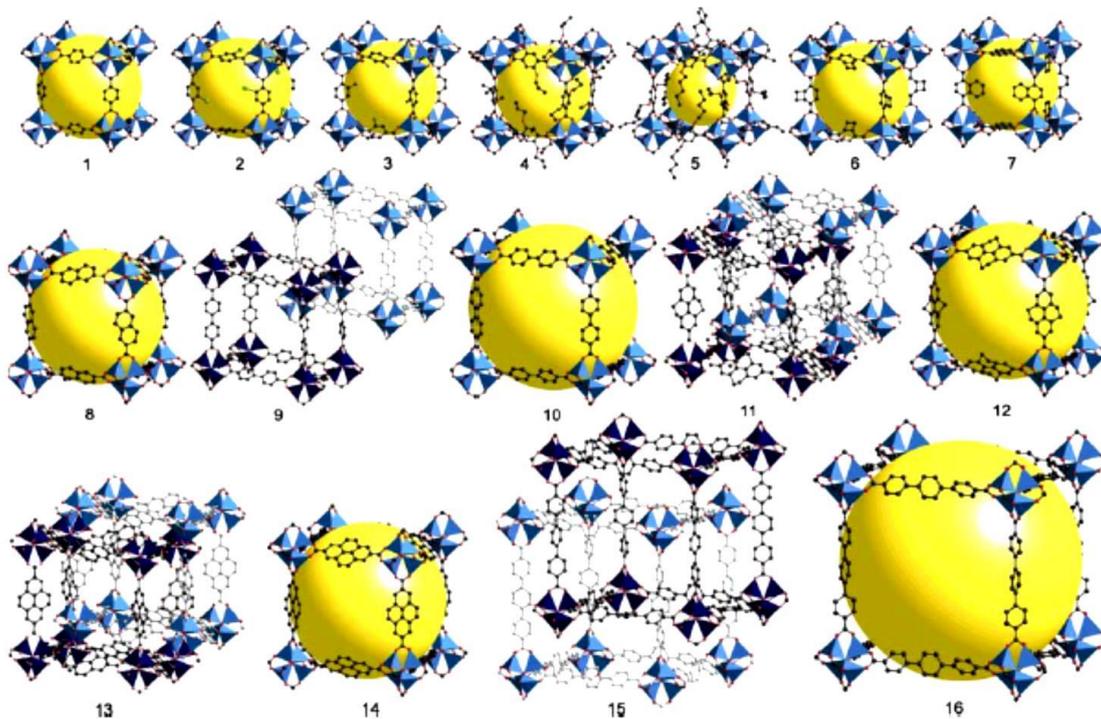


Figura 9. Serie di MOFs isorecticolari (IRMOFs) a topologia cubica. Ciascun composto è sintetizzato a partire dal ligando in questione e dalla SBU ottaedrica di zinco acetato. I *linkers* differiscono sia per le funzionalizzazioni presenti nell’anello fenilico (IRMOFs 1-7) e sia per la lunghezza (IRMOFs 8-16). In 9, 11, 13, 15 è presente il fenomeno della catenazione a spese del volume interno. In giallo è evidenziato il volume della cavità.

Per definire un solido come MOFs sono richiesti tre attributi: legami forti che forniscano robustezza, unità leganti che possono essere funzionalizzate tramite sintesi organica, e una struttura geometrica ben definita la quale implica che questi solidi dovrebbero essere altamente cristallini [36]. Tipicamente hanno bassa densità ($0.2-1 \text{ g/cm}^3$), alta area superficiale ($500-10.000 \text{ m}^2/\text{g}$), alta porosità e ragionevole stabilità termica e meccanica.

I MOF hanno caratteristiche molto diverse dai materiali porosi tradizionali. Ad esempio i carboni attivi, i più comuni materiali porosi organici generalmente prodotti dalla pirolisi di materiali ricchi di carbonio, hanno alta area superficiale e alta capacità di adsorbimento ma non possiedono una struttura ordinata. A differenza di questi, i materiali porosi inorganici possiedono una struttura altamente ordinata, come ad esempio le zeoliti, ma hanno una bassa capacità di carico e una limitata diversità. I MOFs racchiudono i vantaggi di entrambi i materiali possedendo una struttura stabile e altamente ordinata con un'elevata area superficiale. La principale differenza riscontrata nei MOFs è di essere dei solidi ibridi ovvero composti da una specie organica ed una inorganica.

Concettualmente non c'è differenza tra i solidi porosi inorganici e gli ibridi (Figura 10) [37].

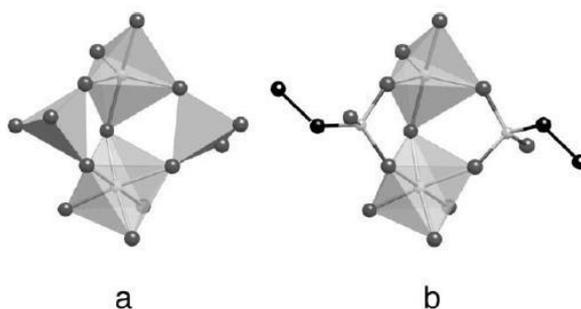


Figura 10 (a) SBU nei solidi porosi inorganici e (b) nei MOFs.

Infatti, per entrambi, lo scheletro tridimensionale può essere descritto dall'associazione di unità di costruzione secondaria (SBU), descritte in precedenza. Nel caso dei solidi porosi inorganici le SBU contengono solamente specie inorganiche (specie tetraedriche come SiO_4 , PO_4 , AsO_4 , SO_4 associate con cationi tetra-, penta- o esacoordinati) mentre nelle ibride, come già visto, le specie anioniche sono costituite da ligandi organici connessi agli ioni metallici [37].

Numerosi sono i vantaggi di questa nuova classe di materiali rispetto ai solidi porosi inorganici:

- **Struttura e funzionalizzazione chimica:** Il grande vantaggio dei MOFs rispetto ai noti solidi porosi è quello di poter regolare la struttura e la funzionalizzazione durante la sintesi. Ad esempio nelle zeoliti le rigide porosità date dagli ossidi tetraedrici sono difficili da alterare mentre per i MOFs, dalla scelta di specifici building blocks, si può prevedere la forma e le funzionalità che si possono ottenere per una data applicazione.
- **Sintesi:** a differenza dei solidi porosi inorganici come le zeoliti che richiedono l'uso per la sintesi di un template organico o inorganico (ammine, gruppi ammoniacali quaternari ecc.) ciò non avviene per i MOFs nei quali il template è il solvente stesso.
- **Carica:** Nei MOFs, spesso, la carica totale è neutra al contrario di molte strutture delle zeoliti con scheletro cationico il quale collassa quando viene estratto il template per le forti interazioni elettrostatiche. Nei MOFs il solvente ha solo delle deboli interazioni con la struttura cosicché viene estratto a basse temperature lasciando il più delle volte intatta la struttura del cristallo e liberando velocemente le porosità. Inoltre l'esistenza di parti organiche e inorganiche permette la coesistenza di zone idrofile e idrofobiche all'interno dei pori e questo influenzerà l'adsorbimento.
- **Versatilità chimica:** un'altra interessante caratteristica dei MOFs consiste nella grande varietà di cationi che possono partecipare al frammento e questo dà la possibilità di formare una grande varietà di MOFs, la quale aumenta tenendo conto anche dei possibili linkers organici che possono essere associati alla parte inorganica. I ligandi avranno un gruppo elettrondonatore quale ossigeno o

azoto. Nel primo caso avremo mono- o policarbossilati, mono- o polifosfonati raramente solfonati con differenti possibilità di legame (coordinazione, legame singolo ecc.). I derivati dell'azoto come cianuri, piridine, imidazoli ecc., sono direttamente fissati al catione.

2.5.1 Tecniche di sintesi

Riassumiamo qui di seguito i metodi di sintesi più largamente utilizzati per l'ottenimento di questa classe di materiali. Oltre alla classica sintesi solvotermale, con il tempo hanno preso via nuovi metodi di sintesi volti principalmente a ridurre il tempo di reazione.

1. Idrotermale e solvotermale

I MOFs generalmente sono sintetizzati tramite sintesi idrotermale e solvotermale, dove i precursori sono tipicamente combinati in una soluzione diluita di un solvente polare come acqua nel caso dell'idrotermale o alcol, acetone o acetonitrile nel caso della solvotermale e scaldati all'interno di un'autoclave a pressione a una temperatura minore di 300°C. Le caratteristiche che influenzano la sintesi sono la temperatura, la concentrazione dei sali metallici e dei linker, la solubilità dei reagenti nel solvente e il pH della soluzione. È necessario un processo di ottimizzazione di ogni sintesi per ottenere i risultati migliori. Spesso si usa una miscela di solventi per definire la polarità della soluzione e la cinetica di scambio solvente-ligando al fine di aumentare la crescita del cristallo. Nei casi in cui è necessaria la deprotonazione del ligando, una graduale neutralizzazione di una soluzione può essere compiuta dalla decomposizione termica di un'ammine usata come cosolvente. Fluidi quali alchilformammide e pirrolidinoni sono particolarmente utili per questo fine e sono anche eccellenti agenti solubilizzanti. Un metodo alternativo consiste nel generare lentamente il ligando desiderato in situ, per esempio dall'idrolisi del nitrile o estere per generare il carbossilato. Infine, se è desiderato avere un alto rendimento oltre la qualità del cristallo, si può ridurre grandemente il tempo di reazione aumentando la concentrazione e agitando la soluzione. Molto spesso in queste condizioni si ottengono materiali microcristallini piuttosto che amorfi come evidenziato dalla microscopia elettronica e dalla diffrazione a raggi X (PXR, Powder X-ray Diffraction). Il solvente usato durante la sintesi solitamente rimane nei pori del materiale e si rimuove tramite riscaldamento. L'attivazione a elevate temperature può causare la degradazione del campione mentre a basse temperature viene minimizzato il pericolo.

2. Microonde

Una prima variante al metodo di sintesi idro/solvotermale è l'uso delle microonde che consentono di velocizzare nettamente il processo di riscaldamento. Le microonde sono radiazioni elettromagnetiche non ionizzanti che coprono l'intervallo nominale di frequenza da 300 MHz a 300 GHz, immediatamente superiore, cioè, a quello da 3 kHz a 300 MHz delle radioonde. Le microonde sono caratterizzate da livelli di energia del fotone ($h\nu = 1 \times 10^{-6} \div 1 \times 10^{-3} \text{ eV}$) inferiori di diversi ordini di grandezza alle energie di dissociazione dei legami chimici covalenti, ionici e a idrogeno ($1 \div 15 \text{ eV}$), e persino delle pur deboli interazioni intra e inter-molecolari come quelle dipolari e di Van der Waals ($1 \times 10^{-2} \div 1 \text{ eV}$). Ciò esclude qualsiasi possibilità d'intervento diretto delle microonde (e meno ancora delle radiofrequenze, di energia ulteriormente inferiore) sui processi chimici in generale, esercitabile attraverso apertura o indebolimento di legami interatomici o anche solo di deboli attrazioni intermolecolari. Per tali ragioni, gli effetti delle microonde sui processi chimici, in sistemi liquidi e solidi, non possono che essere connessi, attraverso meccanismi fisici ancora largamente dibattuti, agli energetici e rapidi regimi di riscaldamento della materia allo stato condensato da parte di campi elettromagnetici a queste frequenze. Le microonde utilizzate nelle strumentazioni di laboratorio appartengono alla zona da 300 a 3000 MHz (UHF, Ultra High Frequency), e sono in grado di attivare i livelli energetici rotazionali delle molecole. Esse sono assorbite dalle molecole aventi momenti di dipolo non nullo, che aumentano la loro energia e creano dei centri di propagazione del calore in tutte le direzioni del corpo irradiato, con il risultato che il riscaldamento è molto più rapido di quello tradizionale.

3. Diffusione in solventi non miscibili

Questo metodo è caratterizzato dalla presenza di due solventi immiscibili tra di loro come ad esempio esano e dimetilformammide e dalla presenza dei precursori in una sola fase. Ad esempio il MOF-5 (zinco-tereftalato) è stato sintetizzato con tale tecnica. Lo zinco e l'acido tereftalico sono solubili in esano e non in dimetilformammide, dove è presente la trietilammina che funge da catalizzatore della reazione deprotonando l'acido. La trietilammina diffondendo nella dimetilformammide incontrerà i precursori all'interfaccia tra i due liquidi dove avverrà la reazione [38].

4. Metodo elettrochimico

La sintesi elettrochimica dei MOFs è stata riportata per la prima volta nel 2005 dai ricercatori alla BASF. Il loro principale obiettivo era escludere anioni come nitrati, perclorati o cloruri durante la sintesi, i quali danno problemi su processi di larga scala. Così piuttosto che utilizzare i sali, gli ioni metallici sono introdotti in continuo attraverso una dissoluzione anodica al mezzo di reazione, contenente le molecole *linkers* disciolte e un sale di conduzione. La deposizione del metallo sul catodo è evitata usando un solvente protico ma nel processo si forma H_2 . Un'altra possibilità è l'uso di composti come acrilonitrile, estere acrilico o maleico che sono preferenzialmente ridotti. Altri vantaggi della sintesi elettrochimica per la produzione industriale sono la possibilità di far andare un processo in continuo e ottenere un maggior quantitativo di prodotto comparato ai normali batch di reazioni. Con questa metodologia sono stati sintetizzati diversi Cu- e Zn-carbossilati [39].

5. Sonochimica

La sonochimica si basa sull'uso di ultrasuoni che sono vibrazioni cicliche meccaniche con una frequenza compresa tra 20 KHz, limite massimo per l'udito umano, e 10 MHz. L'interazione di ultrasuoni ad alta energia con liquidi forma aree alternate ad alta e a bassa pressione. In quest'ultima zona avvengono cadute di pressione (sotto la pressione di vapore del solvente o dei reagenti) e formazione di piccole cavità a forma di bolle. All'interno delle bolle si hanno accumulo di energia e crescita di queste ultime fino a che collassano. Il processo di formazione delle bolle, crescita e collasso è chiamato *cavitazione* e porta al rapido rilascio di energia con una velocità di riscaldamento e raffreddamento maggiore di $10^{10} Ks^{-1}$, temperature di circa $5000^{\circ}K$ e pressioni di circa 1000bar [39].

6. Ionotermale

La sintesi ionotermale, nuovo metodo inventato dal Dr. Morris e i suoi colleghi nel 2004, utilizza un liquido ionico o una miscela eutettica come solventi. I liquidi ionici sono una nuova classe di solventi organici con alta polarità e una struttura organizzata. Hanno eccellenti proprietà solvatanti, basse pressioni di vapore e un'alta stabilità termica. La caratteristica principale è quella di fungere contemporaneamente da solventi e template così che rimuovono le interazioni competitive template-frameworks e solvente-frameworks che sono presenti nella sintesi idrotermale come si vede in Figura 11. Alcuni dei liquidi ionici utilizzati sono già noti come buoni template quali ad esempio ione piridinio e alchilimidazolio. In alternativa ai liquidi ionici nelle sintesi ionotermali si possono utilizzare le miscele eutettiche (miscela di due o più componenti che hanno un punto di fusione più basso di quello di ciascuno dei due costituenti la miscela) che mostrano inusuali proprietà solventi che sono simili a quelle mostrate dai liquidi ionici. Si può osservare un'alta solubilità per sali inorganici (in base alla miscela eutettica usata), sali che sono moderatamente solubili in acqua, acidi aromatici, amminoacidi e diversi ossidi metallici. Il vantaggio delle miscele eutettiche sui liquidi ionici è la loro facile preparazione allo stato puro e la loro relativa non reattività in acqua. Molte sono biodegradabili. Ad esempio le miscele eutettiche basate su urea e colina cloruro sono molto meno costose rispetto ai liquidi ionici [40].

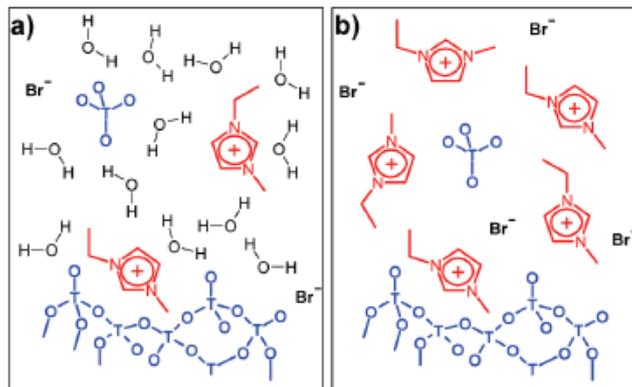


Figura 11. Schema di confronto tra (a) sintesi idrotermale e (b) sintesi ionotermale. In a si può notare come le interazioni tra solvente (acqua) e framework (in blu) o template (in rosso) sono dominanti mentre in b notiamo come a dominare siano le interazioni tra template e framework.

7. Dry gels conversion (DGC)

Questo metodo, utilizzato per la prima volta nel 1990 per la sintesi delle zeoliti [41] avviene tipicamente in un reattore dove un supporto poroso è posto sopra di un recipiente contenente acqua o un altro liquido volatile. Il dry gel posto sul supporto poroso non entra mai in contatto con il liquido ma reagisce sotto l'assistenza del vapore che sale. In confronto al convenzionale metodo idrotermale ha il vantaggio di avere un rendimento maggiore, generare meno sprechi e richiedere un volume più piccolo di reattore [42]. Un'immagine di come avviene la sintesi è riportata in Figura 12.

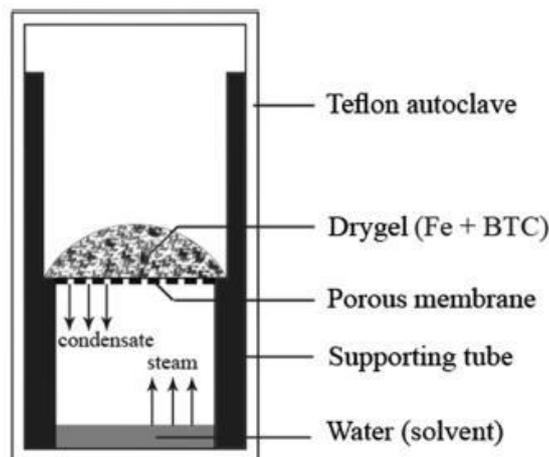


Figura 12. Disegno schematico del sistema di reazione della DGC per sintetizzare MIL-100(Fe).

8. Meccanochimica

La meccanochimica è una tecnologia largamente applicata nella preparazione dei materiali a stato solido, storicamente utilizzata nei nostri laboratori, che sfrutta semplicemente il trasferimento di energia meccanica da sfere di massa adeguata ai precursori allo stato solido per promuovere reazioni chimiche senza la necessità di alcun solvente di processo [43, 44]. In condizioni appropriate, l'energia meccanica trasferita dalle sfere alla polvere consente di superare l'energia di attivazione per una definita reazione chimica, e ottenere quindi composti molto puri in notevole quantità e costi inferiori rispetto ad altre tecniche di sintesi. Il metodo meccanochimico garantisce la sostenibilità del processo, purezza del materiale, facilità di esecuzione e scalabilità. Un processo che non prevede alcun impiego di solventi è molto appetibile per l'industria poiché non richiede impianti di purificazione/separazione né la necessità di allontanare e riciclare un solvente, evitandone la contemporanea immissione nell'ambiente.

Questa metodologia di sintesi sarà ampiamente utilizzata in ENEA per lo sviluppo dei MOF e dei compositi magnetici pertanto qui di seguito se ne fornisce una descrizione più dettagliata.

2.5.2 Cenni sulle metodologie meccanochimiche

La sintesi meccanochimica è conosciuta sin dal 1960 ma applicata alla sintesi dei MOFs solo nel 2006. Si esegue mettendo in rotazione o in agitazione, secondo il tipo di mulino, una giara contenente i reagenti in polvere e delle biglie. Oltre a fenomeni di tipo fisico, come la macinazione delle polveri nella giara, l'energia trasferita dalle biglie per effetto degli urti promuove reazioni di tipo chimico.

Il moto dell'apparecchiatura provoca il movimento delle biglie, che urtano contro le pareti rilasciando la propria energia cinetica alla polvere intrappolata tra la biglia e la parete.

Mentre il singolo urto è efficace nel promuovere le reazioni desiderate (è necessario che si abbia un'energia rilasciata alla polvere superiore all'energia di attivazione richiesta), la frequenza degli urti efficaci determina la cinetica della reazione.

In presenza di polveri, per un mulino a velocità delle biglie uguale e costante, per il singolo urto si ha:

$$E_{trasf} = E_b = \frac{1}{2} m_b v_b^2 \quad (1)$$

Dove E_{trasf} è l'energia trasferita nel singolo urto assumendo la collisione anelastica, E_b è l'energia cinetica della biglia, m_b è la massa della biglia e v_b la velocità della biglia.

Per N biglie, l'energia totale E_T trasferita alle polveri in un tempo t nell'intero processo di macinazione è:

$$E_T = N v_b E_b t = N v_b \frac{1}{2} m_b v_b^2 t = P_t t \quad (2)$$

Dove v_b è la frequenza di urto della singola biglia e P_t rappresenta la potenza trasferita alla polvere. Variando la dimensione delle biglie e la velocità di rotazione o oscillazione del mulino si riesce a modulare l'energia trasmessa negli urti.

Data la sua relativa semplicità, l'utilizzo della meccanochimica come tecnica di sintesi per i MOFs si sta diffondendo ampiamente poiché il suo utilizzo ha numerosi vantaggi:

- avviene a temperatura ambiente;
- la tecnica non prevede l'aggiunta di solvente, se non in piccole quantità;
- tempi di sintesi brevi, compresi solitamente tra i 10 ed i 60 minuti, possono garantire rese significative;
- generalmente si ottengono particelle piccole (nell'intervallo dei nanometri);
- possono essere utilizzati anche reagenti poco solubili in alcune soluzioni, come alcuni ossidi di metalli in acqua.

Le caratteristiche chimico-fisiche-morfologiche dei materiali ottenuti possono essere modulate in virtù di diversi fattori, qui di seguito elencati: tipologia di mulino utilizzata, biglie, tempo di macinazione, rapporto in peso biglie-polvere, atmosfera di reazione.

I *mulini* utilizzati per produrre polveri sono di diversa natura e si differenziano per capacità, efficienza di macinazione e per sistemi addizionali di raffreddamento e/o riscaldamento. L'attivazione delle polveri è dovuta alla successione d'impatti che vedono coinvolte sfere e pareti del reattore. Durante ciascun impatto, una piccola frazione del carico complessivo di polvere rimane intrappolata tra le superfici collidenti ed è sottoposta a sforzi meccanici. La tipologia di attivazione meccanica nei mulini ad alta energia coinvolge diversi tipi di sforzi: la *compressione*, lo *shear* (attrito), l'impatto come *urto* (sfera-particella) e l'impatto come *collisione* (particella-particella o particella-parete della giara).

Il mulino da noi utilizzato per la sintesi dei materiali attivi è uno shaker mill (*Spex, modello 8000*). Tali mulini sono chiamati “shaker”, per la geometria dell’intero impianto. Il mulino è costituito da una giara, bloccata tra due morsi, e da un sistema di agitazione in grado di farla muovere lungo una direzione preferenziale in entrambi i versi (avanti e indietro). A questo moto sono associati movimenti laterali, tanto che la giara sembra percorrere un numero 8. Tale sistema è in genere caratterizzato da una velocità di moto pari a 1200 rpm, cosicché le velocità associate ad una biglia sono alte (5 m/s). I mulini Spex, di cui un’immagine è rappresentata in Figura 13 sono considerati mulini ad alta energia, la cui velocità di operazione influenza l’energia impressa dal sistema alle biglie, cioè l’energia coinvolta in un urto utile.

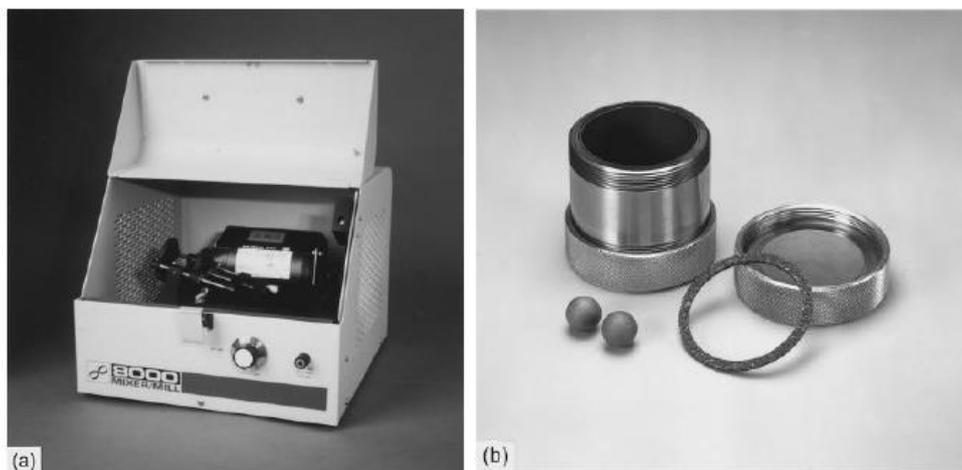


Figura 13. (a) Spex 8000 shaker mill; (b) Giara e biglie.

La scelta delle *biglie* è una variabile da tenere in considerazione come parametro di sintesi. Queste variano in dimensione e materiale. In entrambi i casi, la scelta è mirata verso una maggior intensità d’impatto durante un singolo urto, quindi materiali più pesanti implicano energie maggiori e garantiscono il superamento dell’energia di attivazione necessaria all’avanzamento della reazione chimica. I materiali più utilizzati sono acciaio, rame, titanio, zirconia, carburo di tungsteno, più duri del materiale di sintesi. La scelta del materiale è un’operazione delicata, giacché si può avere una contaminazione delle polveri sintetizzate, per questa ragione spesso si preferisce utilizzare materiali più leggeri o biglie rivestite in materiali inerti, che minimizzano o annullano la contaminazione, a scapito della quantità di energia trasferita.

Il *tempo di macinazione (milling)* è determinato dalle dimensioni iniziali delle particelle di partenza, dalle caratteristiche chimiche dei reattivi e dal particolare mulino utilizzato.

Il *rapporto in peso biglie-polvere* è un importante fattore del processo. Maggiore è il rapporto in peso, maggiori saranno le collisioni per unità di tempo e dunque maggiore è l’energia trasferita alla polvere. L’aumento degli urti però implica una maggior probabilità di contaminare il prodotto finale con il materiale con cui sono fatte le biglie. In qualsiasi caso la miglior condizione si ottiene quando biglie e polvere hanno sufficiente spazio per muoversi dentro la giara. Ciò accade quando il volume massimo occupato è pari al 50%.

Il *controllo atmosferico* è volto soprattutto alla minimizzazione dei processi di ossidazione (se critici per la sintesi del materiale voluto) e per evitare ciò si può saturare la giara con argon o evacuarla.

I primi studi sulla sintesi meccanochimica per i MOFs sono stati condotti sulla macinazione senza aggiunta di solvente, o “*solvent-free*”. Da rilevare come questa condizione sia particolarmente ricercata in considerazione della sostenibilità dei processi chimici (Green Chemistry). In queste condizioni le reazioni sono favorite dall’impiego di reagenti organici con punti di fusione bassi e sali metallici idrati, che in fase di macinazione favoriscono la mobilità molecolare delle specie coinvolte nella reazione. L’aggiunta di piccole quantità di solvente, nella tecnica denominata “Liquid Assisted Grinding” (LAG) [45], consente di ottenere prodotti in cui l’area superficiale e il volume poroso sono maggiori, probabilmente grazie all’accresciuta

mobilità a livello molecolare di cui risentono i reagenti e i prodotti secondari di reazione in presenza del solvente, che porta verosimilmente a crescite di cristalli con meno difetti.

2.6 I MOF compositi

I compositi dei *metal-organic frameworks* sono materiali caratterizzati dalla presenza di due o più componenti differenti di cui una è sempre rappresentata da un MOF di varia natura; l'altra invece può essere costituita da uno o più materiali, tra cui anche un secondo tipo di MOF. Il modo in cui questi due o più componenti vengono uniti non è unidirezionale, poiché è possibile sia costituire una struttura contenente esternamente il MOF ed internamente nanoparticelle dotate di caratteristiche intrinseche sfruttabili (magnetismo, capacità catalitiche, ecc.), sia materiali con un'organizzazione opposta, in cui la porzione di MOF viene ricoperta con uno o più strati di un secondo materiale.

Il concetto di composito nasce dalla necessità di avere nuovi materiali che esibiscano una combinazione sinergica delle proprietà dei componenti o dalla necessità di sopperire ad alcune caratteristiche sfavorevoli, che sebbene di natura differente, appartengono tanto ai MOF, quanto alle nanoparticelle con cui essi vengono uniti. Per quanto riguarda i MOF una caratteristica sfavorevole di suddetti materiali per alcune applicazioni è ad esempio la scarsa stabilità chimica, che rappresenta un limite allo sfruttamento completo del potenziale di tali materiali. A tale proposito sono state proposte varie strategie, basate sul rivestimento dei MOF con specie quali ossido di silicio [46] o polimeri organici [47], per favorire un rallentamento della degradazione di questi materiali. Nanoparticelle di vari tipi di materiali dal canto loro non sono esenti da problemi; in particolare l'elevata energia superficiale associata alle dimensioni nanometriche, comporta una spontanea tendenza all'aggregazione. L'incorporamento all'interno dei metal-organic frameworks limita tale fenomeno [48], favorendo la presenza di particelle separate che quindi possiedono elevata area superficiale sfruttabile ad esempio in ambito catalitico [49]. Inoltre, in alcuni casi, le nanoparticelle hanno una capacità di adsorbimento limitata alla superficie. Questo è, ad esempio, il caso delle nanoparticelle magnetiche a base di ossidi metallici. Tali sistemi sotto forma di compositi con MOF, possono aumentare enormemente le loro capacità assorbitive.

Nel nostro caso l'obiettivo del composito è lo sviluppo di un Magnetic Framework Composite (MFC) ovvero un MOF contenente nanoparticelle magnetiche al fine di ottenere un materiale che conservi tutte le caratteristiche dei MOFs ma al contempo risponda a uno stimolo magnetico.

2.6.1 Compositi magnetici dei Metal-Organic Framework

Per la sintesi dei compositi magnetici dei Metal-Organic Frameworks esistono differenti approcci che richiedono l'utilizzo di particelle magnetiche presintetizzate; su queste è possibile poi indurre la "crescita" oppure "l'aggancio" della struttura del MOF. In generale possiamo descrivere quattro possibili approcci, applicabili a diversi tipi di impostazioni sintetiche: incorporamento, strato dopo strato, incapsulamento, miscelazione [50].

1. **Incorporamento.** Il concetto che sta alla base di questo tipo di approccio è l'introduzione delle nanoparticelle magnetiche già sintetizzate, all'interno dell'ambiente di reazione in cui sono presenti i precursori organici e metallici, necessari alla sintesi del MOF (Figura 14a). Le particelle ottenute da questo tipo di procedimento sono costituite da domini policristallini di MOF inglobanti particelle magnetiche. La forma dei MFC così ottenuti dipende dal tipo di sintesi utilizzata, anche se in generale tali particelle mantengono l'originaria morfologia del MOF. La principale metodologia sintetica utilizzata per favorire la strutturazione dei MOF secondo questo tipo di approccio è quella idrotermale e solvotermale [50].

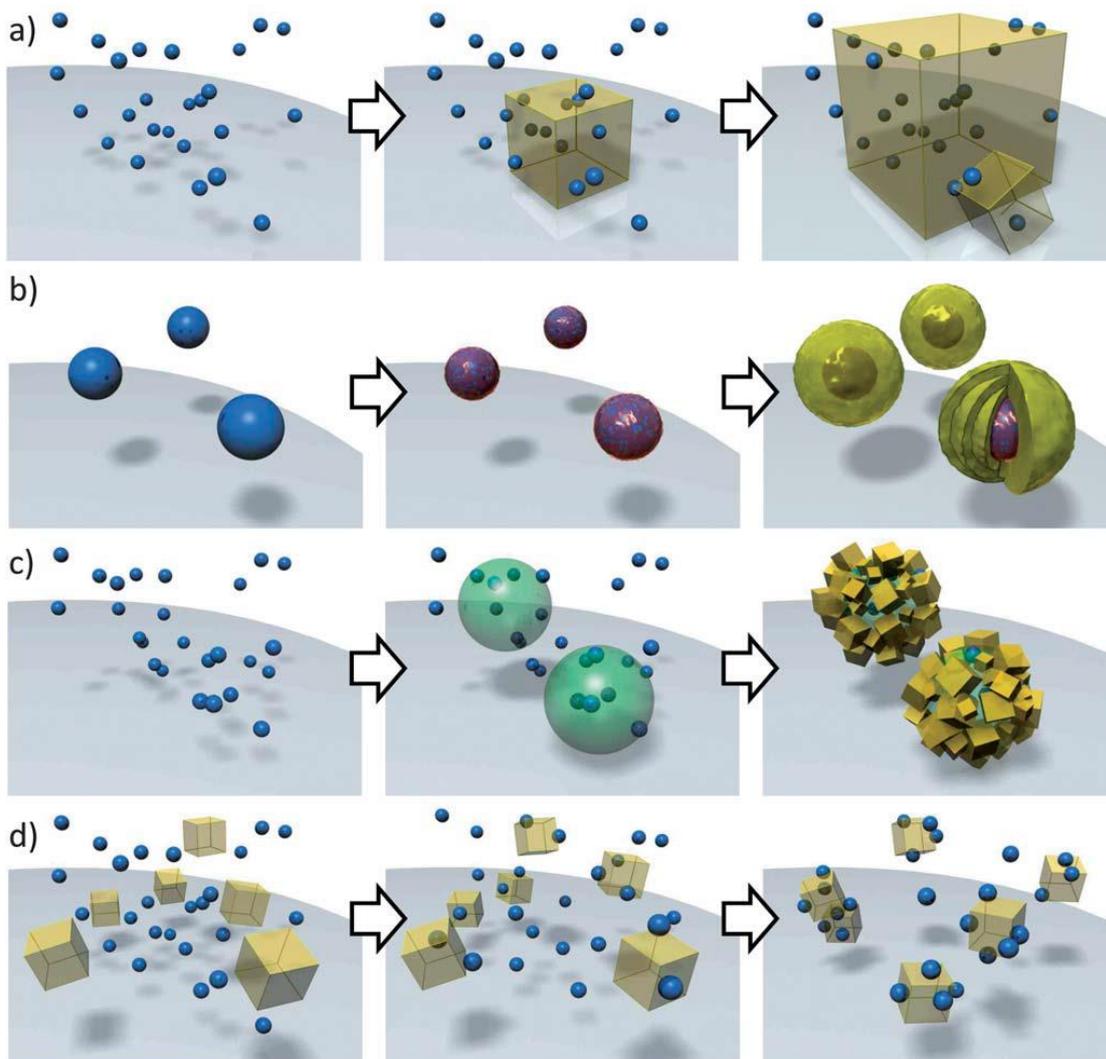


Figura 14. Rappresentazione dei vari approcci utilizzabili per la sintesi dei Magnetic framework Composites MFCs [50].

2. **Strato su strato.** In questo tipo di approccio si favorisce la strutturazione del MOF intorno alla nanoparticella magnetica, mediante l'inserimento sulla superficie della stessa di uno strato di una molecola recante un gruppo funzionale, utilizzabile come "punto di aggancio" Figura 14b. Si promuove così il fenomeno definito come epitassia in fase liquida (*liquid phase epitaxy*), ovvero una crescita reticolare preferenziale sul sito funzionalizzato. In generale i gruppi funzionali introdotti sono quello carbossilico [51] ed amminico [52], ma anche i derivati tiolici possono essere utilizzati a tale scopo [53]. Comunemente le sintesi dei frameworks metallorganici sono caratterizzate da una metodica semplice, in cui vengono miscelati insieme il precursore del catione metallico (un sale o un ossido del metallo) che andrà a costituire il *cluster*, insieme alla componente organica che fungerà da *linker* tra i vari cluster; questa miscela sarà quindi sottoposta alle condizioni di sintesi desiderate (ad esempio solvotermale). Il "*layer by layer*", definito anche "*step by step*", risulta essere più elaborato: il termine definisce molto bene la procedura operativa, costituita da una prima fase di innesto del "gruppo funzionale" (amminico, carbossilico o tiolico) sulla superficie della nanoparticella magnetica; dopo questa fase entra in gioco il vero "*layer by layer*" caratterizzato da ripetizioni cicliche di introduzione delle particelle funzionalizzate nella soluzione contenente il precursore del cluster, a cui segue l'immissione nella soluzione contenente il *linker* organico. L'alternanza di queste fasi, favorisce un'organizzazione controllabile sia per ciò che concerne la

posizione di crescita del MOF, orientata inizialmente dal gruppo funzionale introdotto, sia per quel che riguarda lo spessore della *shell* esterna, governabile con il numero di cicli ripetuti.

3. **Incapsulamento.** L'idea che sta alla base di questo approccio sfrutta la presenza di uno strato intermedio posizionato tra la particella magnetica e la frazione porosa, generando una nuova interfaccia tra le due parti. Tale interfaccia ha lo scopo di aumentare la compatibilità del MOF verso la particella che rivestirà (Figura 14c). Operativamente si hanno due fasi: una in cui le particelle magnetiche vengono incapsulate all'interno dello strato intermedio, spesso in presenza di un tensioattivo che limita l'aggregazione delle particelle e diminuisce la tendenza alla sedimentazione [54]; a questa prima fase ne segue una seconda consistente nella sintesi del MOF intorno alle particelle già rivestite. Un'importante considerazione in questo approccio è il tipo di via sintetica utilizzata, che deve tenere conto del tipo di incapsulamento introdotto; in generale se la sintesi della componente porosa richiede condizioni spinte, come quelle della via idrotermale e solvotermale, il "supporto" dovrà essere in grado di resistere a tali condizioni senza subire fenomeni di degradazione. I principali materiali utilizzabili per l'incapsulamento delle particelle magnetiche sono di natura organica come il polimero anfifilico non ionico polivinilpirrolidone [55], a cui vengono preferite delle coperture con carbonio [54] nel momento in cui le condizioni di sintesi diventano più energiche.
4. **Miscelazione.** Quest'ultimo procedimento risulta essere quello meno usato tra quelli esposti finora. Si basa su una sintesi separata dei componenti del MFC, che successivamente vengono miscelati mediante un processo di sonicazione (Figura 14d); tale procedimento piuttosto che generare una struttura *core-shell*, provoca la formazione di aggregati stabilizzati dalle interazioni tra MOF e particelle magnetiche; queste ultime spesso vengono ricoperte da uno strato siliceo per favorire le interazioni [56].

A seguito della sintesi di tali sistemi, molto spesso possono ritrovarsi nell'ambiente di reazione sia particelle pure di MOF, formatesi separatamente e quindi non inglobanti all'interno nanoparticelle; sia nanoparticelle che non sono state funzionalizzate. A tale proposito sono state avanzate varie metodiche atte a separare le varie specie. Uno dei processi più semplici consiste nel lavaggio del prodotto con solvente puro; in genere tale metodica è sufficiente per rimuovere le nanoparticelle non rivestite [54]. Per la rimozione dei cristalli di MOF invece sono percorribili due vie: la prima consistente nell'utilizzo, per il lavaggio del campione, di solventi con densità superiore rispetto a quella del MOF, ma inferiore rispetto a quella del composito. In queste condizioni si formerà un surnatante contenente cristalli di MOF, che essendo meno densi del liquido, non riusciranno a precipitare, anche a seguito di centrifugazione, così da consentirne la rimozione; alternativamente è possibile sfruttare l'applicazione di un campo magnetico che sottraendo dalla soluzione la frazione magnetica, lascia al suo interno solo le particelle di MOF puro che così possono essere separate facilmente [57] (Figura 15)

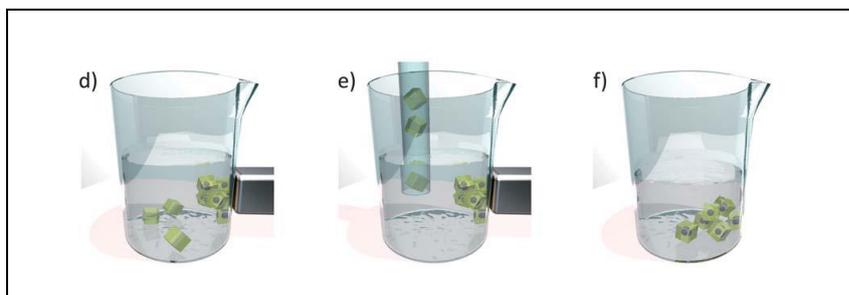


Figura 15. Rimozione dei cristalli di MOF, mediante l'applicazione di un campo magnetico esterno.

3 Stato dell'arte sui MOF più promettenti alla separazione di anidride carbonica in miscele post-combustione e individuazione dei MOF che saranno oggetto di sperimentazione

I *metal-organic frameworks*, grazie alla loro elevata capacità di adsorbimento e alla loro versatilità chimica e strutturale, rappresentano una piattaforma ideale per lo sviluppo di materiali di nuova generazione per la cattura e la separazione della CO₂. La possibilità di selezionare razionalmente i componenti chimici (complessi metallici e linkers) consente di controllare con precisione l'affinità della superficie interna dei pori con la CO₂ e quindi l'ottimizzazione del materiale ai fini dello specifico adsorbimento.

In letteratura sono riportati molti MOF che esibiscono elevata capacità di adsorbimento di CO₂ a pressioni superiori a 1 bar. Tuttavia questi materiali non sono adatti alla separazione post-combustione data la concentrazione relativamente bassa di CO₂ (15-16%) nell'effluente.

Un adsorbente ideale per separare CO₂ dalla miscela di gas post-combustione dovrebbe esibire le seguenti caratteristiche:

1. elevata selettività per CO₂ rispetto agli altri componenti della miscela.

La selettività di adsorbimento è generalmente calcolata utilizzando la seguente equazione:

$$S_{\text{ads}} = \frac{q_1/q_2}{p_1/p_2} \quad (3)$$

dove S è il fattore di selettività, q_i rappresenta la quantità del componente i adsorbito, e p_i la pressione parziale del componente i. Tale fattore non tiene conto della competizione delle molecole di gas per i siti di adsorbimento sulla superficie dei pori poiché deriva dalle isoterme di adsorbimento dei singoli componenti e quindi non rappresenta la selettività che potrebbe risultare da una miscela di gas. Tuttavia, fornisce un fattore per un confronto delle performance di diversi materiali [8].

2. elevata capacità di adsorbimento gravimetrica e volumetrica per la CO₂;
3. minime richieste di energia per la rigenerazione;
4. stabilità a lungo termine nelle condizioni operative;
5. rapida diffusione del gas attraverso il materiale adsorbente;
6. basso costo del materiale.

La preparazione di un materiale che soddisfi tutti questi requisiti è considerata una sfida impegnativa, sebbene, negli ultimi anni siano stati fatti notevoli progressi.

Ad esempio, sono stati esplorati vari tipi di funzionalizzazione (con ammine, con gruppi organici fortemente polarizzanti, presenza di siti metallici cationici esposti) al fine di migliorare capacità adsorbente, selettività e energia di rigenerazione.

In particolare, MOF funzionalizzati con gruppi organici contenenti azoto basico mostrano notevoli proprietà di adsorbimento di CO₂ grazie alle forze elettrostatiche derivanti dall'interazione del momento di quadrupolo di CO₂ con dipoli localizzati generati dall'incorporazione dell'eteroatomo. In qualche caso, sono state osservate interazioni di tipo acido-base tra il doppietto elettronico spaiato dell'azoto e le molecole di CO₂. L'entità di miglioramento dell'interazione del MOF con la molecola ospite dipende significativamente dalla natura del gruppo funzionale. In letteratura sono riportate le sintesi di tre principali classi di MOF funzionalizzati con azoto: eterocicli (piridina), ammine aromatiche (anilina), alchilammine (etilendiammina). La disponibilità commerciale di *linkers* contenenti azoto, ad esempio acido 2-ammino tereftalico (NH₂-BDC) (BDC=1,4-benzenedicarboxylate), ha generato molto interesse in tale tipo di funzionalizzazione [8]. In sistemi tipo Al(OH)(NH₂-BDC) e NH₂-MIL-53(Al) sono stati registrati lievi

incrementi nella capacità di adsorbimento della CO₂ rispetto ai rispettivi MOF non funzionalizzati (~1.5 volte) [58]. Funzionalizzando i pori con ammine più basiche sono stati osservati incrementi più significativi (4 volte), a discapito tuttavia di una facile rigenerabilità del sorbente [59].

Oltre alle ammine e a gruppi funzionali contenenti azoto in letteratura sono riportate sintesi di MOF funzionalizzati con gruppi ossidrilici, alogenuri, nitro, ciano e tio. In questi casi l'entità del miglioramento nell'adsorbimento di CO₂ dipende dall'estensione della funzionalizzazione del ligando e dalla forza polarizzante del gruppo funzionale. In generale, gruppi più fortemente polarizzanti influenzeranno più favorevolmente il caricamento di CO₂. A questo proposito sono riportati studi teorici che modellizzano gli effetti di alcuni gruppi funzionali sull'adsorbimento di CO₂ su una serie di MOF a base zirconio (UIO-66) che prevedono promettenti incrementi nella separazione della CO₂ [60].

Un'altra strategia esplorata per migliorare l'affinità e la selettività dei MOF verso la CO₂ rispetto all'azoto prevede la generazione di strutture che espongono cationi metallici sulla superficie dei pori. Generalmente questi siti sono ottenuti in seguito alla desolvatazione del materiale rimuovendo una delle molecole di solvente presente nella sfera di coordinazione del centro metallico. Il sito metallico adsorbe preferibilmente la CO₂ grazie al suo più grande momento di quadrupolo e alla sua polarizzabilità rispetto all'azoto.

La maggior parte degli studi che riguardano la sintesi e la valutazione dei MOF per la separazione della CO₂ da post-combustione si concentrano esclusivamente sulla separazione CO₂/N₂. In realtà, come riportato nel paragrafo 2.2, la composizione della miscela in uscita dai reattori di combustione è variegata.

Mentre la sfida primaria rimane la separazione di CO₂/N₂, uno studio completo dei MOF per la post-combustione deve tener conto del fatto che il gas di combustione è saturo di H₂O (5-7% in volume). Anche se può essere possibile una parziale disidratazione dell'effluente, il completo essiccamento del gas di combustione prima dell'estrazione di CO₂ è costoso e molto probabilmente non fattibile su grande scala. Pertanto, i MOF utilizzati allo scopo devono essere stabili alla presenza di almeno un po' di vapore acqueo e dovrà essere valutato anche l'effetto del vapore acqueo sulla separazione. Di seguito descriviamo lo stato dell'arte sulle performances dei MOF in condizioni più realistiche.

Per quanto riguarda la stabilità in acqua, il legame metallo-ligando è in genere il punto più debole di un *metal-organic frameworks* [61]. La reazione d'idrolisi può portare allo spostamento dei ligandi (L) legati al metallo (M) e al collasso della struttura con reazioni del tipo:



Per capire le differenze nella stabilità relativa in acqua dei MOF sono stati eseguiti *screening* su *frameworks* esposti a vapore a diverse temperature o in differenti rapporti H₂O/solventi organici i quali hanno suggerito che la resistenza all'idrolisi è correlata con la forza del legame metallo-ossigeno [62]. Dallo studio si desume che i clusters di zinco acetato, caratteristici di molti MOF a base di zinco carbossilato quali la serie di MOF IRMOF e MOF-177, sono più suscettibili all'idrolisi. I cluster trinucleari di Cr che si trovano in molti MOF carbossilati della serie denominata MIL (Materials Institute Lavoisier) sono i più stabili mentre i cluster *Cu-paddlewheel* carbossilati che si trovano nel HKUST-1 esibiscono una stabilità intermedia.

Per aumentare la stabilità in acqua dei MOF è stata sperimentata la sostituzione dei *linkers* carbossilati con l'uso di azotati. I *linkers* azotati possono legare i metalli con una geometria simile ai leganti carbossilati, ma la loro più elevata basicità porta a legami M-N più forti e di più elevate stabilità termica e chimica nel risultante *framework* [63].

In generale *frameworks* contenenti cationi metallici trivalenti e tetravalenti quali Cr³⁺, Al³⁺, Fe³⁺ e Zr⁴⁺ mostrano una maggiore stabilità in acqua [61]. In particolare il MIL-53(M(OH)(BDC), M=Cr³⁺, Fe³⁺, Al³⁺) è un MOF flessibile che si espande o contrae in assenza o presenza di acqua e la struttura rimane inalterata dopo ripetuti cicli di esposizione all'acqua. I MIL-100 e MIL-101 sono *frameworks* trivalenti rigidi costruiti da un cluster metallico trinucleare (es MIL-100 (Fe), MIL-101(Cr)) che hanno mostrato un'elevata stabilità sia in acqua bollente che in vapore [64, 65]. Buona stabilità in acqua è riportata anche per l'alluminio

fumarato ($\text{Al}(\text{OH})\text{C}_2\text{H}_2(\text{CO}_2)_2$) [66]. Similmente, i MOF basati su Zr(IV) (UiO-66), che contengono cluster robusti $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{CO}_2)_{12}$, hanno dimostrato elevate stabilità in acqua [67].

Altre strategie per migliorare la stabilità in acqua prevedono l'introduzione di funzionalizzazioni che mirano a proteggere il materiale dall'idrolisi. Per esempio, molti MOF basati su Zn^{2+} e Cu^{2+} sono stati sintetizzati con superfici idrofobiche che assorbono solo piccole quantità di acqua a basse pressioni. In aggiunta, sono stati sviluppati MOF con gruppi idrorepellenti direttamente incorporate nel ligando organico per proteggere il *core* metallico dall'acqua. In uno studio molto promettente, è stato sintetizzato un MOF isostrutturale al MOF-5 dove il *linker* (acido tereftalico) è stato modificato con un gruppo trifluorometossi che ha migliorato la stabilità in acqua [68].

Un aspetto da sottolineare è che gli studi di stabilità in acqua sono effettuati in alcuni casi in acqua, in altri in vapore e in temperatura. Ai fini della loro applicazione per la separazione di CO_2 ovviamente questi ultimi sono più opportuni.

Altro aspetto da valutare è l'impatto dell'acqua sulle *performances* della separazione CO_2/N_2 . Infatti piccole quantità di acqua possono influenzare significativamente le proprietà di adsorbimento della CO_2 .

Ad esempio è ben noto che il HKUST-1, MOF a base rame, può reversibilmente legare acqua e nella forma completamente idrata una molecola d'acqua è legata come legante terminale a ciascun sito assiale Cu^{2+} . [69] Riscaldando il materiale a 100°C queste molecole possono essere desorbite generando la forma attivata evidenziata da un cambio di colore da turchese (forma idrata) a blu scuro (forma disidratata). Su tale sistema è stato anche studiato l'effetto della coordinazione dell'acqua sull'adsorbimento della CO_2 . La forma idratata assorbe meno di 1mmol/g di CO_2 a 1 bar, la forma disidratata circa 5mmol/g .

Questo è in accordo con i risultati trovati dopo l'esposizione al 30% di umidità relative. Il HKUST-1 mostra una diminuzione di circa il 75% nella capacità di caricamento rispetto al valore originale e una concomitante perdita della sua cristallinità [70].

In uno studio simile le isoterme di adsorbimento di CO_2 sono state misurate a diverse umidità relative. Il MOF HKUST-1 ha conservato le sue proprietà di adsorbimento a bassi carichi d'acqua ma non al 70% di umidità relativa [70].

L'effetto dell'umidità sulle performance separative di miscele CO_2/N_2 è stato studiato anche per i MOF della serie $\text{M}_2(\text{dobdc})$ ($\text{dobdc} = 2,5\text{-dioxido-1,4-benzenedicarboxylate}$) ($\text{M} = \text{Zn, Ni, Co e Mg}$) [71]. Il composto $\text{Mg}_2(\text{dobdc})$ che come anticipato, ha la più alta capacità di adsorbimento di CO_2 a bassa pressione finora riportata, è risultato il peggiore della serie con un recupero di solo il 16% della sua capacità iniziale di CO_2 dopo la rigenerazione. Questo risultato è in contrasto con precedenti studi che descrivono $\text{Mg}_2(\text{dobdc})$ come un *framework* completamente rigenerabile dopo l'esposizione all'acqua senza variazione delle sue performance di *uptake* della CO_2 [72].

Le ragioni di questa discordanza non sono chiare, potrebbe essere attribuita a un'incompleta disidratazione del campione che comporterebbe un significativo abbassamento delle capacità di adsorbimento.

Sulla base degli studi riportati, noi abbiamo individuato alcuni MOF che potranno essere utilizzati nello sviluppo del MOF composito da testare nell'implementazione della tecnologia MISA per le separazioni post-combustione di CO_2 . I risultati della ricerca sono descritti in tabella 3.

Sono stati selezionati MOF con buone o promettenti capacità di adsorbimento selettivo di CO_2 . Particolare attenzione è stata data alla stabilità in acqua. Tra i MOF selezionati sono stati inseriti anche MOF che eccellono nelle capacità di caricamento di CO_2 ma hanno problemi di stabilità in acqua o viceversa in quanto in collaborazione con il partner universitario (UNIROMA1), laddove possibile si studierà la possibilità di opportune funzionalizzazioni in grado di ottimizzare i sistemi proposti superando i relativi limiti applicativi.

La necessità di un approfondimento sperimentale, unita alla notevole variabilità dei dati riportati in letteratura spesso non mirati all'applicazione di interesse, non permette di individuare un singolo materiale già ottimizzato, ma permette di selezionare alcuni MOF candidati sui quali impostare nell'annualità successiva uno studio più approfondito.

Nella scelta finale e nella valutazione delle effettive caratteristiche applicative dei materiali individuati si terrà anche conto dell'esistenza di prodotti commerciali che potranno risultare più consolidati in termini di proprietà caratterizzanti e più convenienti da un punto di vista economico.

Tabella 3. Materiali selezionati per lo sviluppo dei compositi magnetici da utilizzare nella separazione di miscele CO₂/N₂ assistita da tecnologia MISA

Formula chimica	Nome comune	Area specifica BET (m ² /g)	Capacità di adsorbimento (wt%)	Selettività	Temperatura (K)	Stabilità in acqua	Ref
Cu ₃ (C ₆ H ₃ (CO ₂) ₃) ₂	HKUST-1	950-1400	CO ₂ : 11.6% a 0.15 bar N ₂ : 0.41% a 0.75 bar	101	293	Media stabilità	[8]
Fe ₃ O(H ₂ O) ₂ (X)[C ₆ H ₃ (CO ₂) ₃] ₂ nH ₂ O X=F, OH	MIL 100(Fe)	1000-2000	CO ₂ : 5.7% a 1 bar N ₂ : 0.37% a 1 bar	13	298	Stabile	[73], [74], [75]
Cr ₃ O(X)(H ₂ O) ₂ [C ₆ H ₄ (CO ₂) ₂] ₃ nH ₂ O X=F, OH	MIL 101(Cr)	3000	CO ₂ : 2% a 0.15 bar N ₂ : 0.49% a 0.75 bar	21	298	Stabile	[76]
Al(OH)C ₆ H ₄ (CO ₂) ₂	MIL 53 (Al)	1000-1300	CO ₂ 1.7% a 0.15 bar	4.5	298	Stabile	[8], [77]
Al(OH)C ₂ H ₂ (CO ₂) ₂	Basolite A520	1080	CO ₂ : 9% a 1 bar		303	Stabile	[78]
Mg ₂ ((HO) ₂ C ₆ H ₂ (CO ₂) ₂)	Mg-MOF-74	1542	CO ₂ : 20.6% a 0.15 bar N ₂ : 1.83% a 0.75 bar	44	303	Non stabile	[8]
Zr ₆ O ₄ (OH) ₄ (C ₈ H ₄ O ₄) ₆	Zr-UiO-66	1000	CO ₂ : 5.8 % a 1 bar	16	298	Stabile	[79]

3.1 Struttura dei MOF selezionati

Al fine di una comprensione più dettagliata dei sistemi selezionati in questo paragrafo riportiamo una descrizione chimica e strutturale dei MOF selezionati e candidati a uno studio più approfondito nelle successive annualità.

KHUST-1: Il MOF HKUST-1 è uno dei primi MOFs porosi a essere stato sintetizzato e studiato, ed è stato oggetto di grande interesse grazie alla sua alta area superficiale e al grande volume poroso. La formula bruta è $[\text{Cu}_3(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2)_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3] (\text{H}_2\text{O})_n$ e la struttura reticolare, riportata in Figura 16, si basa su unità tetracarbossilato di di-rame, in cui due atomi di rame sono coordinati da quattro gruppi carbossilati a formare la caratteristica struttura a “paddle-wheel”. Le unità sono poi connesse tramite gli anelli del benzene per formare una struttura reticolare tridimensionale porosa, in cui sono presenti canali di circa 10Å di diametro, che generano la porosità [80].

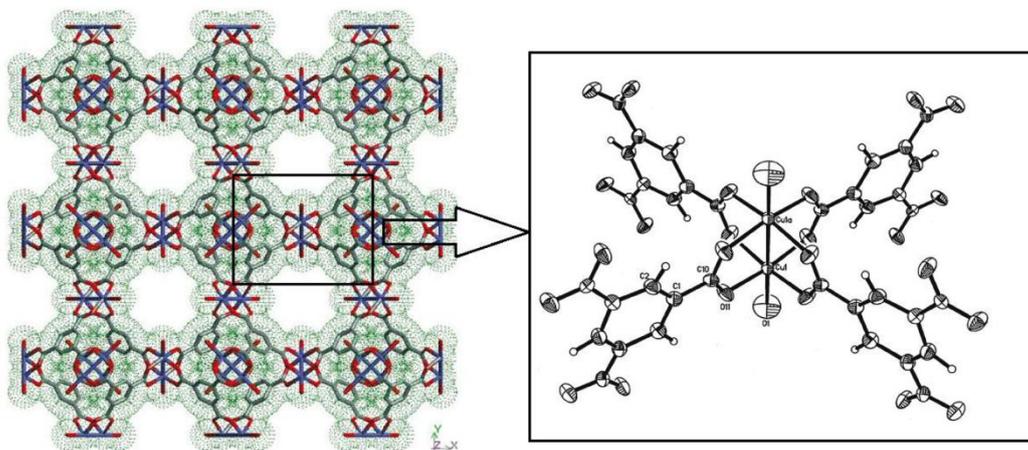


Figura 16. Rappresentazione del sistema MOF HKUST-1: la figura a sinistra rappresenta la struttura reticolare lungo la direzione [100]; gli atomi di rame sono riportati in blu, gli atomi di ossigeno in rosso, gli atomi di carbonio in grigio, rispettivamente. Nel riquadro di destra è rappresentata l'unità tetracarbossilato di di-rame con struttura di tipo “paddle-wheel” [80].

In letteratura sono riportati numerosi tipi di sintesi dell' HKUST-1, tra cui quelle per via elettrochimica, solvotermica e mecanochimica, e ne è studiata l'applicazione in vari ambiti. Questo materiale è anche disponibile in commercio.

MIL 100 (Fe): Il MIL-100(Fe) è un ferro(III) carbossilato in cui il *linker* organico è l'acido trimesico, ovvero l'acido 1,3,5-benzene tricarbossilico. È un materiale metallorganico poroso, a bassa densità, alta area superficiale e biocompatibile.

La struttura base è formata da tre ottaedri metallici, ciascuno coordinato da quattro gruppi carbossilato e aventi come punto centrale un atomo di ossigeno come mostrato in Figura 17.

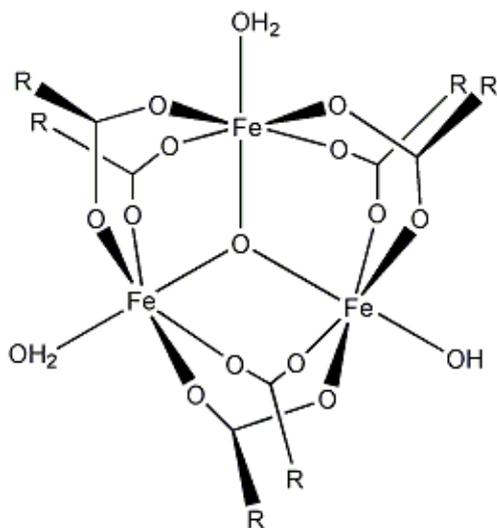


Figura 17. Struttura base del MIL-100(Fe). I gruppi R sono gli anelli benzenici del linker acido trimesico.

Questa struttura ha sei punti di estensione, rappresentati dagli atomi di carbonio dei gruppi carbossilato i quali vanno a formare la *secondary building unit* (SBU) a prisma trigonale di cui una raffigurazione è riportata in Figura 18 [81].

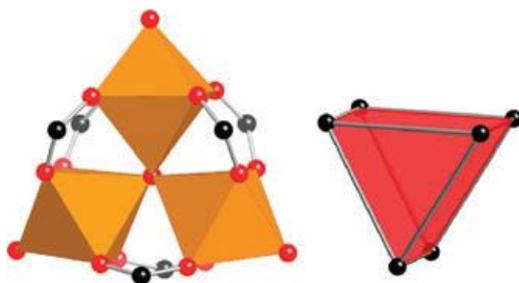


Figura 18. A sinistra sono rappresentati i tre ottaedri centro metallici. Gli atomi di ossigeno sono in rosso mentre gli atomi carbonio sono in nero. A destra è riportato il prisma trigonale, dove sono riportati solo gli atomi di carbonio che rappresentano i punti di estensione della struttura.

Gli ottaedri delle posizioni terminali sono coordinati da due molecole d'acqua e da un gruppo idrossilico o fluoridrico in base alle condizioni di sintesi a dare una formula di struttura come segue: $Fe_3O(H_2O)_2X\{C_6H_3(CO_2)_3\}_2nH_2O$ dove $X=OH;F$. Le n molecole di acqua rappresentano l'acqua non legata presente superficialmente sul materiale, e pertanto, varia in funzione delle condizioni di sintesi e delle condizioni atmosferiche di storage del materiale. Le molecole di acqua legate possono essere rimosse per dare il sito metallico coordinativamente insaturo [82].

L'interazione della SBU con il linker organico (acido trimesico) porta alla formazione del *secondary building block* che si andrà a estendere nelle tre dimensioni a formare lo specifico network. In prima analisi si ha la formazione di una struttura super tetraedrica la quale si andrà ad assemblare in due tipi di poliedri aventi diverse cavità porose e un differente numero di finestre porose come mostrato in Figura 19. In entrambi i tipi di poliedri si osserva la presenza di finestre microporose e cavità mesoporose.

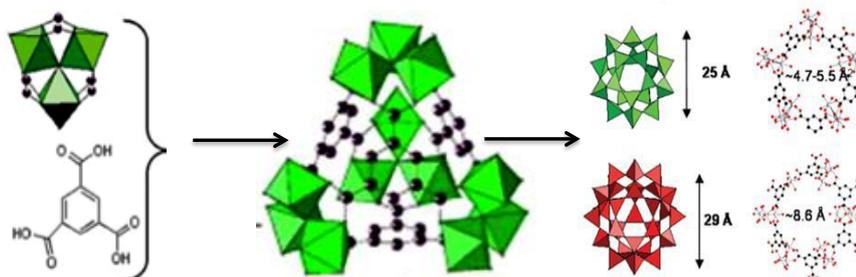


Figura 19. Formazione dei poliedri e rappresentazione delle cavità e delle finestre porose.

I poliedri si distinguono in:

- ❖ poliedri a 12 facce (dodecaedri), dove le dodici facce presentano geometria pentagonale ed hanno ciascuna diametro di $\sim 4.7-5.5 \text{ \AA}$ e il diametro della cavità interna è di 25 \AA .
- ❖ poliedri a 16 facce, dove distinguiamo 12 facce pentagonali con le stesse caratteristiche delle precedenti e quattro facce esagonali aventi diametro di $\sim 8.6 \text{ \AA}$. In questo tipo di poliedri la cavità interna è di 29 \AA .

I poliedri si ripetono nello spazio a formare la finale struttura cubica del cristallo, avente una costante di cella a pari a 72.90 \AA mostrata Figura 20.

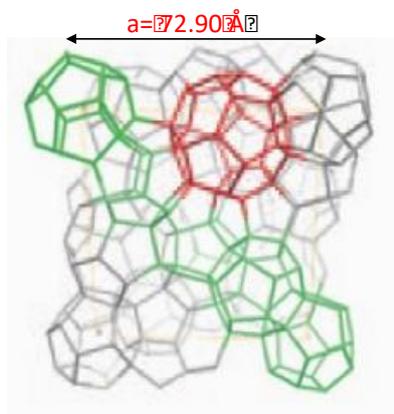


Figura 20. Struttura cubica del cristallo di MIL-100(Fe) e costante di cella (a).

MIL 101 (Cr): La struttura metallo-organica del cromo tereftalato, MIL-101 (MIL, Matériel Institut Lavoisier), è composta da cluster ottaedrici di cromo (III) trimerici interconnessi da 1,4-benzenedicarbossilati, risultando in una struttura tridimensionale altamente porosa (Figura 21). I grandi pori (27 e 34 \AA) e la superficie BET elevata ($> 3000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) insieme alla presenza di siti di metallo insaturi che possono essere sottoposti a diverse funzionalizzazioni post-sintesi e all'eccellente stabilità idrotermica/chimica rendono questo MOF particolarmente attraente per applicazioni come l'adsorbimento/separazione selettiva dei gas.

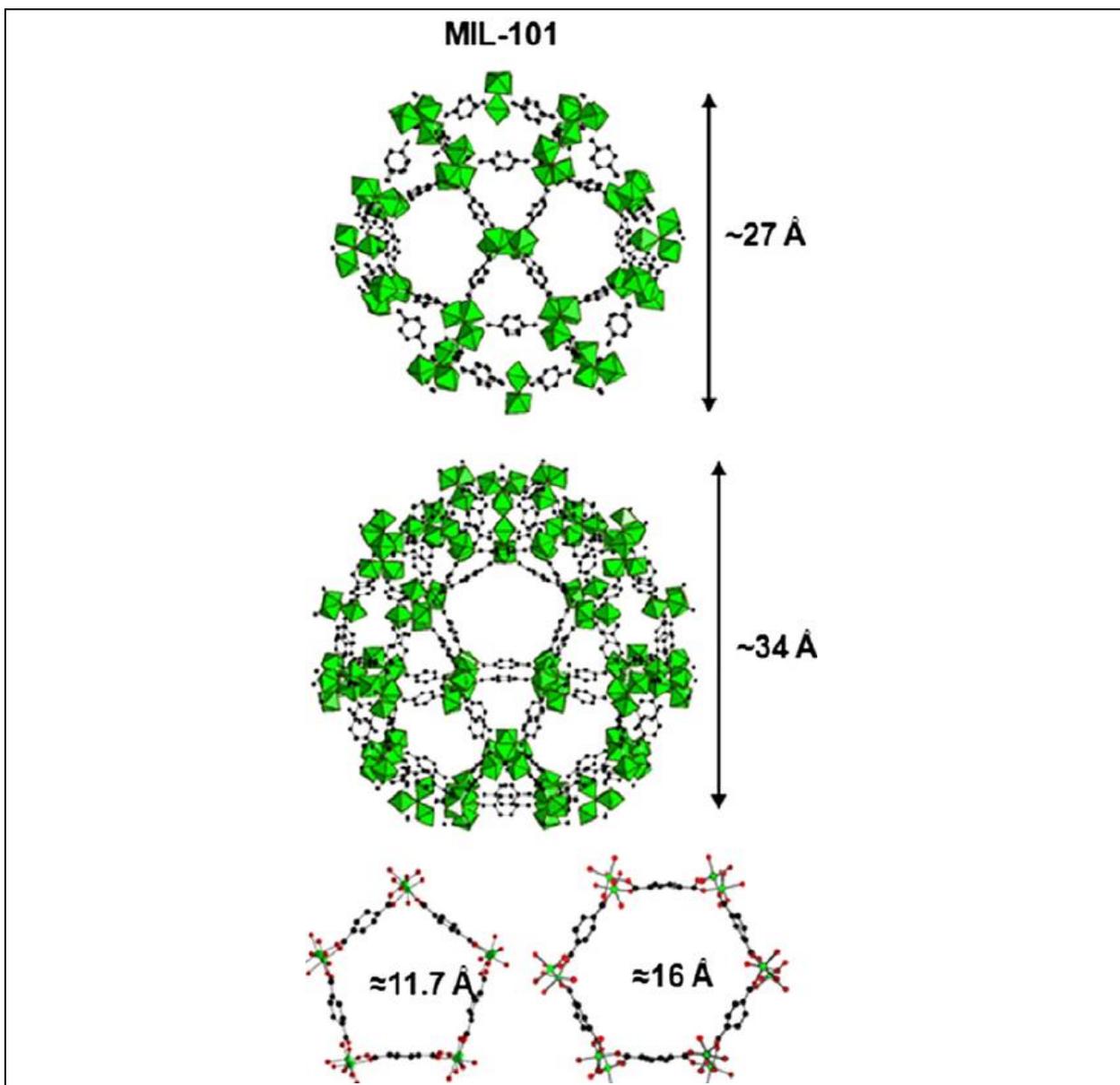


Figura 21. Struttura del MIL 101 (Cr). Pori e finestre pentagonali ed esagonali. Gli ottaedri di Cr e gli atomi di carbonio sono in verde e nero rispettivamente. In rosso gli ossigeni. [83].

MIL53(Al): Il MIL-53(Al) è un MOF a base di alluminio 1,4-benzenedicarbossilato (BDC) con una struttura tridimensionale costruita con catene di ottaedri di $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ *corner-sharing* [84].

La struttura è riportata in Figura 22. Tale struttura esibisce un comportamento di tipo *breathing*. Ovvero per questo MOF è stato descritto un comportamento di tipo flessibile reversibile in presenza di acqua. L'adsorbimento di acqua induce una trasformazione strutturale reversibile dalla sua forma con porosità grande alla forma con porosità stretta con una conseguente riduzione del volume dei pori.

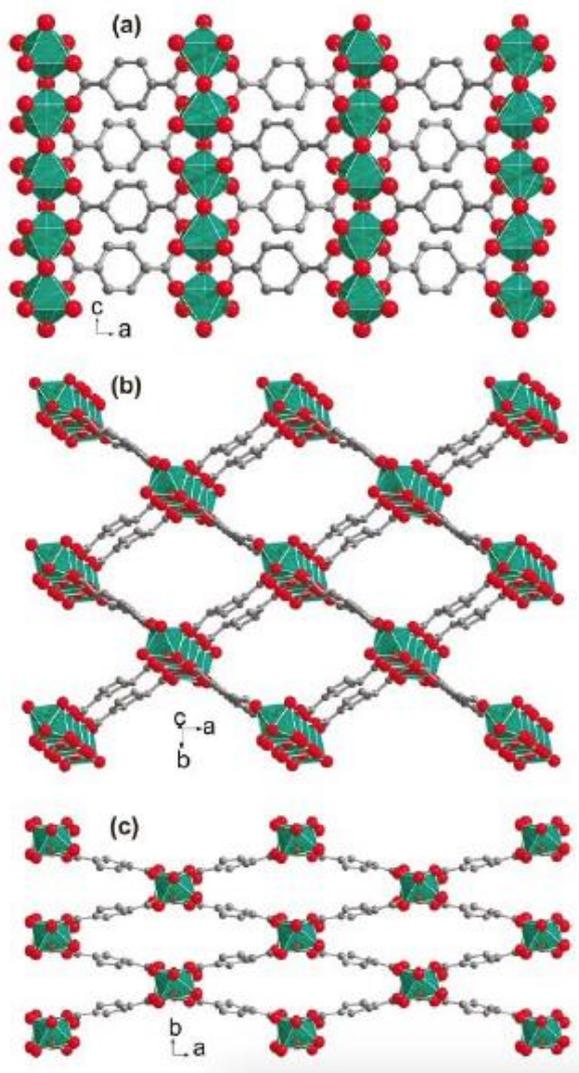


Figura 22. Rappresentazione della struttura 3D del MIL53 (Al). Gli atomi di alluminio sono rappresentati da ottaedri (Al, verde; C, grigio; O, rosso). Catene di unità $AlO_4(OH)_2$ interconnesse dal linker BDC (a), forma a pori larghi (b) e forma a pori stretti (c).

Basolite A520: Consiste in catene di Al-OH-Al connesse da fumarato che generano una struttura tridimensionale $Al(OH)(O_2C-CH=CH-CO_2)$ con canali romboedrici. E' un materiale molto stabile in acqua e disponibile commercialmente. Il MOF Al fumarato ha una struttura simile al MIL 53 precedentemente descritto ma con un comportamento più rigido.

Mg-MOF-74: La famiglia di MOF M-MOF-74 è stata oggetto di numerosi lavori negli ultimi anni. Questi materiali sono caratterizzati da un'elevata densità volumetrica e gravimetrica di siti metallici insaturi. Gli M-MOF-74 consistono in nodi metallici legati da 2,5-diossido-1,4-benzenedicarbossilato (dobdc) come mostrato in Figura 23.

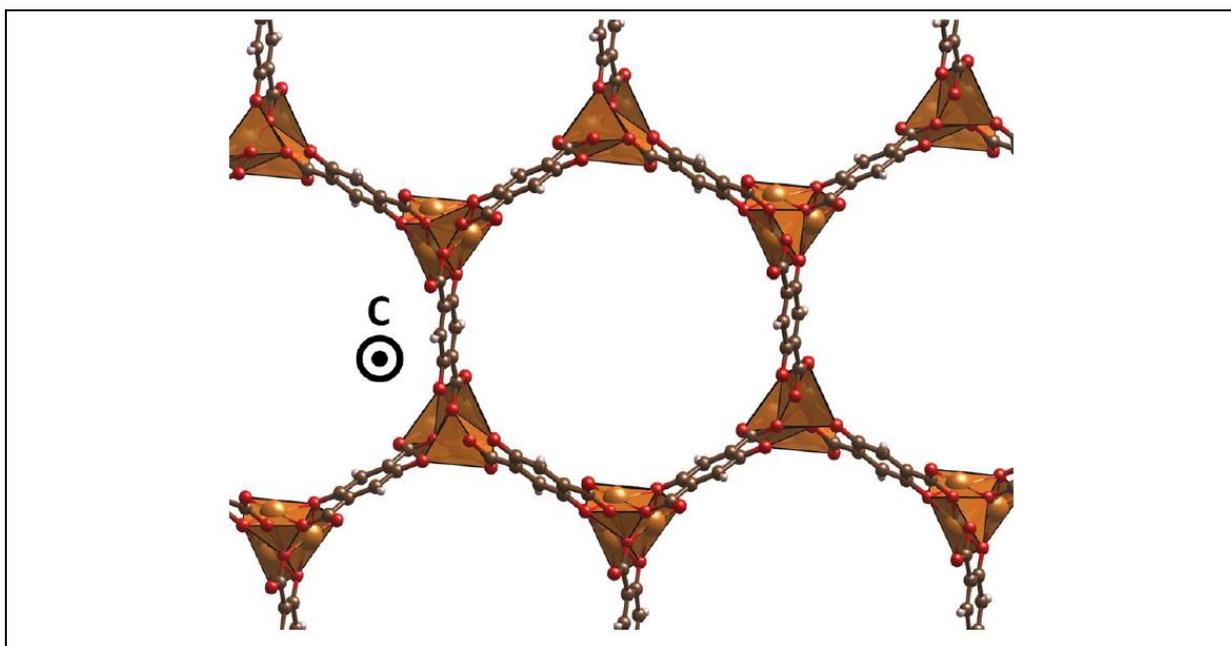


Figura 23. Struttura di Mg-MOF-74 in cui gli atomi di magnesio sono coordinati con il linker 2,5-diossido-1,4-benzenedicarbossilato. Rappresentazione lungo la direzione dei pori esagonali unidimensionali che compongono la sua struttura a nido d'ape. Gli atomi di magnesio sono mostrati in arancione, gli atomi di carbonio sono mostrati in marrone, gli atomi di ossigeno sono mostrati in rosso e gli atomi di idrogeno sono mostrati in rosa. La coordinazione degli atomi di magnesio da parte degli atomi di ossigeno è rappresentata dalle piramidi arancioni che circondano gli atomi. L'asse c è rappresentato per indicare la direzione cristallografica lungo i pori unidimensionali.

Il risultante framework consiste di pori esagonali unidimensionali (diametro circa 1.1 nm) con una struttura a nido d'ape rivestiti da siti metallici che comprendono catene di ossidi metallici e formano i vertici dei pori. Questi ossidi metallici sono catene unidimensionali di poliedri piramidali MO5 a base quadrata che condividono i bordi (Figura 24).

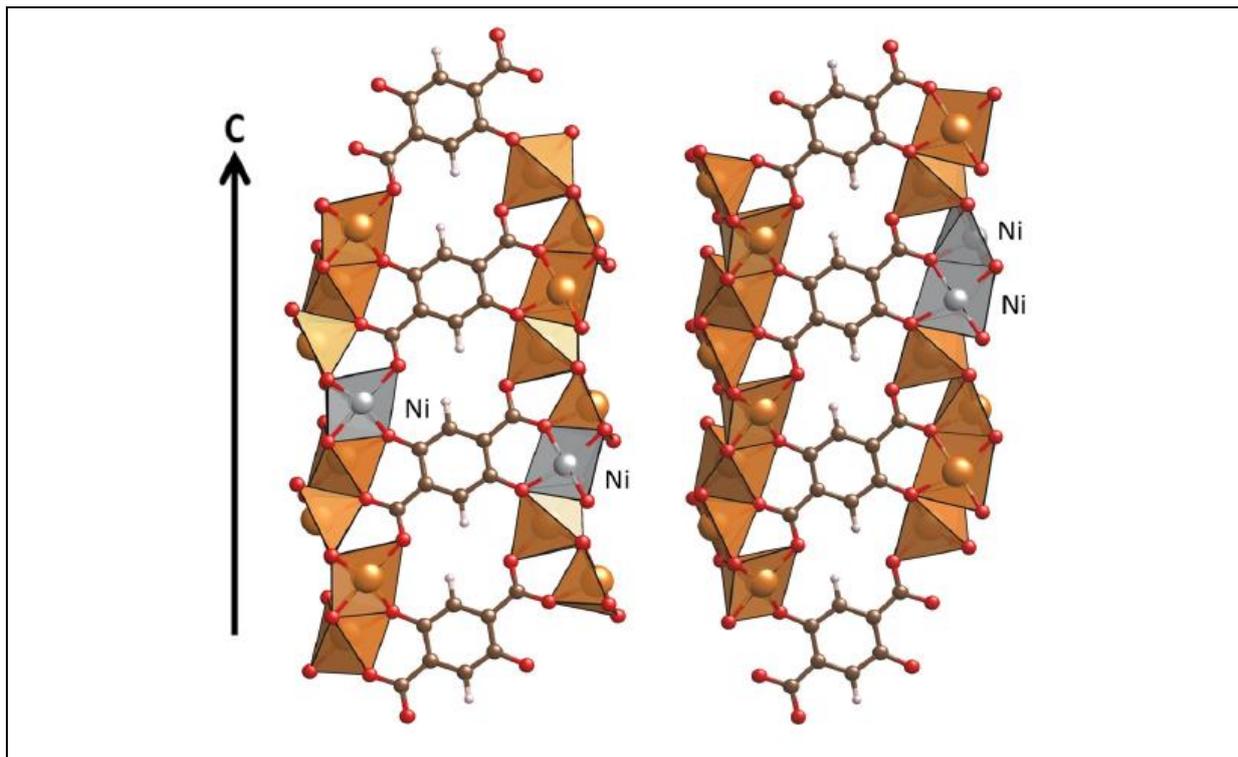


Figura 24. Coordinazione piramidale del Mg (in questo caso parzialmente sostituito da Ni) da parte degli atomi di ossigeno. L'asse C indica la direzione lungo il poro unidimensionale.

Sono stati studiati M-MOF-74 con diversi metalli, in particolare il MOF Mg-MOF-74 è risultato di grande interesse per la cattura di CO₂ nelle condizioni di post-combustione.

Tuttavia, questo materiale degrada in presenza di umidità pertanto questo ne limita l'applicabilità in numerosi campi.

In tale ambito, sono state suggerite e applicate varie strategie per modulare l'adsorbimento, la selettività e la stabilità di questa famiglia di MOF [85].

UiO-66. UiO-66 (UiO sta per University of Oslo) è un Zr-MOF con formula Zr₆O₄(OH)₄(BDC)₆ (BDC: 1,4-Benzene-dicarbossilato) la cui struttura è basata su ottaedri Zr₆O₄(OH)₄ connessi da 12 gruppi carbossilati (Figura 25).

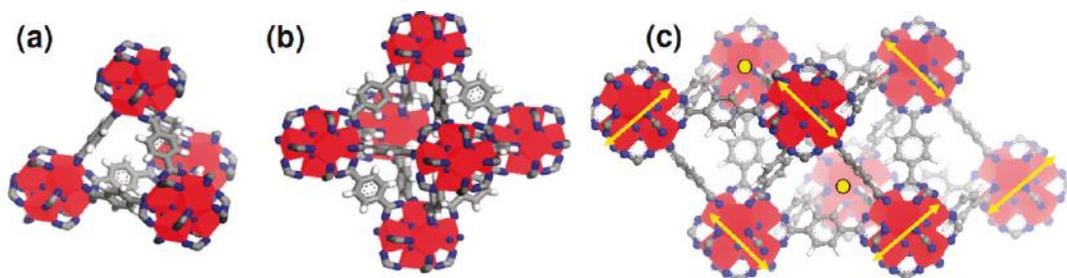


Figura 25. Struttura del UiO-66 MOF. a) rappresentazione di una gabbia tetraedrica; b) rappresentazione di una gabbia ottaedrica; c) combinazione di una gabbia ottaedrica e di due tetraedriche adiacenti a formare un'unità cubica consistente in 8 Zr₆O₄(OH)₄. Zirconio, ossigeno, carbonio, e idrogeno sono rappresentati in rosso, blu, grigio e bianco rispettivamente. Le frecce in giallo indicano la direzione di deformazione che gli ottaedri Zr₆O₆ subiscono dopo il processo di deidrossilazione. I cerchi gialli rappresentano le frecce che puntano verso il lettore. Per ogni ottaedro Zr₆O₆, questa direzione coincide casualmente con una delle sue tre diagonali.

Questo MOF è caratterizzato da un'elevata area superficiale e da stabilità senza precedenti. Una stabilità così elevata è legata al fatto che ogni Zr dell'ottaedro è legato 12 volte all'ottaedro adiacente. Questa connettività è molto comune per i metalli ma è quasi unico nelle strutture MOF [86].

3.2 Risultati preliminari: sintesi di uno dei MOF selezionati

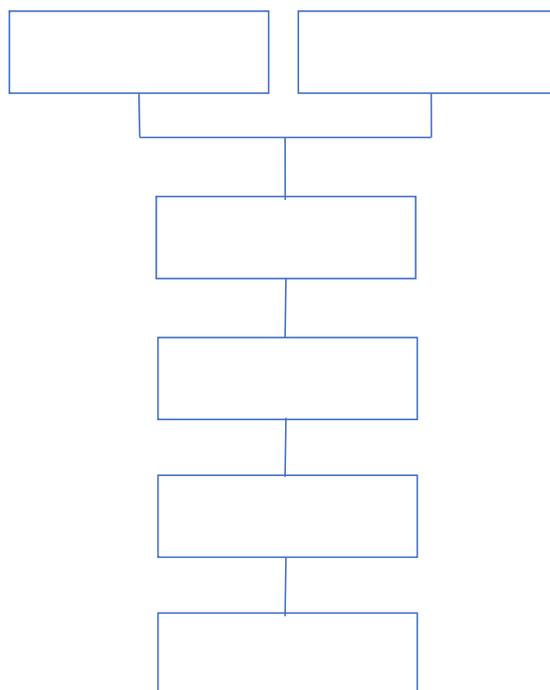
Nel corso dell'annualità è stata effettuata una sperimentazione preliminare sulla sintesi di uno dei materiali selezionati per la tecnologia MISA il MOF KHUST-1. Questo materiale non è tossico, può essere sintetizzato con diverse metodologie di sintesi (solvotermale, meccanochimica, a microonde e a ultrasuoni), è disponibile commercialmente. Ha una buona selettività CO₂/N₂ e la sua stabilità in acqua, migliorabile con opportune modifiche chimiche, deve essere testata nelle specifiche condizioni della separazione di CO₂ da post-combustione.

Il MOF HKUST-1 è stato sintetizzato mediante sintesi in soluzione a refluxo mediante la seguente reazione



Il processo di sintesi e purificazione in soluzione è stato svolto seguendo lo schema riportato nel seguente schema

Schema 2. Diagramma della sintesi adottata per il MOF KHUST-1



Allo scopo sono stati solubilizzati circa 1.2g di acetate di rame idrato in 24 ml di acqua e 0.88g di acido tricarbossilico in 18 ml di etanolo. Le due soluzioni sono state unite e scaldate a refluxo (T=110°C) per 6 ore. Dopo centrifugazione è stato ottenuto un prodotto denso di colore turchese, essiccato in aria a temperatura ambiente. La polvere ottenuta è stata purificata in metanolo in un estrattore soxhlet per 72 ore. Dopo la purificazione il prodotto è stato portato a secco in aria a temperatura ambiente ed è stata raccolta una polvere turchese con resa di reazione, calcolata sul rame, dell'85%.

Le proprietà del campione sintetizzato sono state confrontate con il prodotto commerciale Basolite C300 prodotto dalla BASF.

Le condizioni operative e la denominazione dei campioni sono descritti nella seguente tabella.

Tabella 4. Condizioni operative per la sintesi del MOF HKUST-1

Campione	Sintesi	Tempi	Purificazione	Resa %
HKUST-S	In Soluzione	6 ore	Soxhlet	85
C300	Elettrochimica	N.D.	N.D.	N.D

In Figura 26 sono riportati gli spettri di diffrazione da raggi X ottenuti sui campioni di MOF HKUST-1, a confronto con uno spettro simulato dalla struttura reticolare [87].

La presenza della fase cristallina ben definita è evidente per entrambi i campioni analizzati. La corrispondenza degli spettri sperimentali con la simulazione è buona, e le piccole variazioni osservabili soprattutto in termini di intensità relativa sono imputabili al diverso grado di idratazione dei materiali [88] non vi sono evidenze di fasi secondarie.

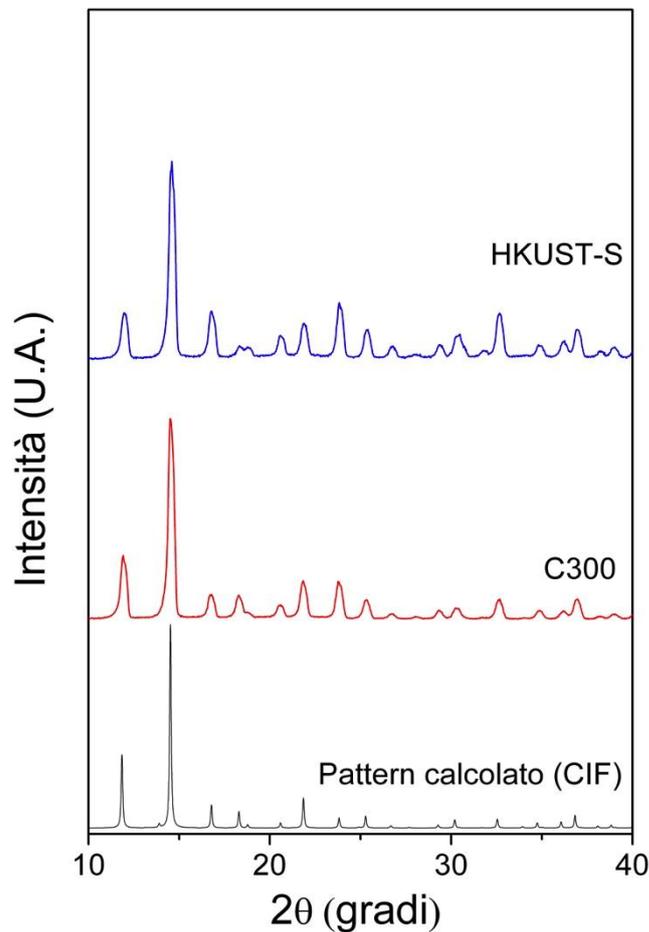


Figura 26. Spettri XRD dei campioni HKUST-S e C300 a confronto con lo spettro simulato [70]

La valutazione delle dimensioni medie dei domini cristallini ottenuta mediante la formula di Scherrer applicata sul picco più intenso e assumendo isotropia del materiale lungo le direzioni cristallografiche, è riportata nella seguente tabella.

Tabella 5: Dimensione dei domini cristallini calcolata a partire dagli spettri di diffrazione

Campione	Dimensione (nm)
HKUST-S	73±6
C300	74±6

Per tali campioni è stata studiata anche la stabilità termica.

Le relative curve termogravimetriche sono riportate in Figura 27. I termogrammi di tutti i materiali possono essere distinti in quattro zone:

- 25°C<T<200°C : la perdita in peso è ascrivibile all'evaporazione dell'umidità adsorbita e/o del solvente residuo e all'allontanamento dell'acqua di struttura;
- 200°C<T<300°C : in tale intervallo di temperatura si osserva una perdita in peso minima, indice della stabilità del reticolo;
- 300°C<T<400°C : si evidenzia un'importante perdita di peso, segnale della decomposizione della struttura reticolare, pari a circa il 30%;
- T>400°C : il peso osservato per i due campioni ha variazioni minime ma costanti fino alla temperatura di 600 °C in cui si osserva una variazione in seguito all'introduzione in camera di gas ossidante. Il prodotto finale è costituito da ossido di rame (II).

I tracciati dei due campioni sono simili, caratterizzati da leggere differenze: innanzitutto il tracciato del campione commerciale presenta transizioni più nette rispetto al campione di sintesi, probabilmente indice di maggiore omogeneità strutturale. Inoltre, nella fase di perdita dell'umidità adsorbita si osservano delle differenze riconducibili a variabili ambientali quali temperatura, pressione atmosferica e tasso di umidità nell'aria all'atto della preparazione dei campioni.

Data la formula di struttura $Cu_3(C_6H_3COO_2)_2(H_2O)_3 \cdot n H_2O$, l'analisi della prima porzione della curva ha permesso di calcolare sulla base della perdita misurata fino alla temperatura di 200 °C il valore di n per i due materiali, approssimabile a 20 e 12 rispettivamente per i campioni HKUST-S e C300.

L'analisi del fenomeno di perdita in massa relativa al processo di decomposizione osservata nell'intervallo 300-400 °C mostra una perdita inferiore a quella aspettata dalla struttura reticolare; a fronte di una perdita attesa di circa il 60% della massa restante, abbiamo valori per i campioni HKUST-S e C300 rispettivamente del 45% e 39%. Ciò potrebbe essere attribuito al meccanismo di decomposizione in atto, dovuto all'assenza di gas ossidanti, che potrebbe coinvolgere la formazione di rame metallico e la conseguente ossidazione dello stesso da parte del *linker* organico [88].

La seguente pirolisi del *linker* organico potrebbe generare depositi carboniosi scarsamente volatili, che non vengono allontanati immediatamente.

L'introduzione del gas ossidante alla temperatura di 600°C promuove la combustione di questi depositi e determina la definitiva perdita di massa. Per i campioni sintetizzati nel presente lavoro vi è un ottimo accordo tra i dati attesi ed i valori sperimentalmente ottenuti dopo la completa degradazione del materiale, con perdite in peso dovute al processo di decomposizione assimilabili alle perdite teoriche. Il campione commerciale mostra valori di perdita in peso inferiori, lasciando supporre un leggero eccesso in rame rispetto alla formula di struttura ipotizzata.

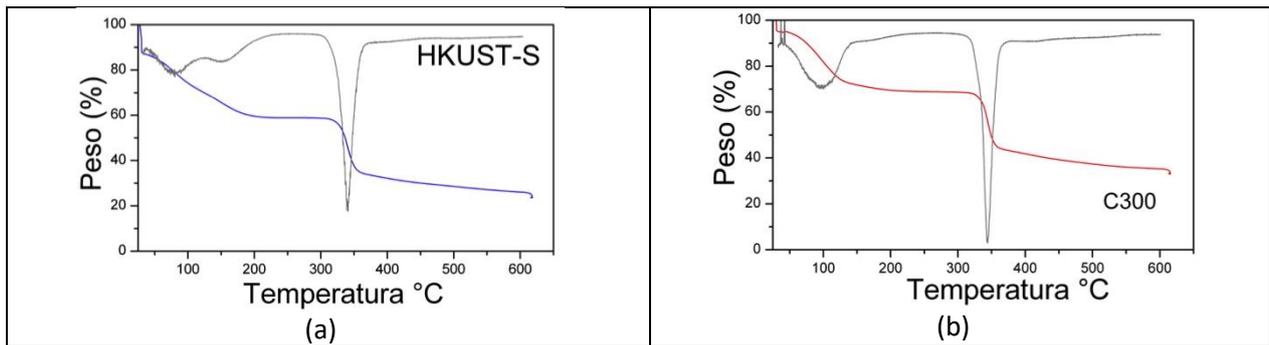


Figura 27. Confronto tra le curve termogravimetriche dei campioni. In grigio le derivate delle curve termogravimetriche rispetto alla temperatura. Le analisi sono state effettuate in flusso di argon, nell'intervallo 25-600°C con una velocità di 10°C/min e con un preconditionamento a 25 °C in atmosfera inerte. Alla temperature di 600°C è stato effettuato uno switch in aria e i campioni sono stati mantenuti a tale temperature per 3 ore.

La morfologia dei campioni è stata studiata mediante microscopia elettronica e misure di adsorbimento di azoto a 77K. In Figura 28 sono riportate le microscopie a diversi ingrandimenti per i campioni sintetizzati e per il campione commerciale.

La morfologia del materiale appare intimamente legata alla metodologia di sintesi. Il campione C300 appare quello maggiormente strutturato, con l'evidenza di aggregati di grandi dimensioni di cristalli di forma poliedrica, con sfaccettature ben definite ed una superficie regolare.

Il campione HKUST-S, infine, appare caratterizzato da aggregati di dimensioni minori rispetto al campione C300.

Tali aggregati sono composti principalmente da strutture di forma poliedrica, caratterizzati da una superficie regolare, anche se si osservano cristalliti di piccole dimensioni caratterizzati da forma sferoidale.

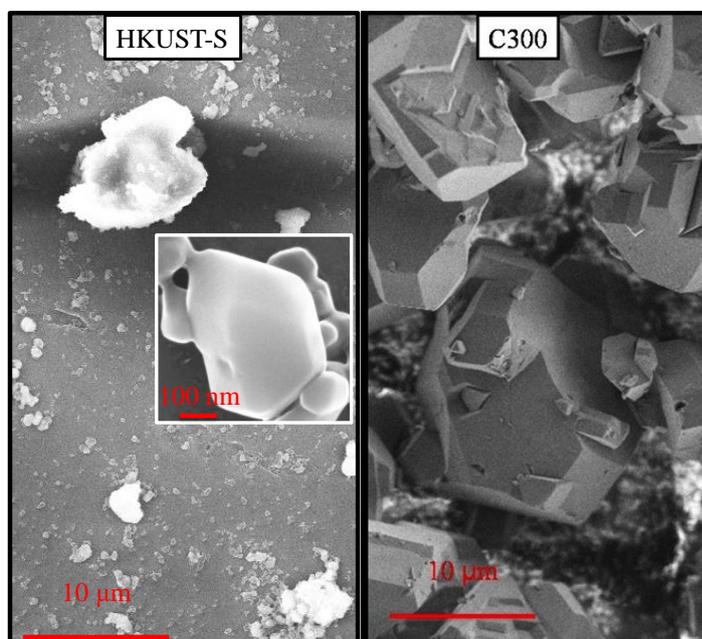


Figura 28. Microscopie elettroniche a scansione del campione sintetizzato e del campione commerciale C300.

In Figura 29 sono riportate le isoterme di adsorbimento di azoto a 77K. Da una prima analisi qualitativa si può innanzitutto identificare la forma delle curve con le isoterme IUPAC di tipo I, proprie di un adsorbente microporoso.

Nel caso specifico, la rapida crescita del volume adsorbito a basse pressioni parziali è tipico di materiali microporosi. Il plateau quasi orizzontale indica che l'adsorbimento sulla superficie esterna è un fenomeno trascurabile sul totale di gas adsorbito. La forma delle isoterme è la stessa per i due campioni in esame, con differenze sulla quantità totale di gas adsorbito.

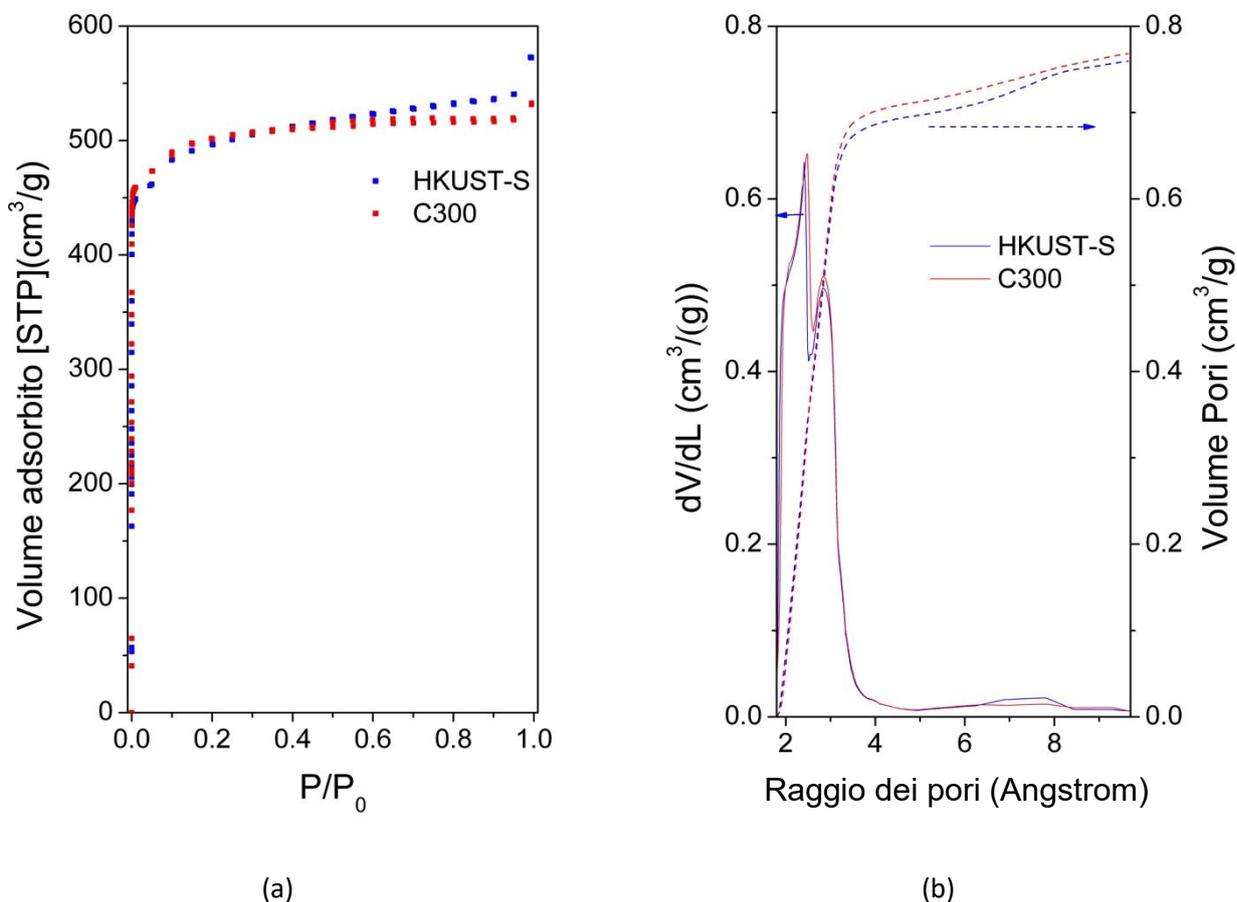


Figura 29. (a) Isotherme di adsorbimento di N₂ a 77K e desorbimento del campione di nuova sintesi e del campione C300 commerciale. (b) Distribuzione delle dimensioni dei micropori calcolate con il metodo H-K

Nella seguente tabella sono riportati i valori di area specifica superficiale e i volumi porosi calcolati mediante l'applicazione dei metodi di analisi descritti in appendice.

Un confronto dei dati sperimentali evidenzia come tutti e due i materiali siano caratterizzati da elevata area specifica e da importanti volumi porosi.

Tabella 6. Area specifica superficiale BET e volume microporoso calcolato con il metodo H-K

Campione	SBET (m ² /g)	VMicroporoso (cm ³ /g)
HKUST-S	1900±60	0.73±0.02
C300	2050±50	0.78±0.02

La distribuzione dei volumi porosi calcolata con il metodo H-K descritto in appendice mostra un picco centrato intorno al diametro di 6 Å; le distribuzioni dei due campioni sono confrontabili in termini di diametro dei pori, indice della sostanziale equivalenza strutturale dei materiali in analisi (vedere Figura 29). Le differenze in termini di area superficiale e volumi porosi tra i campioni sono inferiori al 10% e possono essere imputabili al diverso grado di omogeneità morfostutturale evidenziato con le caratterizzazioni di diffrazione, di analisi termogravimetrica e di microscopia.

La sintesi in fase liquida porta alla formazione di un materiale con buone proprietà chimico fisiche simili a quelle del campione commerciale. Il processo risulta semplice e, in prospettiva, facilmente applicabile allo sviluppo di un sistema composito.

4 Conclusioni

Nel corso dell'annualità sono stati individuati i MOF aventi caratteristiche chimiche e strutturali che li rendono applicabili alla separazione di miscele gassose CO_2/N_2 derivanti da processi di post combustione. Allo scopo è stata effettuata un'analisi dei dati riportati in letteratura su MOF aventi potenzialità per l'applicazione nel processo separativo selezionato.

Tra i MOF individuati saranno selezionati i materiali da acquistare commercialmente e/o sintetizzare nella prossima annualità per studiarne le proprietà necessarie alla specifica applicazione non presenti in letteratura o riportate in modo discordante. I MOF più promettenti saranno candidati allo sviluppo del composito magnetico.

Nel corso dell'annualità è stata effettuata una sperimentazione preliminare su uno dei MOF individuati come potenzialmente promettente ai fini dell'applicazione proposta: il HKUST-1.

Questo *metal-organic framework* ha un'elevata selettività CO_2/N_2 e una media stabilità in acqua che dovrà essere valutata nelle specifiche condizioni operative previste nella separazione delle miscele gassose CO_2/N_2 derivanti da post combustione. Il materiale è stato sintetizzato in laboratorio mediante un processo in fase liquida e le sue proprietà sono state confrontate con quelle del prodotto commerciale C300. La caratterizzazione di questo materiale sarà approfondita nella successiva annualità e ne sarà valutata l'opportunità dello sviluppo di un composito magnetico.

5 Appendice: Materiali porosi e loro caratterizzazione mediante adsorbimento di N₂

Un materiale poroso è tale poiché possiede delle cavità, le quali per essere definite pori devono essere più profonde che larghe. La presenza dei pori può essere intrinseca del materiale o dovuta all'aggregazione di più particelle. La porosità di un solido dipende da diversi fattori, tra cui: la densità, dimensioni e distribuzione delle particelle, la loro forma e il modo in cui si legano tra di loro. Lo stato e la struttura dei pori dipendono principalmente dall'origine del poro (Figura 30). I pori comunicanti con la superficie esterna sono chiamati pori aperti (B, T, I in Figura 30) e sono accessibili alle molecole o agli ioni mentre quelli non comunicanti con l'esterno sono detti pori chiusi (C in Figura 30). I pori chiusi non contribuiscono a determinare le proprietà di adsorbimento e permeabilità del materiale solido poroso, ma ne influenzano le proprietà meccaniche. Un'altra distinzione può essere fatta tra i *blind pores* (B in Figura 30) e i pori interconnessi (I in figura 2) e quelli che si aprono da entrambi i lati di una particella, i *through pores* (T in Figura 30).

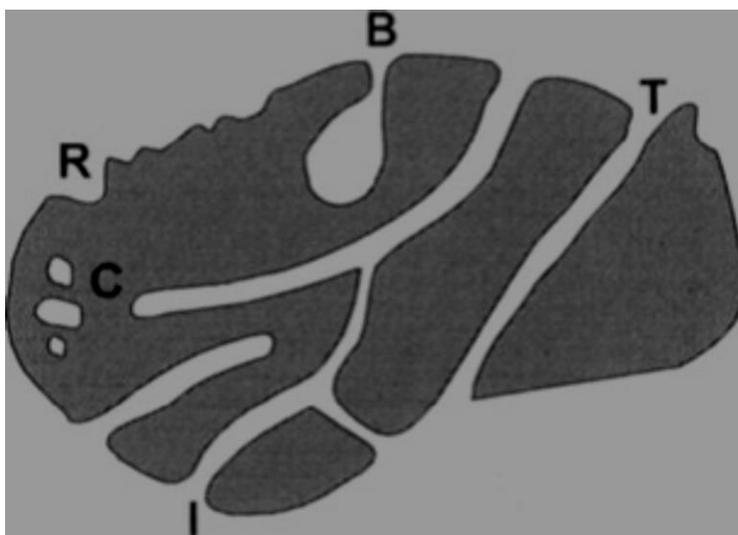


Figura 30. Rappresentazione schematica di cavità porose.

Per quanto riguarda la struttura dei pori, grande interesse riveste la caratterizzazione della geometria dei pori (Figura 31). L'analisi dell'isteresi dell'isoterma di adsorbimento e l'osservazione al microscopio elettronico ha permesso di classificare la geometria dei pori in cilindrica (che può essere aperta da un solo lato o da entrambi), conica, a fenditura e ink bottle (a boccetta d'inchiostro) [89].

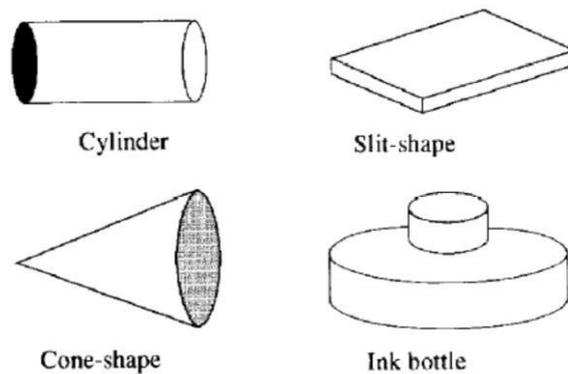


Figura 31. Rappresentazione della geometria dei pori [89].

La classificazione IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) dei pori è basata sulle dimensioni e definisce:

- ❖ Micropori: larghezza minore di 2nm;
- ❖ Mesopori: larghezza compresa tra 2 e 50 nm;
- ❖ Macropori: larghezza maggiore di 50 nm;

I micropori sono ulteriormente classificati in super-micropori (tra 1 e 2 nm) e ultramicropori (minore di 1 nm). Tramite misure di adsorbimento di gas è possibile caratterizzarne l'area superficiale e la porosità. Con il termine *adsorbimento*, s'intende il meccanismo chimico-fisico mediante il quale avviene l'arricchimento di una o più specie all'interfase tra due fasi distinte. Nel caso dell'adsorbimento di gas, le fasi sono chiamate: *adsorbente* (la fase solida su cui avviene l'adsorbimento di gas ovvero il materiale poroso) e *adsorbato* (il gas adsorbito sull'adsorbente). Come già anticipato nei capitoli precedenti, secondo i tipi d'interazione che s'instaurano tra le molecole di adsorbato e adsorbente si può avere adsorbimento di tipo fisico (o fisisorbimento) o adsorbimento di tipo chimico (o chemisorbimento). A differenza dell'adsorbimento di tipo chimico, dove entrano in gioco legami chimici forti di tipo ionico o covalente, nel caso dell'adsorbimento di tipo fisico le forze d'interazione tra le molecole di gas e l'adsorbente sono deboli, tipo van der Waals. I processi di adsorbimento sono esotermici; l'adsorbimento fisico ha luogo con uno sviluppo di calore relativamente basso, e il processo si svolge con alta velocità, a differenza dell'adsorbimento chimico che è accompagnato da un elevato sviluppo di calore e avviene con velocità non sempre elevate poiché si tratta di un processo che richiede il superamento di una barriera di energia di attivazione. Nel fisisorbimento le energie in gioco sono dello stesso ordine di grandezza del calore di condensazione, mentre nel chemisorbimento possono essere molto più elevate. Poiché le forze fisiche non dipendono dalla natura specifica delle sostanze a contatto, l'adsorbimento fisico ha sempre luogo, mentre quello chimico si sovrappone al precedente solo quando si manifestano le interazioni di legame. Nell'adsorbimento fisico si può formare un unico strato di molecole sino a saturare la superficie o più strati sovrapposti uno all'altro soprattutto ad alte pressioni relative. Le molecole adsorbite non perdono la loro identità e dopo il desorbimento tornano alla loro forma originale. In Figura 32 è mostrato l'aumento di molecole di gas adsorbite all'aumentare della pressione.

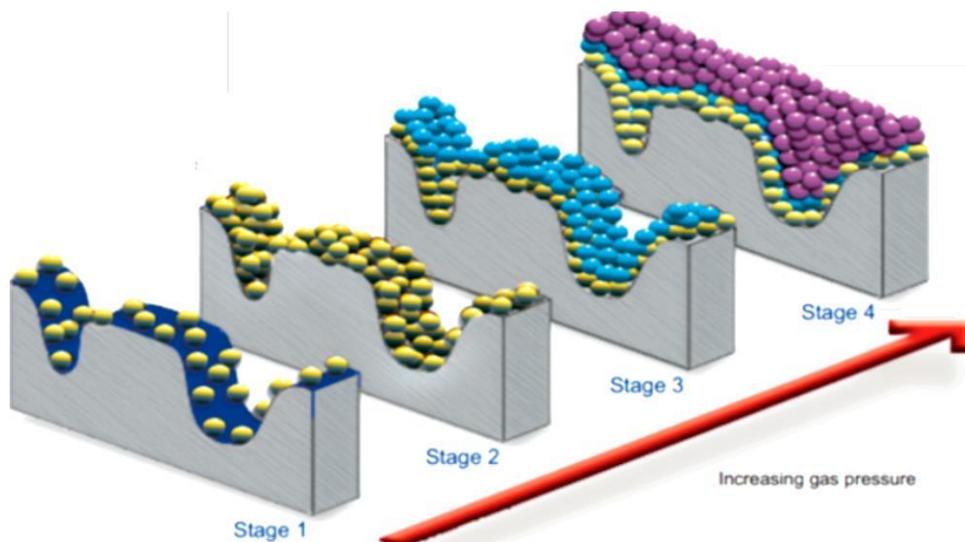


Figura 32. Rappresentazione dell’adsorbimento di molecole di gas all’aumentare della pressione [90].

Per un dato gas o vapore e per una massa unitaria di un dato adsorbente, il volume v di gas adsorbito all’equilibrio è funzione solo della pressione p e della temperatura T . Quando la pressione del gas viene variata a temperatura costante, la funzione $v = f(p; T = \text{cost.})$ descrive la cosiddetta isoterma di adsorbimento. Le isoterme di adsorbimento sono delle curve che esprimono la quantità di gas adsorbita in funzione della pressione, a temperatura costante. Secondo la classificazione IUPAC se ne distinguono sei tipi, come riportato in Figura 33 .

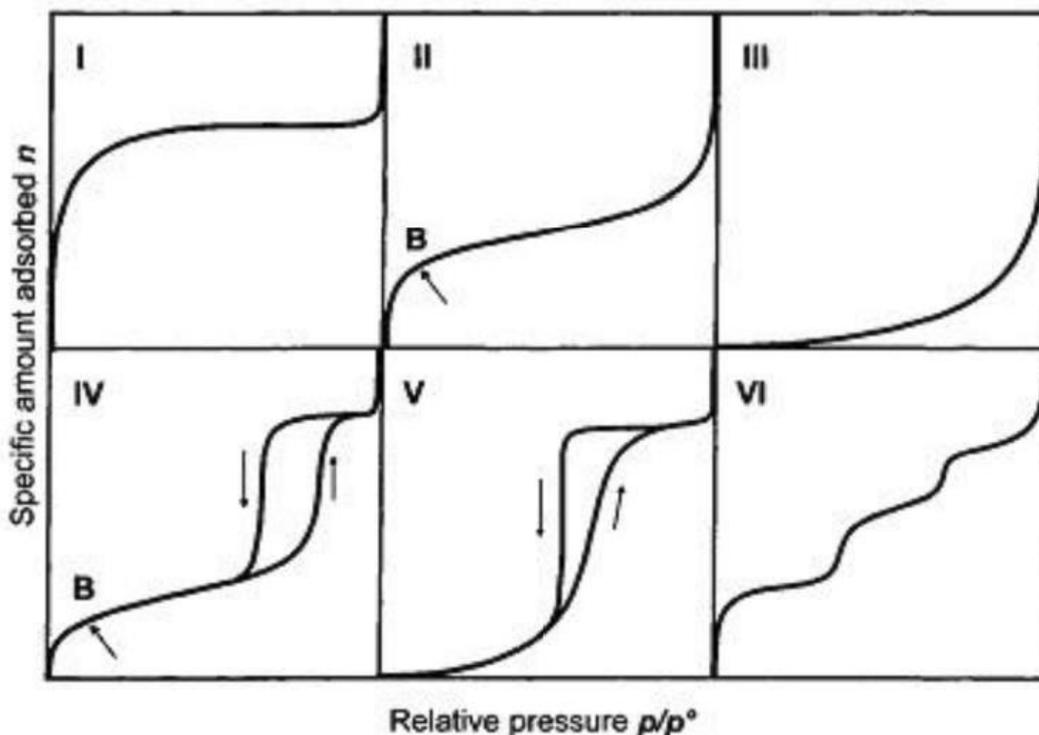


Figura 33. Isotherme di adsorbimento secondo la classificazione IUPAC.

Isotherma di tipo I: caratteristica dei materiali totalmente microporosi. A pressioni relative molto basse si osserva un aumento rapido, quasi verticale, delle moli adsorbite che rappresenta il riempimento dei micropori; a pressioni più elevate presenta un “ginocchio” oltre il quale si ha un plateau indicante che il materiale non sta adsorbendo più nonostante l’aumento di pressione; infine, a pressioni prossime a quelle di saturazione, l’isoterma tende a divergere. Raggiunta la pressione di saturazione, comincia la

liquefazione del gas e dunque l'aumento repentino della curva dovuto ad un aumento delle moli sottratte al gas che passa allo stato liquido.

Isoterma di tipo II: è associata a un adsorbimento che avviene su un solido macroporoso o non poroso. Indica la formazione di uno strato di materiale adsorbito il cui spessore aumenta progressivamente con la pressione relativa fino a valori di p/p_0 tendenti a 1. Il ginocchio di questo tipo d'isoterma (punto B in figura 33) indica la pressione a cui si forma il mono-strato adsorbito e l'inizio della formazione del multistrato molecolare. L'ordinata del punto B da una stima della quantità di adsorbato richiesto per coprire una massa unitaria di superficie di solido con uno strato completo monomolecolare (*monolayer capacity*).

Isoterma di tipo III: ha una forma convessa e non presenta un ginocchio. Questa caratteristica è rappresentativa di deboli interazioni adsorbente-adsorbato.

Isoterma di tipo IV: è caratterizzata da un andamento iniziale simile a quella di tipo II e tende a stabilizzarsi ad alti valori di pressione relativa. La caratteristica di questa curva è di mostrare un'isteresi, vale a dire che nel ciclo di desorbimento andando verso pressioni più basse non si ottiene la stessa curva. Questo tipo d'isoterma rispecchia il comportamento dei materiali mesoporosi, dove a un dato valore di pressione, sotto l'unità, avviene il fenomeno della condensazione capillare, ovvero il gas adsorbito nei mesopori non è più stabile e condensa. Nel grafico si osserva un gradino.

Isoterma di tipo V: come la III, è indicativa di deboli interazioni adsorbente-adsorbato. Esibisce un'isteresi che è associata al meccanismo di riempimento e svuotamento dei pori.

Isoterma di tipo VI: la superficie adsorbente non presenta porosità. I gradini rappresentano la formazione dei singoli strati e gli strati di *plateau* indicano che poco o niente rimane del gas adsorbito.

Dal tipo d'isoterma si può dedurre se un materiale è poroso e che tipo di porosità presenta. Nell'adsorbimento di un gas avviene inizialmente il riempimento dei micropori, se presenti, e in seguito all'aumentare della pressione si ha la formazione del monostrato cui segue il multistrato e in ultima analisi il riempimento dei mesopori con la condensazione capillare (Figura 34). Nella caratterizzazione dei micropori (volume poroso, distribuzione micropori) sarà di estrema importanza la prima parte della curva a basse pressioni, la zona di formazione del monostrato permette il calcolo dell'area e la zona finale di condensazione capillare è utilizzata per caratterizzare i mesopori.

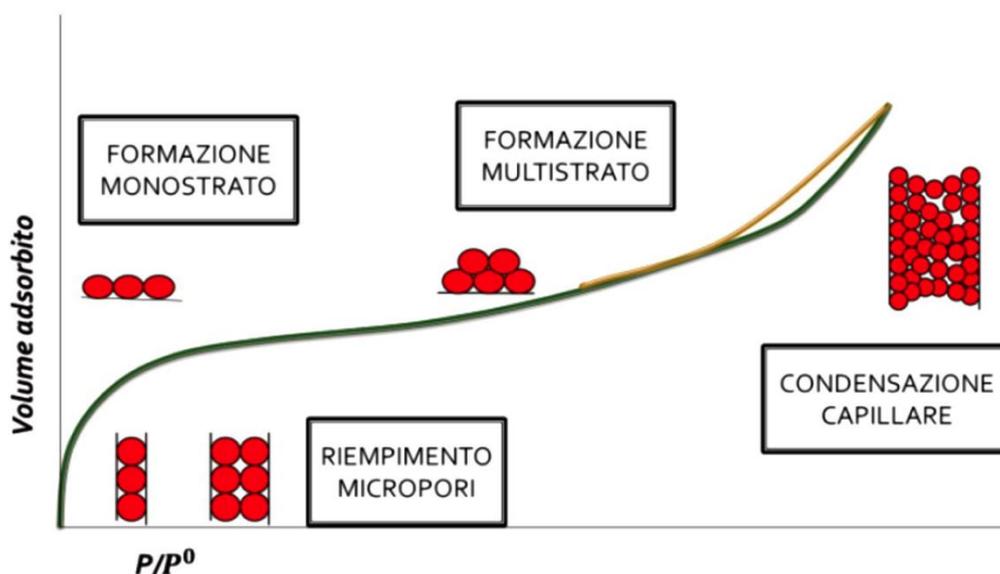


Figura 34. Interpretazione di un'isoterma d'adsorbimento.

I parametri che caratterizzano un materiale poroso sono: area superficiale specifica, misurata in m^2/g ; il volume microporoso, misurato in cm^3/g ; il volume dei pori, che rappresenta la somma dei volumi dei

micropori e dei mesopori dell'adsorbente ed è misurato in cm^3/g ; e la distribuzione delle dimensioni dei pori (*Pore Size Distribution, PSD*). La PSD è la rappresentazione grafica di $\Delta V_p/\Delta D_p$, misurato in $cc@STP/g\text{\AA}$, contro D_p . V_p rappresenta il volume cumulativo dei pori di dimensione D_p . L'unità $cc@STP$ indica la quantità adsorbita misurata in centimetri cubici alle condizioni standard di pressione e temperatura (273.15K e 760Torr).

5.1 Valutazione dell'area superficiale: Modello Langmuir e Modello BET

L'area superficiale è una delle più importanti proprietà per la caratterizzazione dei materiali porosi. Attraverso l'adsorbimento di molecole di gas, tramite modelli definiti, è possibile determinarla. L'adsorbimento di azoto alla sua normale temperatura di liquefazione (77K) è la tecnica più utilizzata.

5.1.1 Modello Langmuir

Il modello di Langmuir [91] è impiegato più precisamente nel caso del chemisorbimento poiché ha come presupposto che, i gas formino solo uno strato molecolare su un solido. La collisione di una molecola di gas con un solido è considerata anelastica, cosicché la molecola di gas rimane in contatto con il solido per un tempo finito prima di ritornare nella fase gassosa. Questo tempo è considerato responsabile del fenomeno dell'adsorbimento. Mettendo in relazione la velocità alla quale le molecole urtano una superficie con la velocità alla quale esse lasciano la superficie, si ottiene:

$$V_a = \frac{V_m b P}{1 + b P} \quad (5)$$

Dove V_a è la quantità di gas adsorbito alla pressione P , V_m è la quantità di gas adsorbito quando l'intera superficie è coperta con uno strato monomolecolare e b è una costante empirica. L'equazione sopra riportata può essere scritta in forma lineare come segue:

$$\frac{P}{V_a} = \frac{1}{V_m b} + \frac{P}{V_m} \quad (6)$$

Questa equazione rappresenta una linea retta su un grafico la cui ascissa è data dai valori di P e l'ordinata da P/V_a . I valori di b e V_m , invece, possono essere calcolati dalla pendenza e dall'intercetta della retta ottenuta. La linea retta, però, è ottenuta solo all'interno di un range limitato di valori. All'interno di questo, è possibile calcolare l'area superficiale conoscendo il valore di V_m , mediante l'equazione:

$$s = \frac{V_m \sigma N_A}{m V_0} \quad (7)$$

Dove σ è l'area della superficie occupata da una singola molecola di gas, N_A è il numero di Avogadro, m è la massa del campione adsorbito e V_0 è il volume molare di gas. Nel caso in cui venga utilizzato l'azoto come adsorbato si avrà :

$$s \left(\frac{m^2}{g} \right) = \frac{4.35 V_m (cm^3 \text{ a SPT})}{m(g)} \quad (8)$$

5.1.2 Il modello BET (Brunauer, Emmett e Teller)

Brunauer, Emmett e Teller [92] hanno esteso la teoria di Langmuir all'adsorbimento multi-strato. La teoria BET ipotizza che le molecole adsorbite che si trovano nello strato più alto sono in equilibrio dinamico con il vapore. Questo significa che, dove la superficie è coperta con solo uno strato di adsorbato, questo sarà in

equilibrio con il vapore; dove, invece, sono presenti più strati, solo lo strato esterno sarà in equilibrio. Dato che l'equilibrio è dinamico, la posizione dei siti superficiali, coperti da uno o più strati, può variare ma il numero di molecole in ogni strato rimarrà costante. Uguagliando la velocità di condensazione delle molecole di gas su uno strato adsorbito dello stesso, alla velocità di evaporazione del gas da quello strato e sommando per un infinito numero di strati, si ottiene la seguente espressione:

$$V_a = \frac{V_m C P}{(P - P_0) \left[1 + (C - 1) \frac{P}{P_0} \right]} \quad (9)$$

Dove C è una costante e P_0 è la pressione di saturazione del gas. Il valore di C nel più semplice dei casi è pari a $C \propto \exp \frac{q_1 - q_L}{RT}$, dove q_1 è il calore di adsorbimento al primo strato, q_L il calore di liquefazione dell'adsorbato, R è la costante dei gas e T la temperatura assoluta. Nella forma lineare l'equazione diventa:

$$\frac{P}{V_a(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1) P}{(V_m C) P_0} \quad (10)$$

Dove V_a è il volume di gas adsorbito alla pressione P , V_m è il volume necessario a ricoprire la superficie con un monostrato. Mettendo in grafico $\frac{P}{V_a(P_0 - P)}$ in funzione di $\frac{P}{P_0}$ è possibile ottenere il valore di V_m e da questo la superficie specifica se si conoscono le dimensioni occupate da ciascuna molecola adsorbita e il peso del campione di solido usato per la misura. Nota la massa di gas adsorbito, necessaria a creare un monostrato (Figura 35), è possibile calcolare la superficie totale, S_t , delle particelle costituenti il materiale secondo l'equazione:

$$S_t = \frac{W_m N A_{ACS}}{M} \quad (11)$$

Dove W_m è la massa del monostrato di gas adsorbito, N è il numero di Avogadro (6.023×10^{23} molecole/mole), M è il peso molecolare del gas adsorbito e A_{ACS} , l'area di una singola molecola di gas adsorbita (area cross-section).

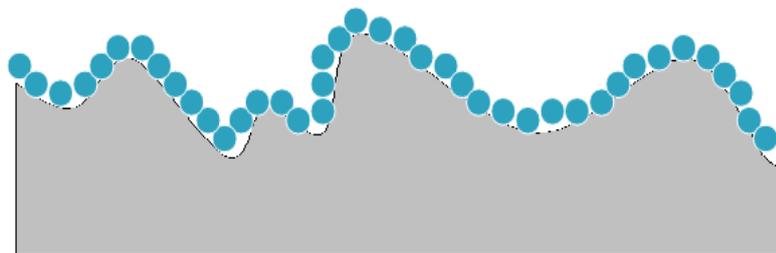


Figura 35. Monostrato di gas adsorbito.

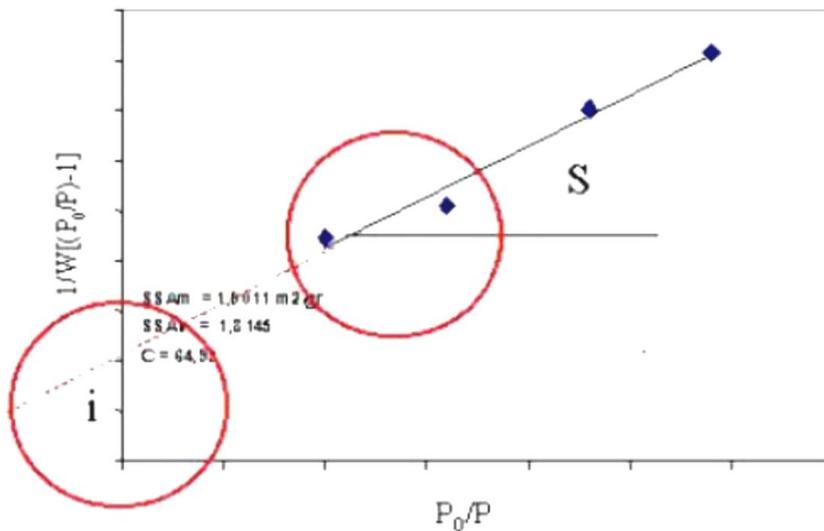
Durante la misura non si forma effettivamente un monostrato perfetto, infatti, è possibile che vi siano molecole di gas adsorbite su altre, cioè si ha la formazione di un multistrato. Pertanto la misura dell'area superficiale dipende dalla capacità di determinare i termini W_m e A_{ACS} . Il termine W_m può essere determinato applicando il metodo BET, secondo il quale sperimentalmente è possibile ricavare il numero di molecole N necessarie per formare un monostrato. La determinazione avviene mediante l'utilizzo dell'equazione:

$$\frac{1}{W \left[\left(\frac{P_0}{P} \right) \right]} = \frac{1}{W_m C} + \frac{(C - 1)}{W_m C} (P_0 - P) \quad (12)$$

Dove W è la massa del gas adsorbito alla pressione relativa P/P_0 , C è la costante, P_0 la pressione di saturazione del gas adsorbito e P la pressione del gas.

Durante il processo di adsorbimento, la pressione del gas utilizzato per la misura viene progressivamente incrementata; all'aumentare della pressione cresce anche il numero di molecole adsorbite sulla superficie delle particelle solide, fino ad una completa ricopertura. Riportando in grafico il termine di sinistra dell'equazione contro P/P_0 si ottiene una retta com'è riportato in Figura 36.

Raramente, la teoria BET è in grado di riprodurre l'isoterma per tutto il *range* di pressioni relative. La BET e l'isoterma sperimentale coincidono nella regione di pressioni relative in cui il monostato è completato ($0.05 < P/P_0 < 0.35$). In questa regione, è un utile strumento per il calcolo dell'area superficiale.



$$s = \frac{C - 1}{W_m C}$$

$$i = \frac{1}{W_m C}$$

$$W_m = \frac{1}{s + 1}$$

Figura 36. Punti BET sperimentali cui è stato adattato un fit lineare che permette la determinazione dell'intercetta i e della pendenza s ; Equazioni di s , i e W_m .

Estrapolando intercetta e pendenza del fit lineare accordato con i punti sperimentali si ricava W_m . L'equazione BET richiede che siano utilizzati almeno tre punti, determinati sperimentalmente a tre differenti pressioni relative per la procedura multipoint, o un solo punto per quella *single point*. Il valore dell'area ottenuto, riferito all'unità di massa o volume, è detta area superficiale specifica, con *range* che va da un m^2/g a migliaia di m^2/g .

Da questo è possibile ricavare il diametro medio delle particelle tramite approssimazione sferica della particella o tramite approssimazione circolare dell'ingresso del poro. In particelle di dimensioni nanometriche, lo sviluppo superficiale aumenta in funzione della suddivisione del materiale. Se si assume che le particelle primarie siano tutte sferiche, con diametro e densità costante, il diametro della sfera primaria può essere calcolato conoscendo l'area superficiale specifica e la densità delle particelle, mediante la seguente relazione:

$$D = \frac{6}{S\rho} \tag{13}$$

Dove D è il diametro della particella, S è l'area specifica superficiale e ρ la densità del materiale.

5.2 BET e materiali microporosi

Per i materiali microporosi l'applicabilità del metodo BET per la determinazione dell'area specifica superficiale non è immediata perché per tali materiali ci sono sovrapposizioni di adsorbimento monostrato, multistrato e riempimento di micropori che invalidano uno dei principi del metodo BET: un assorbimento multistrato con un numero infinito di *layers* su una superficie libera. Questo determina uno spostamento del tratto lineare BET e difficoltà nel determinarlo. Poiché tale metodo è tuttavia comodo e ampiamente utilizzato per lo studio dei materiali microporosi, sono state sviluppate delle metodologie per la determinazione dei valori sui quali applicarlo. La metodologia sviluppata [93, 94] si basa su due criteri:

1. Il range di pressioni selezionato deve avere valori di $V_a(P_0-P)$ crescenti all'aumentare di P/P_0 ;
2. il parametro C deve essere positivo.

Secondo il primo criterio si costruisce un grafico (riportato in Figura 37) dove sulle ordinate è riportato il valore di $V_a(P_0-P)$ e sulle ascisse il valore di P/P_0 . Dal grafico si prenderà il valore di P/P_0 dopo il quale la curva inizia a decrescere. Questo valore rappresenta il limite superiore del tratto su cui applicare il metodo BET. In questo range, selezionando i punti che permettono di avere un valore della costante C positivo (per il secondo criterio), si calcola l'area specifica superficiale. Eventualmente la selezione di punti si può fare dividendo un tratto a bassa e uno ad alta pressione (sempre nel tratto definito) per escludere eventuali punti che deviano dalla linearità. Per spiegare matematicamente il primo criterio si prende in considerazione l'equazione generale BET sopra spiegata ($x=P/P_0$):

$$\frac{x}{V_a(1-x)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)}{V_m C} x \quad (14)$$

La quale può essere scritta come segue:

$$V_a(P_0 - P) = \frac{P_0 V_m C x}{1+x(C-1)} \quad (15)$$

Differenziando rispetto ad x si ottiene:

$$\frac{d(V_a(P_0-P))}{dx} = \frac{d}{dx} \left(\frac{P_0 V_m C x}{1+x(C-1)} \right) = \frac{P_0 V_m C}{(1+x(C-1))^2} \quad (16)$$

Qui, P_0 e V_m sono valori positivi, e C deve essere un valore positivo per soddisfare il secondo criterio. La parte di destra dell'equazione è positiva e di conseguenza deve esserlo anche la parte di sinistra dell'equazione. Questo significa che $V_a(P_0-P)$ deve crescere al crescere di x . Così è spiegato il primo criterio.

Affinché sia soddisfatto il primo criterio, il valore di C deve essere positivo; ciò sta alla base di quello che è definito come "secondo criterio". I punti del tratto lineare devono dare un valore di $C > 0$ come evidenziato nella Figura 38.

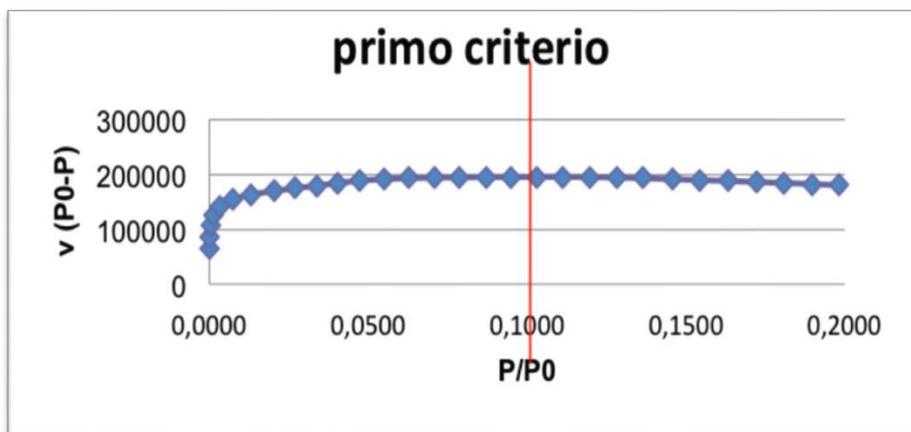
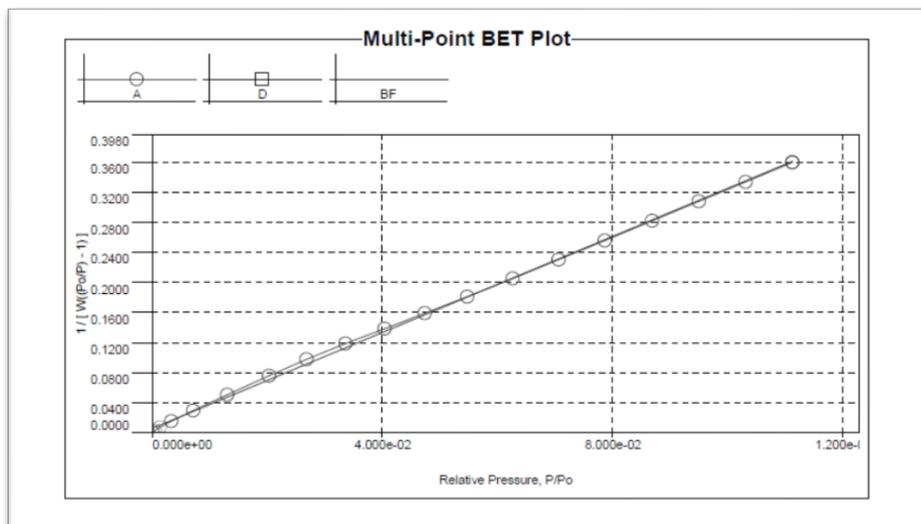


Figura 37. Rappresentazione grafica del primo criterio. Il valore massimo di P/P_0 in questo grafico è 0.11 ed è rappresentato dalla linea rossa oltre la quale la curva inizia a decrescere.



MBET summary	
Slope =	3.200
Intercept =	5.638e-03
Correlation coefficient, r =	0.999624
C constant =	568.565
Surface Area =	1086.403 m ² /g

Figura 38. Rappresentazione di un plot lineare con un valore di C positivo.

5.3 Valutazione della porosità: metodi di Dubinin, Horvart-Kawazoe, t- e α - plot

5.3.1 La teoria del riempimento dei micropori di Dubinin

L'adsorbimento di gas dai solidi microporosi corrisponde al processo di riempimento di un volume descritto dalla teoria di Dubinin [95]. Quest'ultima si basa sul potenziale termodinamico ($A = RT \ln(p_0/p)$) e l'espressione fondamentale è l'equazione di Dubinin-Astakhov:

$$N_a = N_{ao} \exp[-(A/E)^n] \tag{17}$$

Dove N_a è la quantità adsorbita misurata in mmol/g a pressione relativa p/p_0 e temperatura T , N_{ao} è la quantità assorbita al massimo volume microporoso ($W_0 = N_a V_m$), assumendo che V_m sia un valore vicino al volume molare nello stato liquido, e E è la cosiddetta energia caratteristica del sistema. Questa può essere riscritta come $E = \beta E_0$, dove β è il coefficiente di affinità dell'adsorbato, usando il benzene come riferimento ($\beta(C_6H_6)=1$). Per la maggior parte dei carboni attivati, l'esponente (n) dell'equazione è pari a 2, e corrisponde all'equazione di Dubinin-Radushkevich (DR).

L'equazione DR può essere scritta nella forma lineare:

$$\ln \frac{N_a}{N_{ao}} = - \left(\frac{A}{\beta E_0} \right)^2 \quad (18)$$

Mettendo su grafico l'equazione la cui ascissa è data da $\ln(N_a/N_{ao})$ e l'ordinata da $(A/\beta)^2$, si dovrebbe ottenere una linea retta, dalla cui pendenza è possibile ricavare il valore di E_0 . La forza della teoria di Dubinin sta nella semplicità dei parametri fisico-chimici e nel fatto che sia E sia n non variano con la temperatura. Ciò significa che l'equilibrio di adsorbimento può essere predetto per un determinato intervallo di pressioni e temperatura. Una correlazione empirica esiste tra la dimensione media dei micropori L_0 (nm) ed E_0 (kJ/mol), secondo la seguente espressione:

$$L_0 = \frac{10.8}{[E_0 - 11.4]} (0.4 \text{ nm} < L_0 < 2 \text{ nm}) \quad (19)$$

L'area superficiale dei micropori a fenditura, S_{mi} (m^2/g), corrisponde approssimativamente a:

$$S_{mi} = 2000W_0 \text{ (cm}^3\text{/g)}/L_0$$

Esiste, inoltre, una forma modificata dell'equazione DR, chiamata equazione di Dubinin-Radushkevich-Kaganer (DRK), che può essere utilizzata per descrivere l'adsorbimento su superfici non porose:

$$N_a = N_{am} \exp[-(A/E)^2] \quad (20)$$

La quantità N_{am} rappresenta la capacità di formazione del monostrato della superficie. Questa equazione è stata presentata come alternativa alla BET, che viene applicata a valori di pressioni relative maggiori ($0.05 < p/p_0 < 0.35$). Comunque, il suo uso è limitato a pochi adsorbati, principalmente all'azoto a 77 K e il benzene a 293 K e, soprattutto, N_{am} (DRK) e N_{am} (BET) può essere significativamente diverso.

5.3.2 Metodo di Horvath-Kawazoe per determinare la distribuzione delle dimensioni dei pori

Horvath e Kawazoe (HK) hanno descritto un metodo analitico [96], semi-empirico per il calcolo della dimensione effettiva dei pori nei materiali microporosi, partendo dall'isoterma di adsorbimento dell'azoto. L'approccio originale è basato sul lavoro di Everett e Powell e considera un fluido (azoto) confinato in un poro a fenditura. Il metodo HK per la determinazione della distribuzione della dimensione dei pori (PSD) si basa sull'idea che la pressione relativa richiesta per il riempimento di micropori di una certa dimensione e forma è direttamente proporzionale all'energia d'interazione tra adsorbato e adsorbente. Ciò significa che i micropori si riempiono progressivamente con l'aumento della pressione dell'adsorbato. In pratica, solo i pori con dimensioni più piccole di un determinato valore saranno riempiti a un determinato valore di pressione relativa dell'adsorbato. Così, il metodo HK permette il calcolo del PSD dei micropori a basse pressioni. Il metodo HK è basato sulla seguente equazione, includendo solo le interazioni di van der Waals, calcolate con l'aiuto del potenziale di Lennard-Jones:

$$RT \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) = U_0 + P_a \quad (21)$$

Halsey e collaboratori hanno applicato il potenziale di Lennard-Jones al caso dell'interazione di una molecola di adsorbato con un piano infinito di molecole di adsorbente, ottenendo:

$$\varepsilon(z) = \frac{N_{as}A_{as}}{2\sigma^4} \left[- \left(\left(\frac{\sigma}{z} \right)^4 + \left(\frac{\sigma}{z} \right)^{10} \right) \right] \quad (22)$$

In seguito, Everett e Paul hanno esteso i risultati ottenuti da Halsey e collaboratori al caso di due piani infiniti di molecole separati da una distanza L:

$$\varepsilon(z) = \frac{N_{as}A_{as}}{2\sigma^4} \left[- \left(\left(\frac{\sigma}{z} \right)^4 + \left(\frac{\sigma}{z} \right)^{10} \right) + \left(- \left(\frac{\sigma}{L-z} \right)^4 + \left(\frac{\sigma}{L-z} \right)^{10} \right) \right] \quad (23)$$

Dove N_{as} è il numero di atomi/molecole per unità di area, e L è la distanza tra i due strati, $\sigma=8.858d$ e $d = \frac{d_s+d_a}{2}$ con d_s pari al diametro delle molecole di adsorbente e d_a pari al diametro delle molecole di adsorbato. Inoltre, z rappresenta la distanza internucleare tra le molecole di adsorbato e di adsorbente, $(L-d_s)$ è la dimensione effettiva dei pori e A_{AS} è la costante di dispersione, che tiene conto dell'interazione adsorbato-adsorbente. Il termine A_{AS} è calcolato con l'aiuto della formula di Kirkwood-Muller:

$$A_{AS} = \frac{6mc^2\alpha_s\alpha_A}{\frac{\alpha_s}{\chi_s} + \frac{\alpha_A}{\chi_A}} \quad (24)$$

Dove m è la massa dell'elettrone, c la velocità della luce, α_A e α_s sono la polarizzabilità dell'adsorbato e delle molecole di adsorbente, e χ_A e χ_s sono la suscettibilità magnetica dell'adsorbato e dell'adsorbente.

Successivamente, Horvath e Kawazoe hanno proposto che al potenziale fosse aggiunta l'interazione adsorbato-adsorbato, suggerendo la seguente formula:

$$\Phi(z) = \frac{N_{as}A_{as}+N_{AA}A_{AA}}{2\sigma^4} \left[- \left(\left(\frac{\sigma}{z} \right)^4 + \left(\frac{\sigma}{z} \right)^{10} \right) + \left(- \left(\frac{\sigma}{L-z} \right)^4 + \left(\frac{\sigma}{L-z} \right)^{10} \right) \right] \quad (25)$$

Dove N_{AA} è il numero di molecole adsorbite per unità di area. Anche A_{AA} viene calcolato con l'aiuto della formula di Kirkwood-Muller, una costante caratteristica dell'interazione adsorbato-adsorbato:

$$A_{AA} = \frac{6mc^2\alpha_s\alpha_A}{2} \quad (26)$$

Il passaggio successivo è quello di ottenere l'energia di attivazione media. Ciò viene fatto:

$$\xi(L) = \int_d^{L-d} \frac{\Phi(z)dz}{(L-2d)} = \left(\frac{N_{AS}A_{AS}+N_{AA}A_{AA}}{\sigma^4(L-2d)} \right) \left(\frac{\sigma^4}{3(L-d)^8} - \frac{\sigma^{10}}{9(L-d)^9} - \frac{\sigma^4}{3d^8} - \frac{\sigma^4}{9d^9} \right) \quad (27)$$

Dove $\xi(L)$ è il potenziale medio in un dato poro e $\Phi(z)$ è il campo di adsorbimento all'interno di un poro a fenditura.

Infine, l'energia media può essere messa in relazione con la variazione di energia libera al momento dell'adsorbimento:

$$\Delta G^{ads} = RT \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) \quad (28)$$

Ottenendo:

$$RT \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) = N_a \left(\frac{N_{AS}A_{AS}+N_{AA}A_{AA}}{\sigma^4(L-2d)} \right) \left(\frac{\sigma^4}{3(L-d)^8} - \frac{\sigma^{10}}{9(L-d)^9} - \frac{\sigma^4}{3d^8} - \frac{\sigma^4}{9d^9} \right) \quad (29)$$

dove N_a è il numero di Avogadro.

Il metodo HK è uno strumento utile per la caratterizzazione di materiali microporosi che permette la stima della dimensione dei pori sui materiali studiati.

Per calcolare la distribuzione delle dimensioni dei pori, è prima calcolata la pressione relativa corrispondente a una determinata dimensione dei pori, L , usando l'equazione precedente poi, con l'aiuto dell'isoterma di adsorbimento sperimentale, la quantità adsorbita, n_a , corrispondente a quel determinato valore di p/p_0 viene ricavata.

Da questo, differenziando la quantità adsorbita rispetto alla dimensione dei pori, dn_a/dL , è ottenuta la distribuzione delle dimensioni dei pori nel *range* dei micropori.

Il metodo HK è stato esteso ai pori cilindrici e sferici rispettivamente da Saito e Foley [97] e da Cheng e Yang [98].

5.3.3 T-plot e α_s -plot

In genere, le isoterme di fisisorbimento sperimentali hanno una natura composita, sono caratterizzate, cioè, dalla sovrapposizione di due o più tipologie. In questi casi, è difficile trovare una corrispondenza con quelle classificate dalla IUPAC. In questi casi, è utile confrontare la curva sperimentale con standard, in modo da determinare la deviazione dalla linearità. I grafici costruiti con l'aiuto dei dati di uno standard sono detti plot di confronto. Quelli più rappresentativi sono: i *t-* e α_s -*plot*.

Nell'analisi, la quantità adsorbita, W , di un'isoterma standard è convertita in spessore dello strato di gas adsorbito, t , con l'equazione $t=(W/W_m)\sigma t$, dove σt rappresenta lo spessore di un singolo strato adsorbito che, nel caso di N_2 è pari a 0.354 nm. Se ne ricava un grafico in cui l'ascissa è rappresentata da t al posto di p/p_0 . Se l'isoterma in considerazione descrive un adsorbimento multistrato, il t-plot sarà una linea retta passante per l'origine, la cui pendenza è proporzionale all'area superficiale. La deviazione dalla linearità del t-plot fornisce informazioni riguardo il tipo di pori, la dimensione media dei pori, l'area superficiale e il volume dei pori. Comunque, l'analisi con il *t-plot* ha una limitata applicabilità nei sistemi microporosi poiché non è fatta una considerazione esplicita sull'adsorbimento monostrato.

Sing e collaboratori hanno proposto, a tal proposito, un plot di confronto più generale, in cui si calcola il rapporto dell'adsorbimento a una determinata p/p_0 con l'adsorbimento a $p/p_0=0.4$, designato con α_s ($=W/W_{0.4}$). L'isoterma, così, può essere nuovamente graficata con l'adsorbimento W contro α_s . Questo tipo di grafico è detto α_s -*plot*. Per la sua costruzione non si ha bisogno di conoscere la capacità del monostrato, così che è applicabile anche ai sistemi microporosi. Anche in questo caso l'ottenimento di una linea retta passante per l'origine indica l'assenza di micropori o di mesopori; la deviazione dall'idealità, invece, dà informazioni sulla struttura dei pori.

6 Riferimenti bibliografici

- 1 <https://www.federchimica.it/industria-chimica-in-cifre>
- 2 D. S. Sholl, R. P. Lively, "Seven chemical separations to change the world", *Nature*, n. 532 (2016), pp. 435-437
- 3 Technology roadmap- carbon capture and Storage in Industrial applications. IEA International Energy Agency. www.iea.org
- 4 M. M. Sadiq, K. Suzuki, M. R. Hill, "Towards Energy Efficient Separations with Metal Organic Frameworks", *Chem. Commun.* (2018), pp. 1-3
- 5 M. M. Sadiq, H. Li, A. J. Hill, P. Falcaro, M. R. Hill, K. Suzuki, "Magnetic Induction Swing adsorption: An Energy Efficient Route to Porous adsorbent Regeneration", *Chem. Mater.* n. 28 (2016), pp. 6219-6226
- 6 A. Kirschning, L. Kupracz, J. Hartwig, "New synthetic opportunities in miniaturized flow reactors with inductive heating", *Chem. Lett.*, n. 41 (2012), pp. 562-570
- 7 International Energy Outlook: DOE/EIA-0484, U.S. Energy Information Administration, 2010
<http://www.eia.gov/forecasts/ieo/index.cfm>
- 8 K. Sumida, D. L. Rogow, J. A. Mason, T. M. McDonald, E. D. Bloch, Z. R. Herm, T-H Bae, and J. R. Long, "Carbon Dioxide Capture in Metal-Organic Frameworks", *Chem. Rev.*, n. 112 (2012), pp. 724-781
- 9 E. J. Granite, H. W. Pennline, "Photochemical removal of mercury from flue gas", *Ind. Eng. Chem. Res.*, n. 41 (2002), pp. 5470-5476
- 10 E. F. Silva, H. F. Svendsen "Computational chemistry study of reactions, equilibrium and kinetics of chemical CO₂ absorption", *Int. J. Greenhouse Gas Control*, n. 1 (2007), pp. 151-157
- 11 E. B. Le Bouhelec, P. Mougín, A. Barreau, R. Solimando, "Rigorous Modeling of the Acid Gas Heat of Absorption in Alkanolamine Solutions", *Energy Fuels*, n. 21 (2007), pp. 2044-2055
- 12 A. N. M. Peeters, A. P. C. Faaij, W. C. Turkenburg, "Techno-economic analysis of natural gas combined cycles with post-combustion CO₂ absorption, including a detailed evaluation of the development potential", *Int. J. Greenhouse Gas Control*, n. 1 (2007), pp. 396-417
- 13 R. H. Weiland, J. C. Dingman, D. B. Cronin, "Heat Capacity of Aqueous Monoethanolamine, Diethanolamine, *N*-Methyldiethanolamine, and *N*-Methyldiethanolamine-Based Blends with Carbon Dioxide", *J. Chem. Eng. Data*, n. 42 (1997), pp. 1004-1006
- 14 G. T. Rochelle, "Amine Scrubbing for CO₂ Capture", *Science*, n. 325 (2009), pp. 1652-1654
- 15 J. S. Lee, J.-H. Kim, J.-T. Kim, J.-K. Suh, J.-M. Lee, C.-H. Lee, "Adsorption Equilibria of CO₂ on Zeolite 13X and Zeolite X/Activated Carbon Composite" *J. Chem. Eng. Data*, n. 47 (2002), pp. 1237-1242
- 16 J. Zhang, P. A. Webley, P. Xiao, "Effect of Process Parameters on Power Requirements of Vacuum Swing Adsorption Technology for CO₂ Capture From Flue Gas", *Energy Convers. Management*, n. 49 (2008), pp. 346-356
- 17 N. Konduru, P. Linder, N. M. Assaf-Anid, "Curbing the greenhouse effect by carbon dioxide adsorption with zeolite 13X" *AIChE J.*, n. 53 (2007) pp. 3137-3143
- 18 C. F. Martin, M. G. Plaza, J. J. Pis, F. Rubiera, C. Pevida, T. A. Centeno, "On the limits of CO₂ capture capacity of carbons" *Sep. Purif. Technol.*, n. 74 (2010), pp. 225-229
- 19 C. J. Doonan, D. J. Tranchemontagne, T. G. Glover, J. R. Hunt, O. M. Yaghi, "Exceptional ammonia uptake by a covalent organic framework", *Nature Chemistry*, n. 2 (2010), pp. 235-238
- 20 J. A. Mason, K. Sumida, Z. R. Herm, R. Krishna, J. R. Long, "Evaluating metal-organic frameworks for post-combustion carbon dioxide capture *via* temperature swing adsorption" *Energy Environ. Sci.*, n. 4 (2011), pp. 3030-3040
- 21 Z. R. Herm, J. A. Swisher, B. Smit, R. Krishna, J. R. Long, "Metal-Organic Frameworks as Adsorbents for Hydrogen Purification and Precombustion Carbon Dioxide Capture" *J. Am. Chem. Soc.*, n. 133 (2011), pp. 5664-5667
- 22 J. Merel, C. Marc, M. Francis, "Experimental Investigation on CO₂ Post-Combustion Capture by Indirect Thermal Swing Adsorption Using 13X and 5A Zeolites", *Ind. Eng. Chem. Res.*, n. 47 (2008), pp. 209-215

-
- 23 D. M. D'Alessandro, B. Smit, J. R., "Long Carbon Dioxide Capture: Prospects for New Materials" *Angew. Chem., Int. Ed.*, n. 49 (2010), pp. 6058-6082
- 24 R. Lyndon, K. Konstas, B. P. Ladewig, P. D. Southon, P. C. J. Kepert, M. R. Hill "Dynamic Photo-Switching in Metal-Organic Frameworks as a Route to Low-Energy Carbon Dioxide Capture and Release" *Angew. Chem., Int. Ed.*, n. 52 (2013), pp. 3695-3698
- 25 O. Lucia; P. Maussion, E. J. Dede e J. M. Burdio, "Induction Heating Technology and Its Applications: Past Developments, Current Technology, and Future Challenge" *IEEE Transactions on Industrial Electronic*, n. 61 (2014), pp. 2509-2520
- 26 C. Gomez-Polo, S. Larumbe, J. I. Pérez-Landazabal, J. M. Pastor, J. Olivera and J. Soto-Armananzas, "Magnetic induction heating of FeCr nanocrystalline alloys" *J. Magn. Magn. Mater.*, n. 324 (2012), pp. 1897-1901
- 27 E. Pollert, P. Veverka, M. Veverka, O. Kaman, K. Záveta, S. Vasseur, R. Epherre, G. Goglio and E. Duguet, "Search of new core materials for magnetic fluid hyperthermia: preliminary chemical and physical issues" *Prog. Solid State Chem.*, n. 37 (2009), pp. 1-14
- 28 S. Laurent, S. Dutz, U. O. Häfeli and M. Mahmoudi, "Magnetic fluid hyperthermia: focus on superparamagnetic iron oxide nanoparticles", *Adv. Colloid Interface Sci.*, n. 166 (2011), pp. 8-23.
- 29 E. Coronado, G. Minguez Espallargas, "Dynamic magnetic MOFs" *Chem. Soc. Rev.*, n. 42 (2013), pp. 1525-1539
- 30 H. Li, M. M. Sadiq, K. Suzuki, R. Ricco, C. Doblin, A. J. Hill, S. Lim, P. Falcaro, M. R. Hill, "Magnetic Metal-Organic Frameworks for Efficient Carbon Dioxide Capture and Remote Trigger Release" *Adv. Mater.*, n. 28 (2016), pp. 1839-1844
- 31 A. H. Berger, A. S. Bhowan, "Comparing physisorption and chemisorption solid sorbents for use separating CO₂ from flue gas using temperature swing adsorption", *Energy Procedia*, n. 4 (2011), pp. 562-567
- 32 M. R. M. Abu-Zahra, L. H. J. Schneiders, J. P. M. Niederer, P. H. M. Feron, G. F. Versteeg "CO₂ capture from power plants: Part I. A parametric study of the technical performance based on monoethanolamine" *Int. J. Greenhouse Gas Control*, n.1 (2007), pp. 37-46
- 33 T. M. McDonald, J. A. Mason, X. Kong, E. D. Bloch, D. Gygi, A. Dani, V. Crocella, F. Giordanino, S. O. Odoh, W. S. Drisdell, B. Vlaisavljevich, A. L. Dzubak, R. Poloni, S. K. Schnell, N. Planas, K. Lee, T. Pascal, L. F. Wan, D. Prendergast, J. B. Neaton, B. Smit, J. B. Kortright, L. Gagliardi, S. Bordiga, J. A. Reimer, J. R. " Long, Cooperative insertion of CO₂ in diamine appended metal-organic frameworks" *Nature*, n. 519 (2015), pp. 303-308
- 34 O. Yaghi, M. O'Keeffe, N. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, " Reticular synthesis and the design of new materials" *Nature*, n. 423 (2003), pp. 705-714
- 35 M. O'Keeffe, M. Eddaoudi, H. Li, T. Reineke, O. M. Yaghi, "Frameworks for Extended Solids: Geometrical Design Principles", *J. Solid State Chem.*, n. 152 (2000), pp. 3-20
- 36 J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, "Metal-organic frameworks: a new class of porous materials", *Microporous and Mesoporous Materials*, n.73 (2004), pp. 3-14
- 37 G. Ferey, "Hybrid porous solids: past, present, future", *Chem. Soc. Rev.*, n. 37 (2008), pp. 191-214
- 38 H. Lu, *Interfacial Synthesis of Metal Organic Frameworks*, McMaster University MASTER OF APPLIED SCIENCE (2012)
- 39 N. Stock, S. Biswas, "Synthesis of metal-organic-framework (MOFs): routes to various MOF topologies, morphologies and composites", *Chem rev.*, n.112 (2001), pp. 933-969
- 40 E. Parnham, R. Morris, "Ionothermal synthesis of zeolites, metal-organic frameworks and inorganic-organic hybrids" *Acc. Chem. Res.*, n. 40 (2007), pp. 1005-1013
- 41 W. Xu, J. Dong, J. Li, J. Li, F. Wu, "A novel method for the preparation of zeolites ZSM-5, *J. Chem. Soc. , Chem Commun*", n. 10 (1990), pp. 755-756
- 42 I. Ahmed, J. Jeon, N. A. Khan, S. H. Jung, "Synthesis of a metal-organic framework, iron-benzenetricarboxylate , from dry gels in absence of acid and salt", *Cryst. Growth Des.*, n. 12 (2012), pp. 5878-5881.

- 43 M. Bellusci, C. Aliotta, D. Fiorani, A. La Barbera, F. Padella, D. Peddis, M. Pilloni, D. Secci, "Manganese iron oxide superparamagnetic powder by mechanochemical processing. Nanoparticles functionalization and dispersion in a nanofluid" *Journal of Nanoparticle Research*, n. 14 (2012), pp. 904-914
- 44 C. Suryanarayana, "Mechanical alloying and milling", *Progress in Materials Science*, n. 46 (2001), pp. 1-184
- 45 T. Friščić, W. Jones, "Development of liquid-assisted grinding (LAG) for the synthesis of hydrogen-bonded and coordination frameworks" *Frontiers in Mechanochemistry and Mechanical Alloying*, 2 (2011) pp. 31-40011
- 46 W. J. Rieter, K. M. L. Taylor, W. Lin, "Surface Modification and Functionalization of Nanoscale Metal-Organic Frameworks for Controlled Release and Luminescence Sensing" *J. Am. Chem. Soc.*, n. 129 (2007), pp. 9852-9853
- 47 P. Horcajada, T. Chalati, C. Serre, B. Gillet, C. Sebrie, T. Baati, J. F. Eubank, D. Heurtaux, P. Clayette, C. Kreuz, J.-S. Chang, Y. K. Hwang, V. Marsaud, P.-N. Bories, L. Cynober, S. Gil, G. Férey, P. Couvreur, R. Gref, "Porous metal-organic-framework nanoscale carriers as a potential platform for drug delivery and imaging", *Nature Mater.*, n. 9 (2010), pp. 172-178
- 48 R. J. White, R. Luque, V. L. Budarin, J. H. Clark, D. J. Macquarrie "Supported metal nanoparticles on porous materials Methods and applications" *Chem. Soc. Re.*, n. 38 (2009), pp. 481-494
- 49 M. Meilikhov, K. Yussenko, D. Esken, S. Turner, G. Van Tendeloo, R. Fischer, "Metal@MOFs- Loading MOFs with metal nanoparticles for hybrid functions", *Eur. J. Inorg. Chem.*, n. 24 (2010), pp. 3701-3714
- 50 R. Ricco, L. Malfatti, M. Takahashi, A. J. Hillad, P. Falcaro, "Applications of magnetic metal-organic framework composites", *J. Mater. Chem. A*, n. 1 (2013), pp. 13033-13045
- 51 O. Shekhah, H. Wang, S. Kowarik, "Step by step route for the synthesis of metal organic frameworks", *J. Am. Chem. Soc.*, n. 129 (2007), pp. 15118-15119
- 52 S. Motoyama, R. Makiura "Highly crystalline nanofilm by layering of Porphyrin Metal organic framework sheets", *J. Am Chem Soc.*, n. 2 (2011), pp. 5640-5643
- 53 F. Ke, L-G Qiu, Y-P Yuan, X. Jiang, J-F. Zhu, "Fe₃O₄@MOF core-shell magnetic microspheres with a disegnable metal organic frameork shell", *J. Mater Chem.*, n. 22 (2012), pp. 9497-9500
- 54 P. Falcaro, F. Normandin, M. Takahashi, "Dynamic control of MOF-5 crystal positioning using a magnetic field", *Adv. Mater.*, n. 23 (2011), pp. 3901-3906
- 55 G. Lu, S. Li, Z. Guo, "Improving functionality to a metal-organic framework material by controlled nanoparticle encapsulation", *Nat. Chem.*, n. 4 (2012), pp. 310-316
- 56 S-H Huo, P-X. Yan, "Facile magnetization of metal organic frameworks MIL-101 for magnetic solid phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental water samples", *Analyst*, n. 137 (2012), pp. 3445-3451
- 57 T. Arai, T. Sato, H. Kanoh, K. Kaneko, K. Oguma, A. Yanagisawa. "Organic-inorganic hybrid polymer-encapsulated magnetic nanobead catalysts" *Chemistry*, n. 14 (2008), pp. 882-885
- 58 B. Arstad, H. Fjellvag, K. O. Kongshaug, O. Swang, R. Blom, "Amine functionalised metal organic frameworks (MOFs) as adsorbents for carbon dioxide", *Adsorption*, n. 14 (2008), pp. 755-762
- 59 T. M. McDonald, D. M. D'Alessandro, R. Krishna, J. R. Long, Enhanced carbon dioxide capture upon incorporation of *N,N'*-dimethylethylenediamine in the metal-organic framework CuBTTri, *Chem. Sci.*, n. 2 (2011), pp. 2022-2028
- 60 A. Torrisi, C. Mellot-Draznieks, R. G. Bell, "Impact of ligands on CO₂ adsorption in metal-organic frameworks: First principles study of the interaction of CO₂ with functionalized benzenes. I. Inductive effects on the aromatic ring", *J. Chem. Phys.*, n. 130 (2009), pp. 194703- 194716
- 61 J. J. Low, A. I. Benin, P. Jakubczak, J. F. Abrahamian, S. A. Faheem, R. R. Willis, "Virtual High Throughput Screening Confirmed Experimentally: Porous Coordination Polymer Hydration", *J. Am. Chem. Soc.*, n. 131 (2009), pp. 15834-15842
- 62 K. A. Cychoz, A. J. Matzger, "Water stability of microporous coordination polymers and the adsorption of pharmaceuticals from water", *Langmuir*, n. 26 (2010), pp. 17198-202

- 63 A. Demessence, D. M. D'Alessandro, M. L. Foo, J. R. Long, "Strong CO₂ Binding in a Water-Stable, Triazolate-Bridged Metal–Organic Framework Functionalized with Ethylenediamine" *J. Am. Chem. Soc.* n. 131 (2009), pp. 8784-8786
- 64 G. Ferey, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, F. Millange, S. Surble, J. Dutour, I. Margiolaki, "A hybrid solid with giant pores prepared by a combination of targeted chemistry, simulation, and powder diffraction", *Angew. Chem., Int. Ed.*, n. 43 (2004), pp. 6296-301
- 65 J. Ehrenmann, S. K. Henninger, C. Janiak, "Water Adsorption Characteristics of MIL - 101 for Heat - Transformation Applications of MOFs" ,*Eur. J. Inorg. Chem.*, n. 4 (2011), pp. 471-474
- 66 J. A. Coelho, A. M. Ribeiro, A. F. P. Ferreira, S. M. P. Lucena, A. E. Rodrigues, and D. C. S. de Azevedo, "Stability of an Al-Fumarate MOF and Its Potential for CO₂ Capture from Wet Stream" *Ind. Eng. Chem. Res.*, n. 55 (2016) pp. 2134–2143
- 67 J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K. P. Lillerud, "A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability" *J. Am. Chem. Soc.*, n. 130 (2008), pp. 13850-1
- 68 T. Wu, L Shen, M. Luebbers, C. Hu, Q. Chen, Z. Ni, R. I. Masel, "Enhancing the stability of metal–organic frameworks in humid air by incorporating water repellent functional groups", *Chem. Commun.*, n. 46 (2010) , pp. 6120-22
- 69 Z. Liang, M. Marshall, A. L. Chaffee, "CO₂ adsorption-based separation by metal organic framework (Cu-BTC) versus zeolite (13X) ", *Energy Fuels*, n. 23 (2009), pp. 2785-2789
- 70 J. Liu, Y. Wang, A. I. Benin, P. Jakubczak, R. R. Willis, M. D. LeVan, "CO₂/H₂O adsorption equilibrium and rates on metal-organic frameworks: HKUST-1 and Ni/DOBDC",*Langmuir*, n. 26 (2010), pp. 14301-7
- 71 A. C. Kizzie, A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, "Effect of humidity on the performance of microporous coordination polymers as adsorbents for CO₂ capture", *Langmuir*, n. 27 (2011), pp. 6368-73
- 72 D. Britt, H. Furukawa, B. Wang, T. G. Glover, O. M. Yaghi, "Highly efficient separation of carbon dioxide by a metal-organic framework replete with open metal sites", *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, n. 106 (2009), pp. 20637-40
- 73 M. Piloni, F. Padella, G. Ennas, S. Lai, M. Bellusci, E. Rombi, F. Sini, M. Pentimalli, C. Delitala, A. Scano, V. Cabras, I. Ferino, "Liquid-assisted mechanochemical synthesis of an iron carboxylate Metal Organic Framework and its evaluation in diesel fuel desulfurization", *Microporous and Mesoporous Materials*, n. 213 (2015), pp. 14-21
- 74 X.-S. Wang, L. Li, J. Liang, Y.-B. Huang, and R. Cao, "Boosting Oxidative Desulfurization of Model and Real Gasoline over Phosphotungstic Acid Encapsulated in Metal–Organic Frameworks :The Window Size Matters", *ChemCatChem*, n. 9 (2017) pp. 971 –979
- 75 S. Mutyala, S. M. Yakout, S. S. Ibrahim, M. Jonnalagadda and H. Mitta, "Enhancement of CO₂ capture and separation of CO₂/N₂ using post synthetic modified Mil 100 (Fe) " *New J. Chem.*, n. 43 (2019), pp. 9725-9731
- 76 Z. Zhou, L. Mei, C. Ma, F. Xu, J. Xiao, Q. Xia, Z. Li, "A novel bimetallic MIL-101(Cr,Mg) with high CO₂ adsorption capacity and CO₂/N₂ selectivity", *Chemical Engineering Science*, n. 147 (2016), pp. 109–117
- 77 P. Mishra, H. P. Uppara, B. Mandal, S. Gumma, "Adsorption and Separation of Carbon Dioxide Using MIL-53(Al) Metal-Organic Framework", *Ind. Eng. Chem. Res.*, n. 53 (2014), pp. 19747-19753
- 78 J. A. Coelho, A. M. Ribeiro, A. F. P. Ferreira, S. M. P. Lucena, A. E. Rodrigues, and D. C. S. de Azevedo, "Stability of an Al-Fumarate MOF and Its Potential for CO₂ Capture from Wet Stream", *Ind. Eng. Chem. Res.*, n. 55 (2016) pp. 2134–2143
- 79 P. Li, Y. Shen, D. Wang, Y. Chen and Y. Zhao, "Selective Adsorption-Based Separation of Flue Gas and Natural Gas in Zirconium Metal-Organic Frameworks Nanocrystals" *Molecules*, n. 24 (2019), pp. 1822-1834
- 80 S. S.-Y. Chui, S. M.-F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, I. D. Williams, "A Chemically Functionalizable Nanoporous Material [Cu₃(TMA)₂(H₂O)₃]*n*", *Science*, n. 283 (1999), pp. 1148-1150

-
- 81 D. J. Tranchemontagne, J. L. Mendoza-Cortez, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, "Secondary building units, nets and bonding in the chemistry of metal organic frameworks" *Chem. Soc. Rev.*, n. 38 (2009), pp. 1257-1283
- 82 J. W. Yoon, Y. K. Seo, Y. K. Hwang, "Controlled reducibility of a metal organic framework with coordinatively unsaturated sites for preferential gas sorption", *Angew. Chem. Int. Ed.*, n. 49 (2010), pp. 5949-5952
- 83 T. K. Trung, N. A. Ramsahye, P. Trens, N. Tanchoux, C. Serre, F. Fajula, G. Férey, "Adsorption of C5–C9 hydrocarbons in microporous MOFs MIL-100(Cr) and MIL-101(Cr): A manometric study", *Microporous and Mesoporous Materials*, n. 134 (2010), pp. 134–140
- 84 S. Biswas, T. Ahnfeldt, N. Stock, "New functionalized flexible Al-MIL-53-X (X=Cl, -Br, -CH₃, -NO₂, -OH₂) Solids: Synthesis, characterization, sorption, and breathing behavior", *Inorg. Chem.*, n. 50 (2011), pp. 9518-9526
- 85 J. D. Howe, C. R. Morelock, Y. Jiao, K. W. Chapman, K. S. Walton, D.S. Sholl, "Understanding Structure, Metal Distribution, and Water Adsorption in Mixed-Metal MOF-74", *J. Phys. Chem. C*, n. 121 (2017), pp. 627–635
- 86 L. Valenzano, B. Civalieri, S. Chavan, S. Bordiga, M. H. Nilsen, S. Jakobsen, K. P. Lillerud, C. Lamberti, "Disclosing the Complex Structure of UiO-66 Metal Organic: A Synergic Combination of Experiment and Theory", *Chem. Mater.*, n. 23 (2011), pp. 1700–1718
- 87 M. K. Bhunia, J. T. Hughes, J. C. Fettinger, A. Navrotsky, "Thermochemistry of paddle wheel MOFs: Cu-HKUST-1 and Zn-HKUST-1", *Langmuir*, n. 29 (2013), pp. 8140-5
- 88 K. Schlichte, T. Kratzke, S. Kaskel, "Improved synthesis, stability and catalytic properties of the metal-organic framework compound Cu₃(BTC)₂", *Microporous Mesoporous Mater.*, n. 73 (2004), pp. 81-88
- 89 K. Kaneko, "Determination of pore size and pore size distribution: Adsorbents and catalysts", *J. Memb. Sci.*, n. 96 (1994), pp. 59-89
- 90 Gas Adsorption Theory. www.micromeritics.com
- 91 I. Langmuir, "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum", *J. Am. Chem. Soc.* n. 40 (1918), pp. 1361-1403
- 92 S. Braunauer, P. Emmet, E. Teller, "Adsorption of gases in multimolecular layers". *J. Am. Chem. Soc.* n. 60 (1938), pp. 309-319
- 93 Y.S. Bae, O. Yazaidyna, R.Q. Snurr, "Evaluation for the BET method for determining surface areas of MOFs and zeolites that contain ultra-micropores". *Langmuir*, n. 26 (2010), pp. 5475-83
- 94 K.S. Walton, R.Q. Snurr, "Applicability of the BET method for determining surface areas of microporous metal-organic framework", *J Am. Chem. Soc.* n.129 (2007), pp. 8552-6
- 95 S.F. Dubinin, "Dubinin’s theory and its contribution to adsorption science" *Russ. Chem. Bull.*, n.50 (2001), pp. 2265-2272.
- 96 H. Kawazoe, "Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon". *J. Chem. Eng. Japan*, n.16 (1983), pp. 470-75
- 97 A. Saito, H.C. Foley, "Curvature and parametric sensitivity in models for adsorption in micropores", *AIChE J.*, 37 (1991), pp. 429-436
- 98 L.Cheng, R.T. Yang, "Improved Horvath-Kawazoe equations including spherical pore models for calculating micropore size distribution", *Chem. Eng. Sci.*, 49 (1994), pp. 2599-2609