



UNIVERSITÀ DEL PIEMONTE ORIENTALE

Università degli Studi del Piemonte Orientale “Amedeo
Avogadro”

Dipartimento di Scienze e Innovazione Tecnologica
Corso di Laurea Magistrale in Scienze Chimiche (LM-54)

Argille sintetiche contenenti Zirconio per la decontaminazione di fitofarmaci organofosforici

Relatore:

Prof. Chiara Bisio

Correlatori:

Dr. Stefano Marchesi

Dr. Matteo Guidotti

Candidato: Guido Orlando

Matricola: 20044988

Anno accademico 2025/2026

Indice

1. Introduzione: fitofarmaci organofosforici e tecniche di decontaminazione	1
1.1 I fitofarmaci organofosforici	1
1.2 Meccanismo d'azione chimico-biologico e tossicologia	2
1.3 Il Paraoxon	3
1.4 Il Malathion	4
1.5 Il Diazinon	6
1.6 Armi chimiche e DMMP	7
1.7 Metodi di decontaminazione dei composti organofosforici	8
1.7.1 materiali a base di Zr per la decomposizione di composti OP	9
1.8 La Saponite: struttura e proprietà	12
1.8.1 Strategie di funzionalizzazione delle argille	13
1.8.2 Trattamenti di pilastrizzazione o <i>pillaring</i>	14
1.8.3 Equilibrio dei policationi di zirconio in soluzione	16
1.9 Obbiettivi di Tesi	17
1.10 Bibliografia capitolo 1	19
2. Sintesi e caratterizzazione chimico-fisica di argille sintetiche contenenti Zr	25
2.1 Procedure di sintesi delle argille	25
2.1.1 Saponite sintetica	25
2.1.2 sintesi di saponite contenente Zr	26
2.1.3 Saponite con 5 mol% di Zr	26
2.1.4 Scambio cationico con ioni Na^+	27
2.1.5 Pilastrizzazione della saponite con Zr	28
2.1.6 Procedura di pilastrizzazione con tetrameri di Zr	29
2.1.7 Procedura di pilastrizzazione con Zr e gruppi SO_4^{2-}	29
2.2 Caratterizzazione chimico-fisica dei materiali	30
2.2.1 Diffrazione di raggi X di polveri (PXRD)	30
2.2.2 Microscopia elettronica a scansione (FE-SEM/EDX)	34
2.2.3 Microscopia elettronica a trasmissione (HR-TEM)	37
2.2.4 Misura della Capacità di Scambio Cationica	38
2.2.5 Spettrofotometria di fluorescenza di raggi X (ED-XRF)	40
2.2.6 Scattering dinamico di luce (DLS) e Potenziale ζ	41

2.2.7 Spettroscopia UV-Vis in riflettanza diffusa (DR).....	44
2.2.8 Spettroscopia infrarossa FT-IR.....	47
2.2.9 Analisi termogravimetrica (TGA)	49
2.2.10 Fisisorbimento di N ₂ a 77 K.....	52
2.3 Spettroscopia NMR a stato solido (ssNMR)	55
2.3.1 Analisi ¹ H ssNMR	55
2.3.2 Analisi ²³ Na ssNMR	56
2.3.3 Analisi ²⁹ Si ssNMR	58
2.3.4 Analisi ²⁷ Al ssNMR.....	60
2.4 Conclusioni capitolo 2.....	65
2.5 Bibliografia capitolo 2.....	67
3. Prove di decontaminazione di fitofarmaci organofosforici con saponiti sintetiche contenenti Zr	71
3.1 Studio della reattività in acqua	71
3.1.1 Paraoxon.....	71
3.1.2 Analisi CHNS e ³¹ P ssNMR	84
3.1.3 Prove di riciclo	85
3.1.4 Prova con matrice naturale	87
3.1.5 Malathion	89
3.1.6 Analisi elementare CHNS	98
3.1.7 Prove di decontaminazione con aggiunta di H ₂ O ₂	99
3.1.8 DMMP.....	101
3.2 Studio della reattività in solvente organico	103
3.2.1 Paraoxon.....	103
3.2.2 Abbattimento di paraoxon in miscele di H ₂ O e EtOH.....	105
3.2.3 Malathion	107
3.2.4 DMMP.....	109
3.2.5 Diazinon	112
Bibliografia capitolo 3.....	114
4. Conclusioni.....	117
5. Appendice Strumentale.....	121
5.1 Metodi di caratterizzazione chimico-fisica	121
5.1.1 Diffrazione di raggi X di polveri (PXRD).....	121
5.1.2 Determinazione della capacità di scambio cationica (C.E.C)	121
5.1.3 Spettrofotometria di fluorescenza di raggi X (XRF).....	122

5.1.4 Microscopia elettronica a trasmissione ad alta risoluzione (HR-TEM)	122
5.1.5 Microscopia elettronica a scansione ad emissione di campo (FE-SEM), accoppiata a Spettroscopia a dispersione di raggi X (EDX)	122
5.1.6 Scattering dinamico di luce (DLS) e Potenziale ζ	123
5.1.7 Spettroscopia UV-Vis in riflettanza diffusa (DR).....	123
5.1.8 Spettroscopia infrarossa FT-IR.....	124
5.1.9 Analisi termogravimetrica (TGA)	124
5.1.10 Fisisorbimento di N ₂ a 77 K.....	125
5.1.11 Spettroscopia NMR a stato solido (ssNMR)	125
5.1.12 Spettroscopia NMR in fase liquida	125
5.1.13 Analisi elementale CHNS.....	126
5.2 Prove catalitiche di degradazione di fitofarmaci organofosforici	126
5.2.1 Prove in acqua	126
5.2.2 Prove in EtOAc	127
5.2.3 Prove di riciclo in acqua.....	127
Bibliografia appendice strumentale.....	127
Ringraziamenti	129

1. Introduzione: fitofarmaci organofosforici e tecniche di decontaminazione

1.1 I fitofarmaci organofosforici

I pesticidi o fitofarmaci organofosforici (OP) costituiscono una delle classi di agrofarmaci e insetticidi più ampiamente diffuse e utilizzate a livello globale a partire dalla metà del XX secolo¹. Lo sviluppo di questi composti risale agli anni '30 e '40, un periodo in cui la ricerche scientifiche condotte dal chimico tedesco Gerhard Schrader e dal suo gruppo di lavoro portarono alla sintesi di molecole organofosforiche dotate di ottime proprietà insetticide². Tali molecole, a causa della loro elevata tossicità biologica, aprirono contemporaneamente la strada allo sviluppo di armi chimiche di distruzione di massa ad altissima letalità². Successivamente, nel secondo dopoguerra, molti di questi composti furono riutilizzati e modificati per l'applicazione civile in agricoltura, diventando rapidamente i sostituti ideali dei vecchi pesticidi organoclorurati (come il diclorodifeniltricloroetano o DDT, commercialmente venduto in molti paesi con il nome di FLIT) a causa della loro minore persistenza ambientale e della maggiore rapidità di degradazione biologica ed ecologica³. A partire dagli anni '50 e '60, l'impiego dei composti organofosforici ha registrato una crescita esponenziale in tutto il mondo, spinta dalla necessità di incrementare drasticamente le rese dei prodotti agricoli per far fronte all'aumento demografico globale del XXI secolo¹. Questi composti sono stati applicati su vastissima scala sia nei paesi industrializzati sia in quelli in via di sviluppo, principalmente per la protezione di colture frutticole, orticole, cerealicole e tessili, come il cotone⁴. Nonostante la loro innegabile utilità nel mitigare ed eliminare le infestazioni di parassiti, l'uso massiccio e talvolta incontrollato di pesticidi organofosforici ha sollevato gravi e persistenti preoccupazioni per la salute pubblica e la contaminazione dei bacini idrografici¹. Negli ultimi tre decenni, severe restrizioni normative e accordi internazionali ne hanno progressivamente limitato l'impiego civile di questi composti, imponendo rigorosi limiti sui residui alimentari ammissibili³. Tra questi si annoverano la

convenzione di Rotterdam e numerose norme della FAO (Food and Agriculture Organization) e della WHO (World Health Organization)⁵.

1.2 Meccanismo d'azione chimico-biologico e tossicologia

La tossicità e l'efficacia dei fitofarmaci organofosforici risiede nel loro peculiare meccanismo d'azione chimico-biologico, basato sull'inibizione degli enzimi della famiglia delle colinesterasi, in particolare dell'acetilcolinesterasi (AChE), l'enzima preposto all'idrolisi fisiologica del neurotrasmettitore acetilcolina⁶. Dal punto di vista chimico, l'atomo di fosforo elettrofilo del composto organofosforico (in particolare nella sua forma ossidata ossigenata, denominata 'oxon') subisce un attacco nucleofilo da parte del residuo di serina presente nel sito attivo dell'acetilcolinesterasi⁷. Questo processo porta alla formazione di un legame covalente fosforo-ossigeno estremamente stabile, che blocca in modo quasi irreversibile la funzionalità dell'enzima⁶. Di conseguenza, si verifica un accumulo patologico di acetilcolina nelle sinapsi del sistema nervoso centrale e periferico, oltre che nelle giunzioni neuromuscolari, determinando una sovrastimolazione continua dei recettori colinergici nicotinici e muscarinici³. Nella figura 1 è riportata una rappresentazione del meccanismo di azione degli OP⁸.

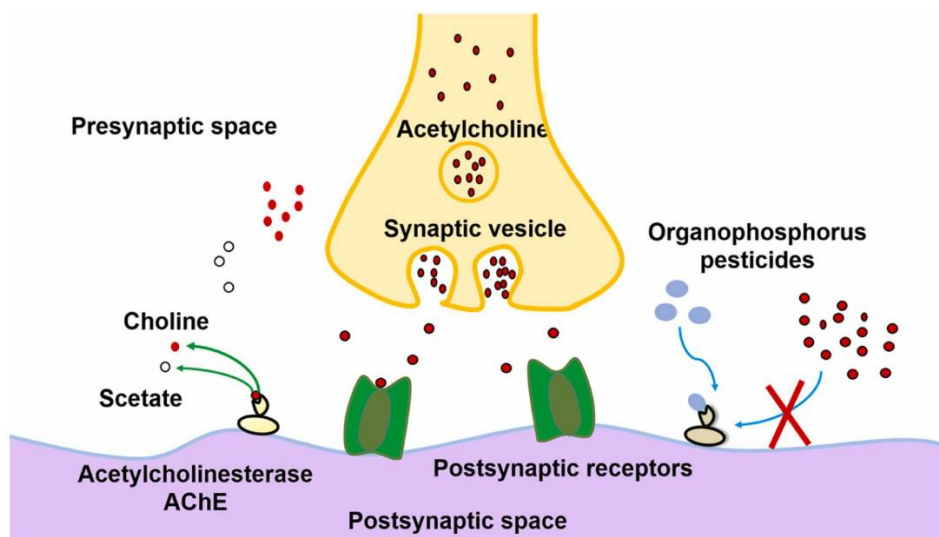


Figura 1 : Rappresentazione del meccanismo di inibizione dell'enzima AChE da parte dei fitofarmaci OP⁸.

Questa alterazione biochimica scatena la cosiddetta 'crisi colinergica', una sindrome clinica acuta caratterizzata da sintomi gravi quali miosi, ipersalivazione, lacrimazione, difficoltà respiratorie, tremori muscolari diffusi, convulsioni e, nei casi più gravi, il decesso causato da paralisi respiratoria e arresto cardiaco¹. Negli esseri umani, l'avvelenamento acuto da composti organofosforici rappresenta una delle cause più frequenti di ospedalizzazione e decesso per tossici chimici a livello globale⁶. Oltre alla tossicità acuta, l'esposizione cronica e ripetuta a bassi livelli di composti organofosforici, anche a concentrazioni asintomatiche che non inducono segni immediati di avvelenamento, costituisce un serio pericolo per la salute umana a lungo termine⁶. Studi epidemiologici e biochimici hanno infatti evidenziato che tali esposizioni ripetute sono correlate all'insorgenza di disturbi cognitivi, deficit neurocomportamentali e a un significativo incremento del rischio di sviluppare patologie neurodegenerative complesse, come la malattia di Alzheimer, in età avanzata⁶. Fra i molti fitofarmaci OP esistenti, in questo lavoro di tesi ci si è concentrati principalmente su: dietil (4-nitrofenil) fosfato (paraoxon), dietil 2-dimetossifosfinotioilsofanilbutandioato (malathion), *O,O*-dietil *O*-(2-isopropil-6-metilpirimidin-4-il) fosforotioato (diazinon) e il simulante dimetil metilfosfonato (DMMP). Gli usi e le proprietà di molecole sono descritti qui in seguito.

1.3 Il Paraoxon

Il dietil (4-nitrofenil) fosfato, conosciuto come paraoxon, la cui struttura è riportata nella figura 2, è un composto organofosforico caratterizzato da un'elevata attività neurotossica, noto principalmente per essere il metabolita attivo, ottenuto tramite desolfurazione ossidativa nel fegato, del comune insetticida agricolo parathion⁶. Dal punto di vista chimico, la sostituzione dell'atomo di zolfo del parathion con un atomo di ossigeno nella struttura del paraoxon aumenta notevolmente la densità di carica positiva parziale sull'atomo di fosforo centrale, rendendolo un agente fosforilante estremamente reattivo nei confronti del sito attivo dell'acetilcolinesterasi⁶. Sebbene l'uso agricolo del parathion sia stato fortemente limitato o totalmente bandito nella maggior parte dei paesi a causa della sua letalità incontrollabile, il paraoxon è ampiamente impiegato nei laboratori di ricerca chimica e neurochimica come molecola modello per comprendere i meccanismi molecolari fini dell'avvelenamento da organofosforici e per sviluppare e testare potenziali antidoti o metodi di decontaminazione⁶.

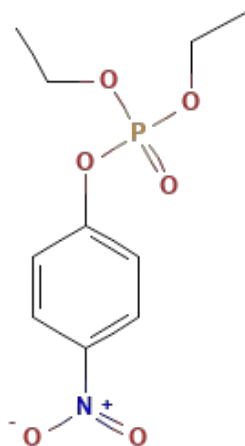


Figura 2: Struttura chimica del paraoxon.

1.4 Il Malathion

Il dietil 2-dimetossifosfinotioilsolfanilbutandioato, conosciuto come malathion, la cui struttura è riportata nella figura 3, rappresenta uno dei successi commerciali più significativi e duraturi nella storia della chimica degli agrofarmaci, essendo stato impiegato con successo in tutto il mondo per oltre cinquant'anni⁴. Sintetizzato per la prima volta negli anni '50, questo insetticida e acaricida non sistemico ad ampio spettro trova applicazione in molteplici ambiti civili, agricoli e sanitari⁴. Viene impiegato estensivamente in agricoltura per la protezione di frutta, verdura e colture tessili come il cotone; nell'igiene pubblica per il controllo di insetti vettori di gravi patologie umane, quali le zanzare responsabili della trasmissione della malaria e del virus del Nilo occidentale; in zootecnia per l'eradicazione degli ectoparassiti del bestiame e, infine, in campo farmaceutico sotto forma di formulazioni topiche registrate per il trattamento della pediculosi umana⁴.

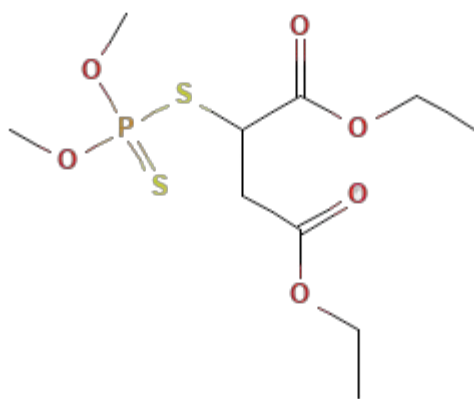


Figura 3: Struttura chimica del malathion.

La chiave del vasto impiego del Malathion risiede nella sua spiccata selettività metabolica, che si traduce in una tossicità intrinseca eccezionalmente bassa nei confronti dei mammiferi rispetto agli insetti bersaglio⁴. Dal punto di vista chimico-metabolico, il malathion si comporta come un profarmaco biologicamente inattivo, il quale richiede una bioattivazione metabolica tramite desolforazione ossidativa operata dagli enzimi del citocromo P450 nel fegato per essere convertito nel suo analogo ossigenato attivo, il malaaxon⁴. Il malaaxon è l'effettivo e potente inibitore dell'acetilcolinesterasi, caratterizzato da una potenza inibitoria da 22 a 61 volte superiore rispetto alla molecola madre⁴. Negli organismi dei mammiferi, la quantità complessiva di malaaxon prodotta in vivo è estremamente ridotta e transitoria⁴. Questa limitata bioattivazione è affiancata da una rapida via di degradazione idrolitica dei legami esterei del malathion catalizzata dagli enzimi carbossilesterasi e glutathione S-transferasi⁴. Questa idrolisi metabolica produce rapidamente metaboliti idrosolubili non tossici, come l'acido monocarbossilico (MMCA) e l'acido dicarbossilico (MDCA), i quali vengono escreti rapidamente attraverso le urine, proteggendo efficacemente l'organismo dall'accumulo di acetilcolina⁴. Tuttavia, la sicurezza d'uso e il profilo tossicologico del malathion sono fortemente condizionati dal grado di purezza chimica del prodotto commerciale⁴. Tutte le formulazioni industriali contengono infatti impurezze formatesi durante il processo di sintesi chimica o a causa di fenomeni di degradazione e isomerizzazione termica durante lo stoccaggio prolungato ad alte temperature, tra cui spicca l'isomalathion⁴. L'isomalathion è un potente inibitore delle carbossilesterasi dei mammiferi, ovvero degli stessi enzimi deputati alla degradazione detossificante del malathion⁴. La presenza di isomalathion, anche in percentuali infinitesime comprese tra lo 0.01% e lo 0.5%, è in grado di bloccare la via idrolitica di

salvaguardia, potenziando in modo drammatico (fino a 12-17 volte) la tossicità acuta del malathion commerciale⁴. Questo pericoloso effetto sinergico fu la causa principale di una tragica epidemia di avvelenamento da pesticidi verificatasi nel 1976 in Pakistan, che coinvolse oltre 2800 operatori sanitari impegnati in un programma di controllo della malaria, dimostrando l'importanza cruciale del controllo analitico del profilo delle impurezze nella chimica industriale degli OP⁴.

1.5 Il Diazinon

Il *O,O*-dietil *O*-(2-isopropil-6-metilpirimidin-4-il) fosforotioato, conosciuto come diazinon, la cui struttura è riportata nella figura 4, è un insetticida, acaricida e nematicida organofosforico a contatto ad ampio spettro, registrato per la prima volta negli Stati Uniti nel 1956 dall'azienda chimica svizzera J.R. Geigy³. Dal punto di vista strutturale, la molecola presenta un nucleo fosforotioato legato a un anello pirimidinico sostituito³. Il Diazinon è stato impiegato massicciamente sia in ambito agricolo per il controllo dei parassiti del fogliame e del suolo su colture di riso, mais, alberi da frutto e ortaggi, sia in ambito zootecnico per trattamenti veterinari contro parassiti esterni³.

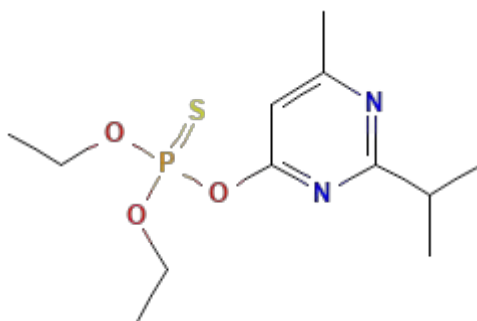


Figura 4: Struttura chimica del Diazinon.

Come per gli altri composti fosforotioati, l'azione tossica del diazinon si esplica solo in seguito alla sua bioattivazione metabolica a diazoxon, un potente inibitore dell'AChE³. A causa dell'elevata tossicità acuta del diazinon nei confronti degli invertebrati acquatici e della sua rilevazione costante nei corsi d'acqua, le autorità di regolamentazione come l'EPA statunitense hanno imposto severe restrizioni negli ultimi decenni^{3,9}. Tra il 2001 e il 2004, tutte le vendite e le produzioni di diazinon destinate a usi residenziali, domestici e per il giardinaggio sono state ufficialmente cessate per tutelare la salute pubblica, in

particolare dei bambini, limitandone l'impiego alle sole applicazioni agricole strettamente monitorate³.

1.6 Armi chimiche e DMMP

Gli agenti chimici da guerra (Chemical Warfare Agents, CWAs) rappresentano la classe di sostanze sintetiche ad alta tossicità più letale sviluppata nel XX secolo⁷. In particolare gli agenti nervini rappresentano le armi chimiche più pericolose, classificate storicamente in serie G (Sarin, Soman, Tabun) e serie V (VX)². Dal punto di vista biochimico, questi composti agiscono come inibitori covalenti irreversibili estremamente efficienti dell'acetilcolinesterasi, bloccando la trasmissione nervosa e conducendo ad una crisi colinergica fulminea in pochi minuti⁷. L'uso terroristico e bellico di queste sostanze, come nel tragico attacco alla metropolitana di Tokyo del 1995 operato con il Sarin che causò 13 morti e oltre 6000 intossicati, ha evidenziato l'urgente necessità di disporre di sensori e sistemi di difesa efficienti². Tuttavia, a causa della letalità eccezionale degli agenti nervini e delle severe restrizioni internazionali imposte dalla Convenzione sulle Armi Chimiche (CWC) di Parigi del 1993 (entrata in vigore dal 1997), la ricerca chimica ordinaria non può manipolare direttamente queste tossine². Per superare queste limitazioni operative in sicurezza, la ricerca chimica ricorre sistematicamente all'impiego di molecole simulanti, ovvero composti dotati di geometria e reattività molecolare analoga ma caratterizzati da una tossicità drasticamente ridotta^{2,10}. In questo contesto, il Dimetil Metilfosfonato (DMMP) è riconosciuto a livello internazionale come il principale simulante di laboratorio per l'agente nervino Sarin (propan-2-il metilfosfonofluoridato)^{2,10}. Dal punto di vista strutturale, il DMMP conserva fedelmente l'impalcatura organofosforica tetraedrica del Sarin, condividendo i medesimi gruppi funzionali reattivi: il legame fosforile ($-P=O$), i legami esterei fosfonati ($-P-O-$) e il legame diretto carbonio-fosforo ($-P-C$) con il gruppo metilico². Tuttavia, la fondamentale differenza risiede nell'assenza del gruppo uscente fluorurato ($-F$) altamente reattivo tipico del Sarin, sostituito nel DMMP da un secondo gruppo $-OCH_3$ ². Questa variazione strutturale riduce la tossicità della molecola di diversi ordini di grandezza, rendendo il DMMP un substrato sicuro da manipolare per sviluppare e validare metodologie di decontaminazione^{2,10}. Nella figura 5 sono riportate le strutture di Sarin, VX, Soman e DMMP. L'impiego del DMMP ha guidato lo sviluppo di due principali settori tecnologici dedicati alla sicurezza chimica e alla bonifica ambientale:

- Lo sviluppo di sensori: Il DMMP costituisce il gas di prova ideale per calibrare dispositivi sensoriali avanzati ad elevata selettività e sensibilità, destinati al monitoraggio precoce di minacce organofosforiche².
- Decontaminazione: Il DMMP viene correntemente utilizzato come substrato di prova per valutare l'efficienza di abbattimento di CWA e la cinetica di degradazione su catalizzatori solidi eterogenei e materiali porosi^{7,10}.

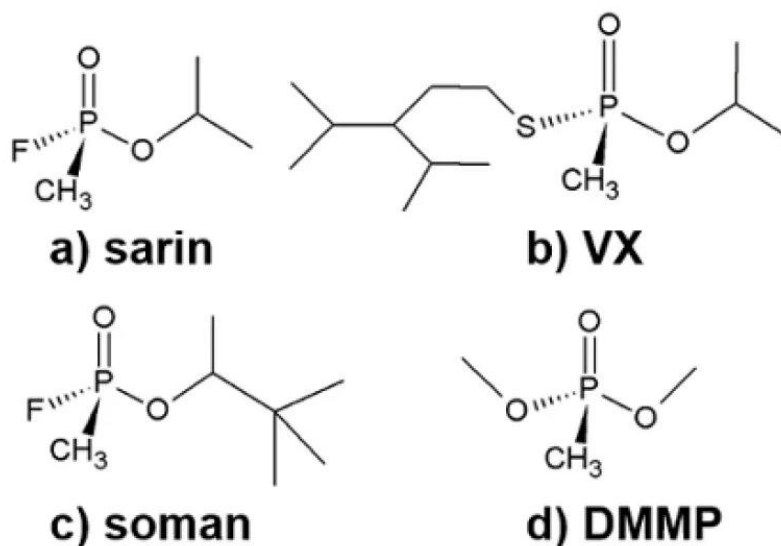


Figura 5: Strutture chimiche degli agenti nervini Sarin, VX, Soman e del simulante DMMP¹¹.

1.7 Metodi di decontaminazione dei composti organofosforici

La rimozione e la neutralizzazione degli agenti organofosforici (OP), siano essi pesticidi commerciali obsoleti accumulati nelle falde acquifere o residui di agenti chimici altamente letali, costituiscono una priorità di rilievo critico per la chimica ambientale e la sicurezza pubblica⁷. I metodi di decontaminazione tradizionali possono essere suddivisi in tre grandi categorie: fisici, termici e chimici⁷. I trattamenti fisici si basano principalmente sul lavaggio con acqua e tensioattivi o sull'adsorbimento attivo su materiali porosi come zeoliti e argille naturali⁷.

Tali metodi, pur essendo economicamente accessibili e applicabili universalmente a prescindere dalla struttura chimica dell'inquinante, presentano lo svantaggio sostanziale di limitarsi a trasferire e concentrare il contaminante da una fase all'altra senza degradarlo

o detossificarlo effettivamente, richiedendo successivi passaggi di smaltimento controllato dei fanghi e dei materiali esausti⁷. Al contrario, i trattamenti termici come l'incenerimento ad alta temperatura o la pirolisi in assenza di ossigeno garantiscono l'effettiva decomposizione delle sostanze tossiche, ma implicano enormi dispendi energetici, problemi logistici legati alla movimentazione del materiale pericoloso, corrosione delle apparecchiature e rischi concreti legati all'emissione in atmosfera di vapori acidi contenenti ossidi di fosforo e composti alogenati⁷. La decontaminazione chimica classica si avvale invece di reazioni stechiometriche di idrolisi basica o di ossidazione aggressiva⁷. Soluzioni iper-nucleofile ad alte concentrazioni di idrossido di sodio o formulazioni militari aggressive come la miscela DS-2 (dietilentriammina, glicole etilenico monometil etero e NaOH) decompongono in modo efficace e rapido i composti organofosforici per sostituzione nucleofila, ma manifestano un'intrinseca e grave corrosività per i materiali biologici e metallici, producendo consistenti volumi di scarti chimici altamente tossici e difficili da smaltire⁷. Parallelamente, l'uso di ossidanti convenzionali a base di cloro attivo (ipocloriti) comporta il rischio di generare sottoprodotti clorurati tossici e persistenti⁷. Sebbene l'impiego dell'anione idroperossido (OOH-) o di agenti ossidanti selettivi in soluzione acquosa come il biossido di cloro (ClO₂) rappresenti una valida alternativa per la purificazione delle acque, riducendo sensibilmente la tossicità complessiva senza produrre intermedi stabili persistenti¹². I sistemi stechiometrici tradizionali mostrano forti limiti operativi dovuti alla rapida disattivazione in presenza di sostanza organica naturale^{7,12}. Tale scenario ha spinto la ricerca chimica moderna verso lo sviluppo di sistemi di decontaminazione catalitica eterogenea ad elevata efficienza, con particolare interesse verso i catalizzatori solidi e i nanomateriali a base di elementi come Mg, Al, Ti, Zr, Nb, Fe, Mn, Zn e Cu⁷. Nel prossimo paragrafo ci si concentrerà principalmente sulle proprietà dello Zirconio (e dei composti derivati) per la decontaminazione/degradazione di composti ad elevata tossicità.

1.7.1 materiali a base di Zr per la decomposizione di composti OP

Lo zirconio (Zr) è un metallo di transizione duttile, malleabile, caratterizzato da un'eccellente resistenza alla corrosione, un punto di fusione estremamente elevato e una discreta abbondanza crostale¹³. Nei suoi composti chimici, lo zirconio si presenta prevalentemente nello stato di ossidazione +4 (*n.b.* gli altri stati di ossidazione meno comuni sono -2, -1, 0, +1, +2 e +3), con una configurazione elettronica [Kr]4d²5s²

caratterizzata da un elevatissimo rapporto carica/raggio ionico¹³. Questa elevata densità di carica conferisce allo zirconio(IV) un marcato e versatile comportamento come acido di Lewis duro (*hard*), in grado di polarizzare intensamente i legami dei ligandi coordinati¹³. Lo zirconio(IV) manifesta una straordinaria e selettiva affinità nei confronti degli atomi donatori di ossigeno, che agiscono da basi *hard*, rispetto ad altri eteroatomi¹⁴. Questa spiccata affinità favorisce la formazione di legami coordinativi eccezionalmente stabili con gruppi carbossilato, fosfato e fosfonato^{10,14}. Tali caratteristiche chimiche rendono lo zirconio ideale per lo sviluppo di catalizzatori eterogenei per la degradazione di composti fosforati. Vi sono infatti già numerosi esempi di materiali a base di zirconio come Metal-Organic Frameworks (MOF) e ossidi inorganici, che mostrano un'ottima attività nei confronti dei composti organofosforici^{10,14-17}. Il meccanismo di azione dei catalizzatori a base di zirconio nella decontaminazione dei composti organofosforici si fonda sulle proprietà elettrofile del singolo atomo di zirconio(IV) e sulla sua capacità di imitare strutturalmente e funzionalmente i siti attivi di enzimi idrolitici naturali come la fosfotriesterasi (PTE)^{7,14,18}. Nelle idrolasi biologiche, il sito attivo è tipicamente costituito da un centro bimetallico (ad esempio di zinco o cobalto) coordinato a molecole d'acqua e ponti idrossido, come ad esempio i siti Zn-(OH)-Zn, che collaborano per attivare il substrato ed effettuare l'attacco nucleofilo^{7,18}. Lo zirconio imita questa architettura coordinativa grazie alla flessibilità della sua sfera di coordinazione (che può ospitare da 6 a 8 ligandi) e alla presenza di specie idrossido terminali o a ponte (Zr-OH o Zr-OH-Zr) ad esso coordinate^{7,14}. Il processo catalitico si avvia con la coordinazione dell'atomo di ossigeno fosforilico o fosfonato dell'agente OP al centro acido di Lewis Zr(IV)¹⁹. Questa forte interazione coordinativa Zr-O polarizza intensamente il legame P=O, sottraendo densità elettronica dall'atomo di fosforo centrale e rendendolo fortemente elettrofilo e vulnerabile^{10,19}. Successivamente, un gruppo idrossilico coordinato allo zirconio (Zr-OH) o un ponte ossidrilico (Zr-OH-Zr) agisce da nucleofilo, compiendo un attacco nucleofilo intramolecolare sull'atomo di fosforo elettrofilo¹⁴. Questo attacco determina la scissione selettiva del legame fosfoestereo o dell'anidride (P-X, dove X rappresenta il gruppo uscente, come fluoro, nitrofenolo o gruppi tiolici), idrolizzando e detossificando rapidamente la molecola in derivati non tossici¹⁴. Un vantaggio fondamentale dello zirconio rispetto ad altri metalli di transizione risiede nella straordinaria forza del legame Zr-O: questa caratteristica impedisce l'avvelenamento e la disattivazione del catalizzatore da parte degli stessi sottoprodotti acidi dell'idrolisi fosforica, garantendo un'elevata stabilità chimica e un turnover catalitico prolungato^{7,14}.

I MOF a base di zirconio, come UiO-66, MOF-808 e NU-1000, rappresentano eccellenti esempi strutturali in cui questa chimica dei singoli atomi di zirconio viene organizzata in cluster inorganici cristallini (ad esempio i nodi esa-nucleari Zr_6) altamente ordinati e stabili; all'interno di queste reti porose, la coordinazione e la densità dei siti attivi Zr(IV) vengono massimizzate, impedendo fenomeni di auto-aggregazione e garantendo la massima accessibilità ai composti organofosforici^{7,14}. Oltre ai MOF negli anni sono stati studiati svariati supporti per i metalli attivi nella degradazione degli OP (come lo Zr). Fra i principali materiali possiamo trovare solidi porosi come le zeoliti, i POM (*poliossometallati*), carboni attivi e materiali lamellari come le argille⁷. Nella tabella 1 sono riportati alcuni esempi di catalizzatori eterogenei riportati in letteratura e i rispettivi tempi di dimezzamento ($t_{1/2}$) del fitofarmaco testato. I valori riportati riguardano prove svolte in condizioni di temperatura e pressione ambiente.

Fra i solidi lamellari spicca la saponite, la quale è già stata utilizzata come supporto per metalli come Nb, con lo scopo di degradare fitofarmaci come il paraoxon (84 % di conversione in acqua nell'arco di 24 h)²⁰. Non vi sono però ad oggi esempi in letteratura di argille funzionalizzate con Zr per la decontaminazione di OP. Gli ottimi risultati ottenuti con Nb e le caratteristiche di questa argilla, che verranno discusse nel paragrafo successivo, la rendono un ottimo supporto per anche per catalizzatori a base di Zr.

Catalizzatore	OP	Solvente	$t_{1/2}$	Ref.
Zr-MOF NU-912	paraoxon	H ₂ O	11 min	Tang et al. ²¹
Zr-MOF-808	paraoxon	H ₂ O	0.5 min	Moon et al. ²²
Zr-POM	paraoxon	H ₂ O	25 min	Sullivan et al. ²³
Zeolite X	malathion	H ₂ O	4.44 h	Ogunah et al. ²⁴
Carbone attivo con Fe	malathion	H ₂ O	15 min	Zhou et al. ²⁵
Zr-MOF UI-66	DMMP	H ₂ O	25 min	Maya et al. ²⁶
Fe ₃ O ₄ MOF-2	diazinon	H ₂ O	13 min	Sajjadi et al. ²⁷

Tabella 1 : Esempi di catalizzatori eterogenei riportati in letteratura e i rispettivi tempi di dimezzamento ($t_{1/2}$) del fitofarmaco testato.

1.8 La Saponite: struttura e proprietà

La saponite è un fillosilicato (minerale naturale e sintetico) appartenente al gruppo delle smectite, facente parte della più ampia famiglia di materiali argillosi, con una struttura cristallina del tipo 2:1 T-O-T (tetraedro-ottaedro-tetraedro) triottaedrica^{28,29}. Nello specifico, una singola lamella di saponite è composta da uno strato ottaedrico centrale di tipo brucite (in cui i siti ottaedrici sono prevalentemente occupati da cationi bivalenti di magnesio, Mg^{2+}) racchiuso tra due strati tetraedrici esterni costituiti da silicio e ossigeno (SiO_4)^{28,29}. La caratteristica chimica peculiare della saponite risiede nella presenza di sostituzioni isomorfe parziali all'interno del reticolo cristallino, dove i cationi tetraedrici di silicio (Si^{4+}) vengono vicariati da cationi trivalenti di alluminio (Al^{3+})^{28,29}. Questa sostituzione isomorfa genera un deficit di carica positiva, traducendosi in una carica netta negativa della lamella localizzata principalmente nei foglietti tetraedrici esterni, a ridosso della galleria interlamellare^{28,29}. Tale carica negativa residua viene bilanciata dalla presenza di cationi solvatati ed idratati (tipicamente Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} o NH_4^+) ospitati nello spazio interlamellare^{28,29}. Nella figura 6 è riportata una rappresentazione della struttura della saponite.

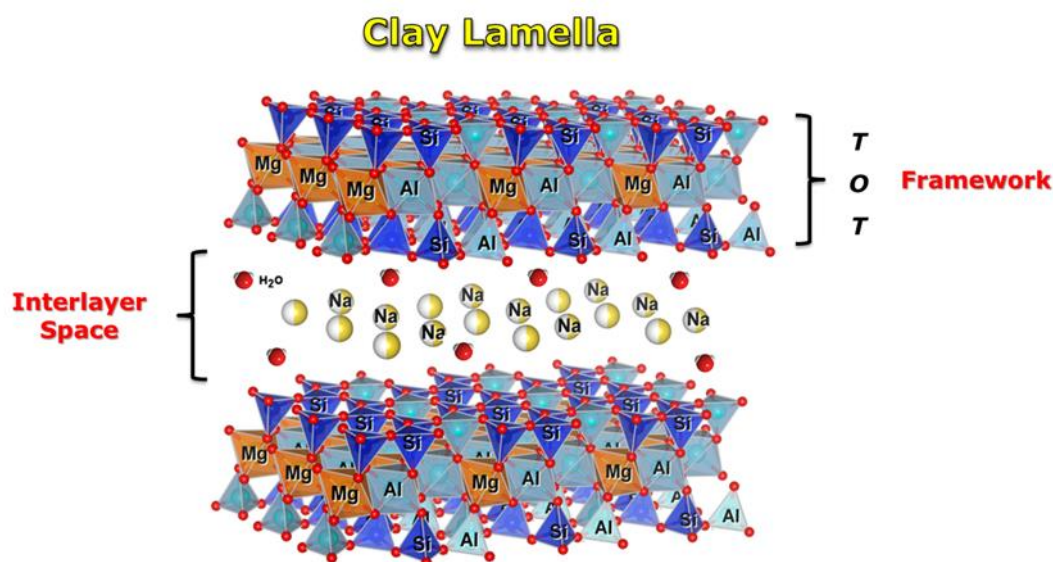


Figura 6: Rappresentazione della struttura della saponite.

Grazie a questa specifica organizzazione reticolare, la saponite possiede proprietà chimico-fisiche eccezionali, che comprendono un'elevata capacità di scambio cationico

(CEC, compresa tra circa 70 e 104 meq/100 g), un'estesa area superficiale specifica, una spiccata propensione al rigonfiamento (*swelling*) in presenza di acqua o solventi polari e un intrinseco carattere acido dato dalle sostituzioni isomorfe di Al^{3+} e dai cationi presenti nello spazio intralamellare²⁹⁻³¹.

Poiché la saponite naturale è estremamente rara e i pochi depositi esistenti contengono elevate % di impurità cristalline (come la tremolite) che richiedono laboriosi e lunghi processi di purificazione, sono state sviluppate svariate vie sintetiche per questa argilla^{29,32}. La sintesi in laboratorio consente infatti di ottenere materiali ad elevatissima purezza e alto grado di cristallinità lamellare, caratterizzati da una composizione chimica rigorosamente controllata e da proprietà strutturali e tessiturali finemente modulabili in base all'applicazione desiderata^{28,29}. Il metodo tradizionale più consolidato e riproducibile è la sintesi idrotermale, che mima fedelmente i processi geologici di formazione delle argille smectitiche²⁹. La procedura prevede la preparazione di un gel denso ottenuto disperdendo i precursori di Si, Al e Mg in una soluzione alcalina di NaOH, il gel risultante, caratterizzato da un pH basico (circa 8–9), viene sigillato in un'autoclave rivestita di Teflon e sottoposto a trattamento termico a temperature comprese tra 180 °C e 240 °C per tempi prolungati, solitamente pari a 72 ore^{29,32}. Vi sono anche altri tipi di sintesi come il processo sol-gel, che permette di lavorare in condizioni più blande, e sintesi idrotermali che utilizzano le microonde in modo da operare a temperature inferiori²⁹. È possibile anche variare i precursori che vengono utilizzati, favorendo quelli più facili da maneggiare, per esempio sostituire la silice pirogenica (SiO_2) con altre fonti di silicio come, ad esempio, il silicato di sodio (Na_2SiO_3).

1.8.1 Strategie di funzionalizzazione delle argille

L'eccellente versatilità chimica della saponite e, in generale delle argille sintetiche, ne consente la funzionalizzazione attraverso diverse strategie^{28,29}. L'attivazione acida rappresenta uno dei metodi più diretti e utilizzati per generare acidità di Brønsted superficiale. Il tipico trattamento viene condotto mettendo in contatto i solidi con soluzioni diluite di acidi minerali (come HCl o H_2SO_4 a concentrazioni comprese tra 0.01 M e 0.1 M), dove i cationi metallici interlamellari originati dalla sintesi vengono sostituiti

da protoni (H^+), attivando i siti acidi $Si(OH)Al$ senza alterare o danneggiare la struttura lamellare del solido^{29,31}.

La funzionalizzazione può anche avvenire già in fase di sintesi, tramite l'aggiunta di altri cationi metallici che possono andare a sostituirsi isomorficamente nella struttura donando al materiale proprietà peculiari^{20,33}. Inserendo nel reticolo elementi come il niobio è stato infatti possibile ottenere un materiale cataliticamente attivo nei confronti di OP come il Paraoxon²⁰, e l'introduzione di elementi dei lantanidi come europio e terbio ha permesso di ottenere sistemi con capacità di sensore ottico/luminescente³³. Inoltre, anche lo spazio interlamellare può essere funzionalizzato in vari modi: ad esempio tramite reazioni di grafting con organosilani reattivi (come l'amminopropiltriostossisilano) sui gruppi silanolic ($Si-OH$) o tramite processi di pilastrizzazione o *pillaring*^{29,34}. Esempi di questo tipo sono l'intercalazione di complessi di gadolinio nello spazio interlamellare per ottenere proprietà paramagnetiche³⁵.

1.8.2 Trattamenti di pilastrizzazione o *pillaring*

Le argille pilastrizzate rappresentano una classe estremamente attraente di solidi porosi bidimensionali, ottenuti mediante la modificazione chimica dello spazio interlamellare (*inlayer*) di argille smectitiche^{36,37}. Il processo di pilastrizzazione si articola tradizionalmente in tre fasi sequenziali. 1) In primo luogo, si procede alla polimerizzazione ed idrolisi di un catione metallico multivalente (come Al^{3+} , Zr^{4+} , Ti^{4+} , Cr^{3+} , Fe^{3+}) in soluzione acquosa, che conduce alla formazione di policationi oligomerici idrossilati ad elevato ingombro sterico e alta carica positiva^{36,37}. 2) Successivamente, avviene l'intercalazione di questi policationi all'interno dello spazio interlamellare dell'argilla smectitica mediante una reazione di scambio ionico, sostituendo i piccoli cationi di compensazione originari (come Na^+ o Ca^{2+})^{36,37}. 3) Il terzo passaggio consiste nel trattamento termico -di calcinazione- in presenza di O_2 a temperature intorno ai 500 °C³⁶. Questo passaggio induce la disidratazione e la deidrossilazione irreversibile dei policationi intercalati, convertendoli in stabili pilastri di ossido metallico (es. Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2) covalentemente legati alle lamelle dell'argilla³⁶. La presenza dei pilastri metallici impedisce il collasso della struttura lamellare in assenza di solvente, introducendo un reticolo tridimensionale di micropori e mesopori stabili e conferendo al solido un'elevata stabilità termica, un'area superficiale specifica (SSA) >200–350 m²/g, e

un'alta densità di siti acidi superficiali utilizzabili, ad esempio, in catalisi eterogenea e per l'adsorbimento selettivo di specifiche molecole^{36,37}. Nella figura 7 è riportata una rappresentazione della struttura della saponite pilastrizzata con Zr.

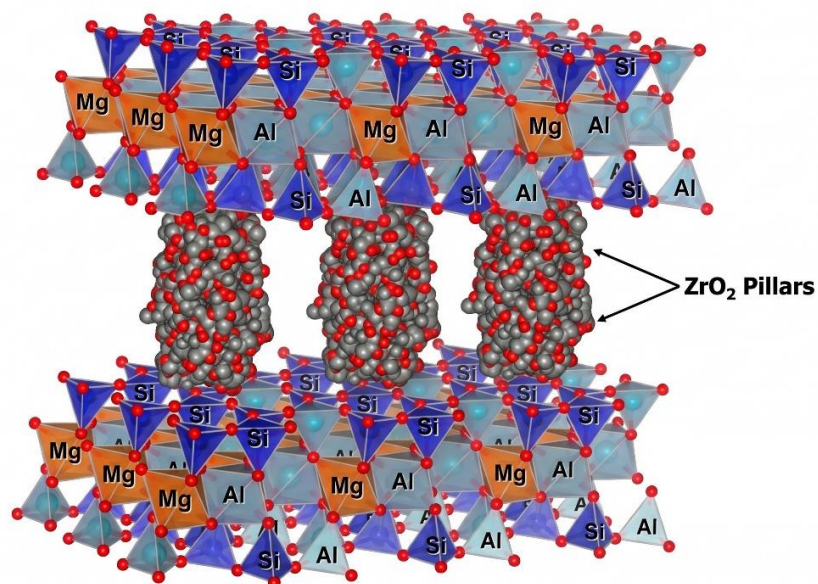


Figura 7: Rappresentazione della struttura della saponite pilastrizzata con Zr.

In particolare la preparazione delle saponiti pilastrizzate con zirconio utilizzata in questo lavoro di Tesi ha previsto l'aggiunta di una soluzione acquosa di ossicloruro di zirconio ottaidrato ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) ad una sospensione in acqua di saponite scambiata con ioni Na^+ , mantenendo un rigoroso controllo sulla temperatura (generalmente 80°C) per favorire l'intercalazione dei policationi del metallo di transizione³⁷. In questo contesto, un fattore chimico di importanza cruciale è il pretrattamento di saturazione della saponite. Molti studi dimostrano che l'uso di una saponite preventivamente saturata con ioni sodio (Na-SAP), ottenuta mediante scambio cationico in soluzioni concentrate di NaCl, ottimizza drasticamente la qualità e l'omogeneità del processo di pilastrizzazione³⁶. Nella figura 8 è riportato uno schema del processo di pilastrizzazione con Zr³⁶. Dal punto di vista chimico, lo ione Na^+ possiede un guscio di idratazione debole ed instabile, associato ad un'elevata mobilità interlamellare³⁶. Di conseguenza, gli ioni Na^+ vengono scambiati in modo estremamente rapido con i più voluminosi policationi di zirconio, garantendo una distribuzione spaziale uniforme dei pilastri, una maggiore simmetria reticolare e aree superficiali superiori rispetto all'uso di argille grezze contenenti cationi misti (come Ca^{2+} o Mg^{2+}) con gusci idrati stabili e bassa mobilità³⁶.

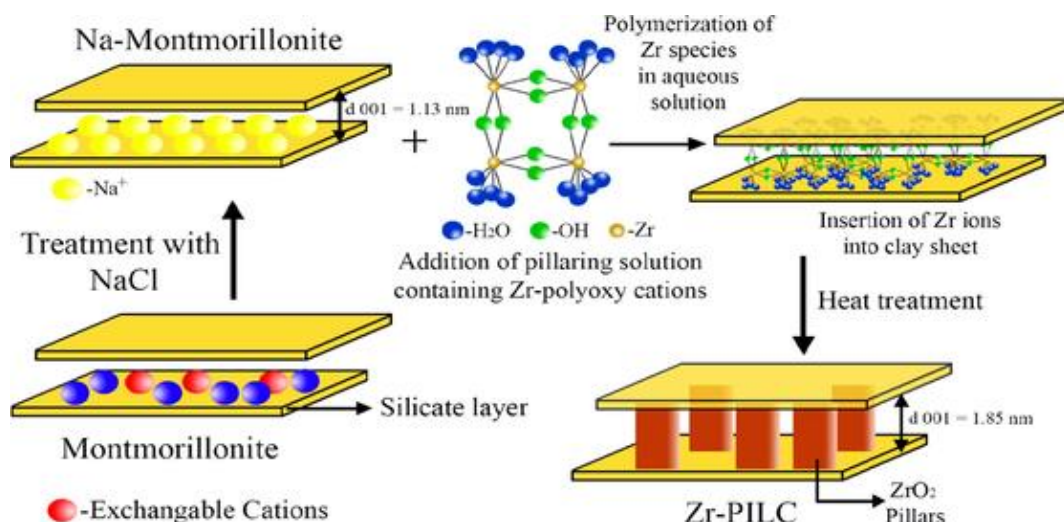
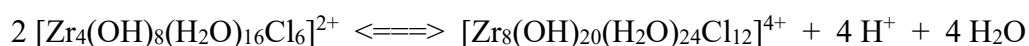


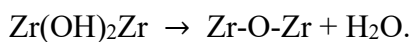
Figura 8: Schema del processo di pilastrizzazione di argille con zirconio proposto da Chauhan et al.³⁶

1.8.3 Equilibrio dei policationi di zirconio in soluzione

L'ottenimento di argille pilastrizzate con Zr stabili e con le proprietà desiderate è strettamente governato dalla complessa chimica di coordinazione dello zirconio in soluzione acquosa^{36,38}. Quando il sale commerciale di zirconile ottaidrato ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) viene disciolto in acqua, esso si dissocia liberando il catione tetrameric $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+}$, caratterizzato da una geometria ad anello in cui gli atomi di zirconio sono connessi da ponti idrossilici stabili³⁶. In soluzione acquosa, questo tetramero subisce fenomeni rapidi e spontanei di idrolisi acida e polimerizzazione, rilasciando protoni liberi e rendendo la soluzione fortemente acida ($\text{pH} < 1.5$)³⁶. Nello specifico, si stabilisce un equilibrio chimico dinamico che governa la condensazione delle unità tetrameriche in specie polimeriche più voluminose, principalmente l'ottamero $[\text{Zr}_8(\text{OH})_{20}(\text{H}_2\text{O})_{24}]^{4+}$, secondo la seguente equazione stechiometrica³⁸:



Gli studi spettroscopici condotti indicano che la coordinazione dei policationi e il loro grado di idrolisi possono essere modulati termicamente oppure agendo sul tempo di reazione³⁸. Sottoponendo la soluzione di zirconile a reflusso termico prolungato (circa 80–100 °C), si promuovono reazioni in cui i gruppi idrossilici terminali e a ponte subiscono una deidratazione convertendosi in ponti ossigenati stabili del tipo Zr-O-Zr ³⁸. La reazione generale è descritta come:



L'intercalazione di queste specie oligomeriche tridimensionali altamente polimerizzate e a carica ridotta si traduce nell'ottenimento di distanze o spaziature basali $d_{(001)}$ della saponite che passano da circa 14.1 Å fino a 19.5–19.75 Å dopo calcinazione a 500 °C per i precursori sottoposti a reflusso^{37,38}. Inoltre, è possibile produrre argille pilastrizzate con zirconia solfatata, dalle elevate proprietà acide. Normalmente il processo di solfatazione consiste in un trattamento post-sintesi con H₂SO₄ concentrato, il quale risulta però dispendioso, pericoloso e poco sostenibile³⁹. Per far fronte a queste problematiche sono stati sviluppati metodi di solfatazione tramite l'aggiunta controllata di anioni solfato (SO₄²⁻) direttamente alla soluzione di intercalazione prima dello scambio ionico³⁸. Gli anioni solfato agiscono da leganti bidentati a ponte tra i policationi di zirconio, riducendo parzialmente la carica positiva globale e stabilizzando specie polimeriche voluminose³⁸. Dopo calcinazione, queste strutture si convertono in pilastri di zirconia solfatata caratterizzati da proprietà superacide di tipo Brønsted e Lewis stabili termicamente fino a temperature superiori a 900 °C, aprendo la strada a catalizzatori eterogenei acidi estremamente performanti³⁸. Le saponiti pilastrizzate con zirconio possiedono proprietà tessiturali e chimiche uniche che le rendono materiali interessanti per una possibile applicazione nell'ambito della decontaminazione da OP. ad oggi però questi materiali non sono mai stati testati con questo scopo, l'applicazione più simile documentata riguarda il loro utilizzo per la rimozione selettiva di fosfati in acqua⁴⁰.

1.9 Obiettivi di Tesi

Questo lavoro di Tesi Magistrale in Scienze Chimiche ha come obiettivo la sintesi e l'esplorazione delle proprietà di decontaminazione verso fitofarmaci organofosforici (OP) di diverse argille (saponiti) modificate con zirconio in due modi diversi: aggiungendo Zr nel gel di sintesi o con processi di pilastrizzazione. Lo Zr è stato aggiunto direttamente nel gel di sintesi in modo da cercare di incorporarlo nella struttura e ottenere siti stabili e attivi nei confronti degli OP, con un approccio simile alle già documentate Nb-saponiti, le quali hanno mostrato una buona attività nei confronti degli OP. Sono state preparate due argille con zirconio, contenenti l'1 e il 5 mol% del metallo. I materiali sono anche stati sottoposti a scambio con Na⁺ per valutarne l'effetto sulle proprietà. Le argille

pilastrizzate invece sono state preparate in tre modi diversi: 1) il primo materiale è stato ottenuto con un processo più tradizionale che comporta un periodo di reflusso della soluzione di policationi per farli sviluppare in modo da accrescere le loro dimensioni e il quantitativo di Zr presente poi nel materiale; 2) il secondo materiale è stato preparato senza sottoporre a reflusso la soluzione, intercalando quindi policationi tetramerici più piccoli; 3) infine, è stata preparata un'argilla pilastrizzata con zirconia solfatata, aggiungendo nella soluzione una certa quantità di Na_2SO_4 , in modo da intercalare policationi con gruppi SO_4^{2-} e ottenere un materiale con maggiore acidità. Tutti I materiali ottenuti sono stati prima caratterizzati dal punto di vista chimico-fisico tramite approccio multi-tecnica al fine di comprenderne a fondo le loro proprietà, e in seguito sono stati testati in prove di abbattimento di agenti OP quali paraoxon, malathion, diazinon e DMMP, sia in ambiente acquoso che aprotico (in etil acetato) in condizioni di reazione blande (temperatura e pressione ambientali). Nella figura 9 è riportato uno schema riassuntivo del lavoro svolto.

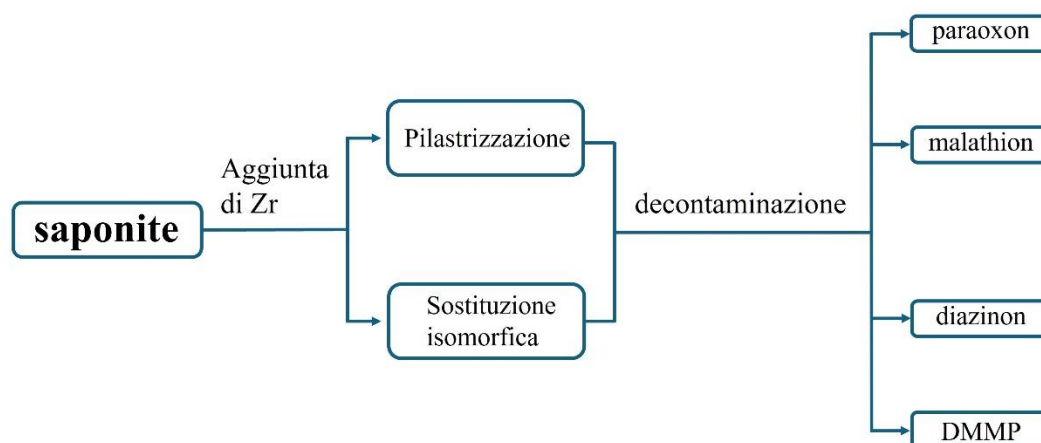


Figura 9: Schema riassuntivo del lavoro svolto.

1.10 Bibliografia capitolo 1

- (1) Vasseghian, Y.; Moradi, M.; Pirsaeheb, M.; Khataee, A.; Rahimi, S.; Badi, M. Y.; Mousavi Khaneghah, A. Pesticide Decontamination Using UV/Ferrous-Activated Persulfate with the Aid Neuro-Fuzzy Modeling: A Case Study of Malathion. *Food Res. Int.* **2020**, *137*, 109557. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109557>
- (2) Zheng, Q.; Fu, Y.; Xu, J. Advances in the Chemical Sensors for the Detection of DMMP — A Simulant for Nerve Agent Sarin. *Procedia Eng.* **2010**, *7*, 179–184. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2010.11.027>
- (3) Aggarwal, V.; Deng, X.; Tuli, A.; Goh, K. S. Diazinon-Chemistry and Environmental Fate: A California Perspective. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* **2013**, *223*, 107–140. https://doi.org/10.1007/978-1-4614-5577-6_5
- (4) Jensen, I. M.; Whatling, P. Chapter 71 - Malathion: A Review of Toxicology. In *Hayes' Handbook of Pesticide Toxicology (Third Edition)*; Krieger, R., Ed.; Academic Press: New York, 2010; pp 1527–1542. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374367-1.00071-9>
- (5) Bourguet, D.; Guillemaud, T. The Hidden and External Costs of Pesticide Use. In *Sustainable Agriculture Reviews: Volume 19*; Lichtfouse, E., Ed.; Springer International Publishing: Cham, 2016; pp 35–120. https://doi.org/10.1007/978-3-319-26777-7_2
- (6) Farizatto, K. L. G.; Bahr, B. A. Paraoxon: An Anticholinesterase That Triggers an Excitotoxic Cascade of Oxidative Stress, Adhesion Responses, and Synaptic Compromise. *Eur. Sci. J.* **2017**, *13*, 29–37. <https://doi.org/10.19044/esj.2017.c1p4>
- (7) Econdi, S.; Caselli, A.; Marchesi, S.; Carniato, F.; Bisio, C.; Guidotti, M. Catalysis and Decontamination: A Versatile Tool in the Safe and Sustainable Degradation of Chemical Warfare Agents. *Eur. Phys. J. Plus* **2024**, *139* (9), 782. <https://doi.org/10.1140/epjp/s13360-024-05582-5>
- (8) Zhao, W.; Lu, J.; Chen, H.; Wang, Z.; Gao, S.; Gao, Y.; Wang, J. Advance in Organophosphorus Pesticides Detection Technology Based on Acetylcholinesterase Inhibition. *Process Saf. Environ. Prot.* **2025**, *203*, 107846. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2025.107846>
- (9) Zhang, X.; Starner, K.; Goh, K. S.; Gill, S. Analysis of Diazinon Agricultural Use in Regions of Frequent Surface Water Detections in California, USA. *Bull.*

- Environ. Contam. Toxicol.* **2012**, 88 (3), 333–337. <https://doi.org/10.1007/s00128-011-0488-4>
- (10) Wang, X.; Sun, P.; Zhao, Z.; Liu, Y.; Zhou, S.; Yang, P.; Dong, Y. Effects of the ZrO₂ Crystalline Phase and Morphology on the Thermocatalytic Decomposition of Dimethyl Methylphosphonate. *Nanomaterials* **2024**, 14 (7), 611. <https://doi.org/10.3390/nano14070611>
- (11) Head, A. R.; Tsyshevsky, R.; Trotochaud, L.; Yu, Y.; Karslıoğlu, O.; Eichhorn, B.; Kuklja, M. M.; Bluhm, H. Dimethyl Methylphosphonate Adsorption and Decomposition on MoO₂ as Studied by Ambient Pressure X-Ray Photoelectron Spectroscopy and DFT Calculations. *J. Phys. Condens. Matter* **2018**, 30 (13), 134005. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aab192>
- (12) Pergal, M. V.; Kodranov, I. D.; Pergal, M. M.; Gašić, U.; Stanković, D. M.; Petković, B. B.; Manojlović, D. D. Degradation Products, Mineralization, and Toxicity Assessment of Pesticides Malathion and Fenitrothion. *Water. Air. Soil Pollut.* **2020**, 231 (8), 433. <https://doi.org/10.1007/s11270-020-04800-x>
- (13) Peng, L.; Zhao, Y.; Yang, T.; Tong, Z.; Tang, Z.; Orita, A.; Qiu, R. Zirconium-Based Catalysts in Organic Synthesis. *Top. Curr. Chem.* **2022**, 380 (5), 41. <https://doi.org/10.1007/s41061-022-00396-4>
- (14) Bai, Y.; Dou, Y.; Xie, L.-H.; Rutledge, W.; Li, J.-R.; Zhou, H.-C. Zr-Based Metal–Organic Frameworks: Design, Synthesis, Structure, and Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, 45 (8), 2327–2367. <https://doi.org/10.1039/c5cs00837a>
- (15) Nguyen, K. D.; Vo, N. T.; Le, K. T. M.; Ho, K. V.; Phan, N. T. S.; Ho, P. H.; Le, H. V. Defect-Engineered Metal–Organic Frameworks (MOF-808) towards the Improved Adsorptive Removal of Organic Dyes and Chromium (VI) Species from Water. *New J. Chem.* **2023**, 47 (13), 6433–6447. <https://doi.org/10.1039/D2NJ05693C>
- (16) Zhang, Y.; Kokcüler, I. Y.; Azambuja, F. de; Parac-Vogt, T. N. Dynamic Environment at the Zr₆ Oxo Cluster Surface Is Key for the Catalytic Formation of Amide Bonds. *Catal. Sci. Technol.* **2023**, 13 (1), 100–110. <https://doi.org/10.1039/D2CY01706G>
- (17) Katz, M. J.; Moon, S.-Y.; Mondloch, J. E.; Beyzavi, M. H.; Stephenson, C. J.; Hupp, J. T.; Farha, O. K. Exploiting Parameter Space in MOFs: A 20-Fold Enhancement of Phosphate-Ester Hydrolysis with UiO-66-NH₂. *Chem. Sci.* **2015**, 6 (4), 2286–2291. <https://doi.org/10.1039/C4SC03613A>

- (18) Pankajakshan, A.; Sinha, M.; Ojha, A. A.; Mandal, S. Water-Stable Nanoscale Zirconium-Based Metal–Organic Frameworks for the Effective Removal of Glyphosate from Aqueous Media. *ACS Omega* **2018**, *3* (7), 7832–7839.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.8b00921>
- (19) Gan, L.; Nord, M. T.; Lessard, J. M.; Tufts, N. Q.; Chidambaram, A.; Light, M. E.; Huang, H.; Solano, E.; Fraile, J.; Suárez-García, F.; Viñas, C.; Teixidor, F.; Stylianou, K. C.; Planas, J. G. Biomimetic Photodegradation of Glyphosate in Carborane-Functionalized Nanoconfined Spaces. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145* (25), 13730–13741. <https://doi.org/10.1021/jacs.3c02019>
- (20) Marchesi, S.; Econdi, S.; Paul, G.; Carniato, F.; Marchese, L.; Guidotti, M.; Bisio, C. Nb(V)-Containing Saponite: A Versatile Clay for the Catalytic Degradation of the Hazardous Organophosphorus Pesticide Paraoxon under Very Mild Conditions. *Heliyon* **2024**, *10* (21), e39898.
<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e39898>
- (21) Tang, J.; Li, P.; Islamoglu, T.; Li, S.; Zhang, X.; Son, F. A.; Chen, Z.; Mian, M. R.; Lee, S.-J.; Wu, J.; Farha, O. K. Micropore Environment Regulation of Zirconium MOFs for Instantaneous Hydrolysis of an Organophosphorus Chemical. *Cell Rep. Phys. Sci.* **2021**, *2* (10). <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2021.100612>
- (22) Moon, S.-Y.; Liu, Y.; Hupp, J. T.; Farha, O. K. Instantaneous Hydrolysis of Nerve-Agent Simulants with a Six-Connected Zirconium-Based Metal–Organic Framework. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54* (23), 6795–6799.
<https://doi.org/10.1002/anie.201502155>
- (23) Sullivan, K. P.; Neiwert, W. A.; Zeng, H.; Mehta, A. K.; Yin, Q.; Hillesheim, D. A.; Vivek, S.; Yin, P.; Collins-Wildman, D. L.; Weeks, E. R.; Liu, T.; Hill, C. L. Polyoxometalate-Based Gelating Networks for Entrapment and Catalytic Decontamination. *Chem. Commun.* **2017**, *53* (83), 11480–11483.
<https://doi.org/10.1039/c7cc05657e>
- (24) Ogunah, J. A.; Kowenje, C. O.; Osewe, E. T.; Lalah, J. O.; Jaoko, D. A.; Koigi, R. N. Effects of Zeolites X and Y on the Degradation of Malathion in Water.
- (25) Zhou, Y.; Wang, L.; Qian, F.; Kong, L.; Wu, Y.; Xie, X.; Song, Y. Degradation of Malathion to Low-Toxicity Products via Peroxymonosulfate Activated by Plastic/K₂FeO₄-Derived Porous Carbon. *Water Res.* **2025**, *283*, 123848.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2025.123848>

- (26) López-Maya, E.; Montoro, C.; Rodríguez-Albelo, L. M.; Aznar Cervantes, S. D.; Lozano-Pérez, A. A.; Cenís, J. L.; Barea, E.; Navarro, J. A. R. Textile/Metal–Organic-Framework Composites as Self-Detoxifying Filters for Chemical-Warfare Agents. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54* (23), 6790–6794.
<https://doi.org/10.1002/anie.201502094>
- (27) Sajjadi, S.; Khataee, A.; Bagheri, N.; Kobya, M.; Şenocak, A.; Demirbas, E.; Karaoğlu, A. G. Degradation of Diazinon Pesticide Using Catalyzed Persulfate with Fe₃O₄@MOF-2 Nanocomposite under Ultrasound Irradiation. *J. Ind. Eng. Chem.* **2019**, *77*, 280–290. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.04.049>
- (28) Zhou, C. H.; Zhou, Q.; Wu, Q. Q.; Petit, S.; Jiang, X. C.; Xia, S. T.; Li, C. S.; Yu, W. H. Modification, Hybridization and Applications of Saponite: An Overview. *Appl. Clay Sci.* **2019**, *168*, 136–154. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.11.002>
- (29) Carniato, F.; Gatti, G.; Bisio, C. An Overview of the Recent Synthesis and Functionalization Methods of Saponite Clay. *New J. Chem.* **2020**, *44* (24), 9969–9980. <https://doi.org/10.1039/d0nj00253d>
- (30) Bisio, C.; Gatti, G.; Boccaleri, E.; Marchese, L.; Superti, G. B.; Pastore, H. O.; Thommes, M. Understanding Physico–Chemical Properties of Saponite Synthetic Clays. *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *107* (1), 90–101.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.05.038>
- (31) Bisio, C.; Gatti, G.; Boccaleri, E.; Marchese, L.; Bertinetti, L.; Coluccia, S. On the Acidity of Saponite Materials: A Combined HRTEM, FTIR, and Solid-State NMR Study. *Langmuir* **2008**, *24* (6), 2808–2819. <https://doi.org/10.1021/la703308b>
- (32) Bisio, C.; Carniato, F.; Paul, G.; Gatti, G.; Boccaleri, E.; Marchese, L. One-Pot Synthesis and Physicochemical Properties of an Organo-Modified Saponite Clay. *Langmuir* **2011**, *27* (11), 7250–7257. <https://doi.org/10.1021/la200892d>
- (33) Marchesi, S.; Guidotti, M.; Marchese, L.; Evangelisti, C.; Carniato, F.; Bisio, C. Bifunctional Europium(III) and Niobium(V)-Containing Saponite Clays for the Simultaneous Optical Detection and Catalytic Oxidative Abatement of Blister Chemical Warfare Agents. *Chem. – Eur. J.* **2021**, *27* (14), 4723–4730.
<https://doi.org/10.1002/chem.202005454>
- (34) Gil, A.; Korili, S. A.; Trujillano, R.; Vicente, M. A. A Review on Characterization of Pillared Clays by Specific Techniques. *Appl. Clay Sci.* **2011**, *53* (2), 97–105.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.09.018>

- (35) Marchesi, S.; Carniato, F.; Bisio, C.; Tei, L.; Marchese, L.; Botta, M. Novel Paramagnetic Clays Obtained through Intercalation of Gd³⁺-Complexes. *Dalton Trans.* **2018**, 47 (24), 7896–7904. <https://doi.org/10.1039/c8dt00875b>
- (36) Chauhan, T.; Udayakumar, M.; Shehab, M. A.; Kristály, F.; Leskó, A. K.; Ek, M.; Wahlqvist, D.; Tóth, P.; Hernadi, K.; Németh, Z. Synthesis, Characterization, and Challenges Faced during the Preparation of Zirconium Pillared Clays. *Arab. J. Chem.* **2022**, 15. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2022.103706>
- (37) Kooli, F.; Jones, W. Systematic Comparison of a Saponite Clay Pillared with Al and Zr Metal Oxides. *Chem. Mater.* **1997**, 9 (12), 2913–2920. <https://doi.org/10.1021/cm970254s>
- (38) Chaabene, S. B.; Bergaoui, L.; Ghorbel, A. Zirconium and Sulfated Zirconium Pillared Clays: A Combined Intercalation Solution Study and Solid Characterization. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2004**, 251 (1), 109–115. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.09.011>
- (39) SONG, X.; SAYARI, A. Sulfated Zirconia-Based Strong Solid-Acid Catalysts: Recent Progress. *Catal. Rev.* **1996**, 38 (3), 329–412. <https://doi.org/10.1080/01614949608006462>
- (40) Huo, J.; Min, X.; Wang, Y. Zirconium-Modified Natural Clays for Phosphate Removal: Effect of Clay Minerals. *Environ. Res.* **2021**, 194, 110685. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110685>

2. Sintesi e caratterizzazione chimico-fisica di argille sintetiche contenenti Zr

1.0 introduzione capitolo 2

In questo capitolo di tesi viene descritta la preparazione di argille sintetiche del gruppo delle smectiti (saponiti) contenenti Zr attraverso due metodologie differenti: tramite i già noti processi di pillaring e utilizzando un approccio inedito che consiste nell'aggiunta del metallo direttamente nel gel. I materiali sintetizzati sono stati infine caratterizzati dal punto di vista chimico-fisico tramite un approccio multi-tecnica, utilizzando PXRD, DR UV-Vis, FT-IR, SEM, TEM, XRF, DLS, Fisisorbimento di N₂ a 77 K e ssNMR.

2.1 Procedure di sintesi delle argille

2.1.1 Saponite sintetica

Tutte le saponiti sono state preparate con rapporto $H_2O/Si = 20$ e composizione teorica del gel di sintesi $[SiO_2:MgO:Al_2O_3:Na_2O:H_2O] \quad 1:0.835:0.056:0.056:20$ $(Na)_{0.81}Mg_6(OH)_4(Si_{7.19}Al_{0.81})O_{20} \cdot nH_2O$. la procedura è stata adattata dalla classica metodologia di sintesi di questa argilla, ma come fonte di silicio è stato utilizzato il silicato di sodio commerciale^{1,2}. In un becher di PP da 400 mL sono stati aggiunti 25.24 g (0.20 mol) di soluzione commerciale di silicato di sodio (Na_2SiO_3), contenenti in equivalenza 6.68 g di silice (SiO_2), ~0.86 g di idrossido di sodio ($NaOH$) e 15.85 g di H_2O ultrapura (pari a ca. 1/3 del contenuto totale di acqua). Il silicato è stato posto in agitazione a temperatura ambiente (r.t.) con l'ausilio di una ancorretta magnetica, e sono stati addizionati 24.85 g (0.17 mol) di acetato di magnesio tetraidrato ($Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$) e 3.19 g (0.01 mol) di alluminio isopropossido ($Al[OCH(CH_3)_2]_3$). Alla miscela di reazione sono stati quindi addizionati 24.13 g (1.34 mol) di H_2O ultrapura (2/3 restanti), e il tutto è stato lasciato in agitazione a r.t. per 2 h. Passato questo tempo, il gel di sintesi è stato trasferito all'interno di un contenitore di PTFE (Teflon cup, 125 mL) di un'autoclave (Anton Paar 4748) e quindi posto in stufa a 240 °C per 72 ore al fine di essere sottoposto al trattamento idrotermale. A seguito della cristallizzazione per via idrotermale il pH delle acque madri si è ridotto a 4 ÷ 5 (da 8 ÷ 9 di partenza del gel). Il

materiale così ottenuto è stato filtrato in vuoto con filtro Büchner lavandolo con abbondante H₂O ultrapura fino a neutralità delle acque di lavaggio. A fine filtrazione, il solido, denominato SAP-20, è stato fatto asciugare in stufa a 80 °C per una notte, macinato e infine recuperato. Il solido si è presentato sotto forma di polvere bianca; massa di prodotto ottenuta: 11.94 g.

2.1.2 sintesi di saponite contenente Zr

La procedura di sintesi è stata adattata partendo da una metodologia presente in letteratura che prevede l'utilizzo di Nb³. In un becher di PP da 400 mL sono stati aggiunti 25.24 g (*0.20 mol*) di soluzione commerciale di Na₂SiO₃. Il silicato è stato posto in agitazione a r.t. con l'ausilio di una ancoretta magnetica, e sono stati addizionati 24.85 g (*0.17 mol*) di Mg(CH₃COO)₂·4H₂O e 3.19 g (*0.01 mol*) di Al[OCH(CH₃)₂]₃. Contemporaneamente, è stata preparata una sospensione di ossicloruro di zirconio ottaidrato (ZrOCl₂·8H₂O; 1% mol = 0.454 g, 0,001 mol) in tetraetile ortosilicato (TEOS; 6.028 mL, 0.02 mol) con 0.5 g (*0.02 mol*) di H₂O ultrapura. La sospensione è stata mantenuta in agitazione, con l'utilizzo di un'ancoretta magnetica, a r.t. per pochi secondi, e infine aggiunta al gel di sintesi. Alla miscela di reazione sono stati quindi addizionati 34.48 g (*1.91 mol*) di H₂O ultrapura (2/3 restanti), e il tutto è stato lasciato in agitazione a r.t. per 4 h. Passato questo tempo, il gel di sintesi è stato trasferito all'interno di un contenitore di PTFE (Teflon cup, 125 mL) di un'autoclave (Anton Paar 4748) e quindi posto in stufa al fine di essere sottoposto al trattamento idrotermale, portando il sistema ad una temperatura di 240 °C per 72 ore. A seguito della cristallizzazione per via idrotermale il pH delle acque madri si è ridotto a 4 ÷ 5. Il materiale così ottenuto è stato filtrato in vuoto con filtro Büchner lavandolo con abbondante H₂O ultrapura calda fino a neutralità delle acque di lavaggio. A fine filtrazione, il solido, denominato Zr-SAP 1%, è stato fatto asciugare in stufa a 80 °C per una notte, macinato e infine recuperato. Il solido si è presentato sotto forma di polvere bianca; massa di prodotto ottenuta: 15.16 g.

2.1.3 Saponite con 5 mol% di Zr

In un becher di PP da 200 mL sono stati aggiunti 11.82 g (*0.10 mol*) di soluzione commerciale di Na₂SiO₃. Il silicato è stato posto in agitazione a r.t. con l'ausilio di una ancoretta magnetica, e sono stati addizionati 12.42 g (*0.08 mol*) di Mg(CH₃COO)₂·4H₂O e 1.6 g (*0.005 mol*) di Al[OCH(CH₃)₂]₃. Contemporaneamente, è stata preparata una

sospensione di $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (5% mol = 1.13 g, 0.003) in TEOS (3.01 mL, 0.01 mol) con 2.5 g (0.10 mol) di H_2O ultrapura. La sospensione è stata mantenuta in agitazione, con l'utilizzo di un'ancoretta magnetica, a r.t. per pochi secondi, e infine aggiunta al gel di sintesi. Alla miscela di reazione sono stati quindi addizionati 15.5 g (0.86 mol) di H_2O ultrapura (2/3 restanti), il tutto è stato lasciato in agitazione a r.t. per 4 h. Passato questo tempo, il gel di sintesi è stato trasferito all'interno di un contenitore di PTFE (Teflon cup, 125 mL) di un'autoclave (Anton Paar 4748) e quindi posto in stufa al fine di essere sottoposto al trattamento idrotermale, portando il sistema ad una temperatura di 240 °C per 72 ore. A seguito della cristallizzazione per via idrotermale il pH delle acque madri si è ridotto a 4 ÷ 5. Il materiale così ottenuto è stato filtrato in vuoto con filtro Büchner lavandolo con abbondante H_2O ultrapura calda fino a neutralità delle acque di lavaggio. A fine filtrazione, il solido, denominato Zr-SAP 5%, è stato fatto asciugare in stufa a 80 °C per una notte, macinato e infine recuperato. Il solido si è presentato sotto forma di polvere bianca; massa di prodotto ottenuta: 6.54 g.

2.1.4 Scambio cationico con ioni Na^+

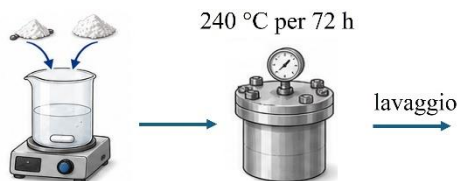
Tutte le argille sintetizzate sono state scambiate con Na^+ in accordo con la procedura seguente. In un becher di vetro da 150 mL sono stati solubilizzati ca. 30 g (0.51 mol) di NaCl in 100 mL di H_2O ultrapura, agitando con un'ancoretta magnetica, al fine di ottenere una soluzione satura del sale. In seguito, sono stati addizionati 5.5 g del materiale da scambiare (SAP-20, Zr-SAP 1% e Zr-SAP 5%) e il tutto è stato posto in agitazione a r.t. per 36 h. Il materiale così ottenuto è stato lavato dieci volte con H_2O ultrapura tramite centrifugazione a 8500 rpm per 5 minuti fino a scomparsa dei cloruri nelle acque di lavaggio. L'effettiva rimozione dei cloruri è stata verificata aggiungendo ad una piccola aliquota di acqua di lavaggio del nitrato di argento (AgNO_3), il quale causa la precipitazione di eventuali residui di cloruri (sotto-forma di cloruro d'argento, AgCl) permettendo di rilevarne la presenza. Il materiale così lavato è stato posto ad essiccare in stufa a 80 °C per una notte e infine recuperato. I solidi ottenuti si sono presentati sotto forma di polvere bianca e sono stati denominati aggiungendo il prefisso “Na-“ al nome della saponite di partenza: Na-SAP, Na-Zr-SAP 1% e Na-Zr-SAP 5%.

Nella figura 10 è riportato uno schema delle sintesi delle saponiti.

SAP-20

Gel di sintesi:

- Soluzione di Na_2SiO_3
- $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$
- H_2O



Zr-SAP 1-5%

Gel di sintesi

Soluzione di Zr

- TEOS
- H_2O
- $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

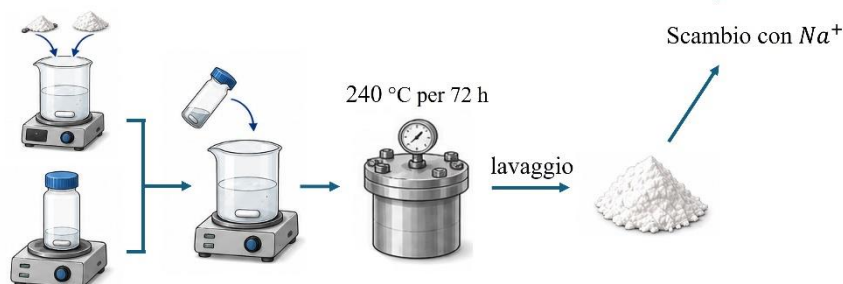


Figura 10: Schema delle sintesi delle saponiti preparate in questo lavoro.

2.1.5 Pilastrizzazione della saponite con Zr

La procedura di pilastrizzazione è stata adattata partendo da una metodologia riportata in letteratura⁴. In un pallone da 100 mL sono stati preparati 50 mL di una soluzione acquosa 0.12 M di $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($M_w = 322,25 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), mediante dissoluzione di 1.93 g (0.006 mol) del precursore in H_2O ultrapura. La soluzione è stata mantenuta sotto agitazione magnetica a 80 °C per 1 h. Parallelamente, è stata preparata una sospensione al 2% m/m di Na-SAP, disperdendo 1 g di argilla in 50 mL di acqua ultrapura. Al fine di favorire una dispersione omogenea, la sospensione è stata sottoposta a trattamento mediante sonicatore ad immersione (potenza 100 W, frequenza 20 kHz) per 15 min. Successivamente, la sospensione di Na-SAP è stata addizionata alla soluzione contenente il precursore di zirconio, mantenendo un rapporto di 6 mmol di Zr per grammo di argilla. Al sistema sono state quindi addizionate 15 gocce di sol. NaOH 1 M, allo scopo di tamponare l'elevata acidità della soluzione, dovuta alla formazione di acido cloridrico (HCl), mantenendo così l'integrità strutturale dell'argilla. La miscela di reazione è stata mantenuta sotto agitazione a 80 °C per ulteriori 60 min. Il solido ottenuto è stato separato e lavato ripetutamente tramite centrifugazione a 8500 rpm con H_2O distillata fino al raggiungimento della neutralità delle acque di lavaggio, e successivamente essiccato in stufa a 80 °C per una notte. Il materiale essiccato è stato infine sottoposto a calcinazione in aria a 500 °C per 4 h, con una rampa di riscaldamento di $1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. Il solido finale,

recuperato sotto forma di polvere bianca, è stato denominato SAP-PIL; massa ottenuta: 0.69 g.

2.1.6 Procedura di pilastrizzazione con tetrameri di Zr

In un pallone da 10 mL è stata preparata una sospensione al 2% m/m di Na-SAP, disperdendo 1 g di materiale in 50 mL di H₂O ultrapura. Al fine di favorire una dispersione omogenea, la sospensione è stata sottoposta a trattamento mediante sonicatore ad immersione (potenza 100 W, frequenza 20 kHz) per 15 min. Successivamente, la sospensione di saponite sodica è stata addizionata a 50 mL di una soluzione acquosa 0.12 M di ZrOCl₂·8H₂O ($M_w = 322,25 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), preparata appena prima dell'aggiunta mediante dissoluzione di 1.93 g (*0.006 mol*) del precursore in H₂O ultrapura, mantenendo un rapporto di 6 mmol di Zr per 1 grammo di argilla. La miscela di reazione è stata mantenuta sotto agitazione a r.t. per 60 min. Il solido ottenuto è stato separato e lavato tramite centrifugazione a 8500 rpm con H₂O distillata fino al raggiungimento della neutralità delle acque di lavaggio, e successivamente essiccato in stufa a 80 °C per una notte. Il materiale essiccato è stato infine sottoposto a calcinazione in aria a 500 °C per 4 h, con una rampa di riscaldamento di 1 K·min⁻¹. Il solido finale, recuperato sotto forma di polvere bianca, è stato denominato SAP-PIL-T; massa ottenuta: 0.94 g.

2.1.7 Procedura di pilastrizzazione con Zr e gruppi SO₄²⁻

La procedura è stata messa a punto adattando una metodologia presene in letteratura⁵. In un pallone da 100 mL sono stati preparati 50 mL di una soluzione acquosa 0.12 M di ZrOCl₂·8H₂O ($M_w = 322,25 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), mediante dissoluzione di 1.93 g (*0.006 mol*) del precursore in H₂O ultrapura. Alla soluzione viene poi aggiunto Na₂SO₄ in modo che il rapporto SO₄²⁻:Zr sia pari a 0.2 (1.2 mmol di SO₄ per 6 mmol di Zr). La soluzione è stata mantenuta sotto agitazione magnetica a 80 °C per 1 h. Parallelamente, è stata preparata una sospensione al 2% m/m di Na-SAP, disperdendo 1 g di argilla in 50 mL di H₂O ultrapura. Al fine di favorire una dispersione omogenea, la sospensione è stata sottoposta a trattamento mediante sonicatore a immersione (potenza 100 W, frequenza 20 kHz) per 15 min. Successivamente, la sospensione di saponite sodica è stata addizionata alla soluzione contenente il precursore di zirconio, mantenendo un rapporto di 6 mmol di Zr per grammo di argilla. La miscela di reazione è stata mantenuta sotto agitazione a 80 °C

per ulteriori 60 min. Il solido ottenuto è stato separato per filtrazione, lavato ripetutamente tramite centrifugazione a 8500 rpm con H₂O distillata fino al raggiungimento della neutralità delle acque di lavaggio, e successivamente essiccato in stufa a 80 °C per una notte. Il materiale essiccato è stato infine sottoposto a calcinazione in aria a 500 °C per 4 h, con una rampa di riscaldamento di 1 K·min⁻¹. Il solido finale, recuperato sotto forma di polvere bianca, è stato denominato SAP-PIL-S; massa ottenuta: 1.53 g.

Nella figura 11 è riportato uno schema delle procedure di pilastrizzazione utilizzate.

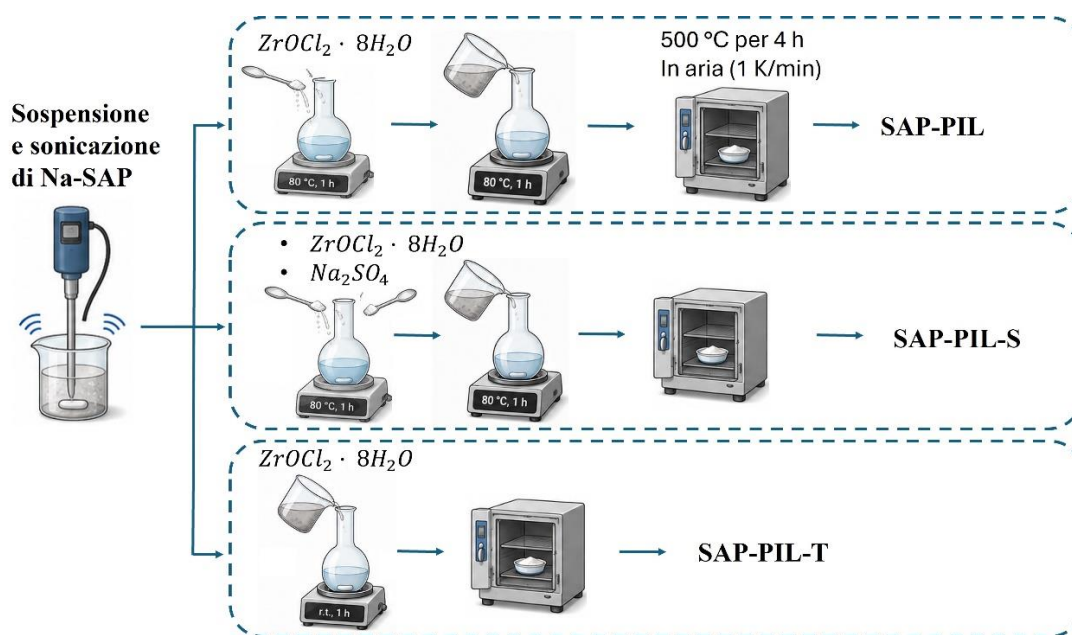


Figura 11: Schema delle procedure di pilastrizzazione utilizzate.

2.2 Caratterizzazione chimico-fisica dei materiali

2.2.1 Diffrazione di raggi X di polveri (PXRD)

Per valutare la natura cristallina dei materiali, la buona riuscita delle varie procedure di sintesi e dei trattamenti di pilastrizzazione, tutti i materiali sintetizzati sono stati analizzati mediante diffrazione di raggi x di polveri (PXRD). I diffrattogrammi relativi alla SAP-20, Na-SAP, Zr-SAP 1%, Na-Zr-SAP 1%, Zr-SAP 5%, Na-Zr-SAP 5% sono riportati nella Figura 12. L'analisi delle curve evidenzia come tutti i campioni presentino i caratteristici riflessi cristallini attesi in una saponite, indicati in Figura dai piani reticolari (001)-(110),(020)-(004)-(130),(201)-(311)-(060)⁶. Si evidenzia in particolare un ben

definito picco a 60° dovuto al riflesso (060) che indica la formazione di una struttura 2:1 T-O-T tri-ottaedrica⁷.

Questi dati confermano quindi sia l'efficacia della sintesi idrotermale della saponite a partire da silicato di sodio, usato come fonte di silicio (al posto della silice pirogenica, usata nella preparazione tradizionale¹), sodio e di parte dell'acqua di sintesi, sia lo sviluppo della tipica struttura smectitica della saponite anche con l'aggiunta di zirconio nel gel di sintesi, similmente a quanto osservato in letteratura con altri metalli come Nb, V e vari lantanidi (Eu, Gd, Tb)⁶.

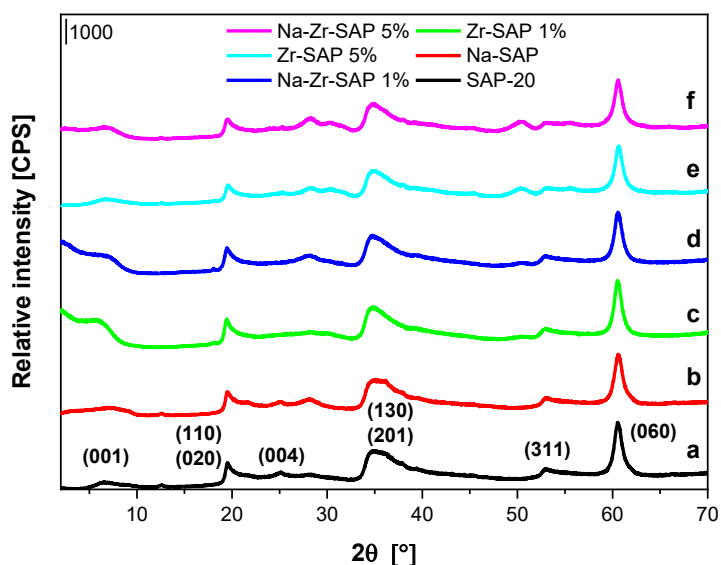


Figura 12: Pattern di diffrazione di raggi X di polveri di: a) SAP-20, b) Na-SAP, c) Zr-SAP 1%, d) Na-Zr-SAP 1%, e) Zr-SAP 5%, f) Na-Zr-SAP 5%, raccolti nell'intervallo $1.5-70^\circ$ 2θ .

Nella figura 13 sono riportati i pattern di diffrazione delle saponiti contenenti zirconio in struttura (Zr-SAP 1-5%) a confronto con quello del campione SAP-20 e con il pattern di riferimento della zirconia cristallina nella sua fase tetragonale (JCPDS No. 50-1089), con lo scopo di valutare in maniera più accurata l'eventuale presenza di fasi di ossido di zirconio extra-reticolari o di variazioni della tipica struttura della saponite in seguito all'aggiunta del suddetto metallo di transizione nel gel di sintesi. Dalla figura y emerge la presenza nelle saponiti con zirconio di due deboli segnali di diffrazione a 30.2° e 50.3° , assenti invece nella SAP-20, compatibili con i riflessi dei piani (111) e (220) della ZrO_2 tetragonale⁸. L'intensità di questi segnali cresce inoltre all'aumentare del carico di zirconio, suggerendo la presenza di aggregati di $t-ZrO_2$ esterni alla struttura dell'argilla, indicando che parte dello zirconio aggiunto durante la sintesi non è entrato direttamente nella struttura dell'argilla⁸.

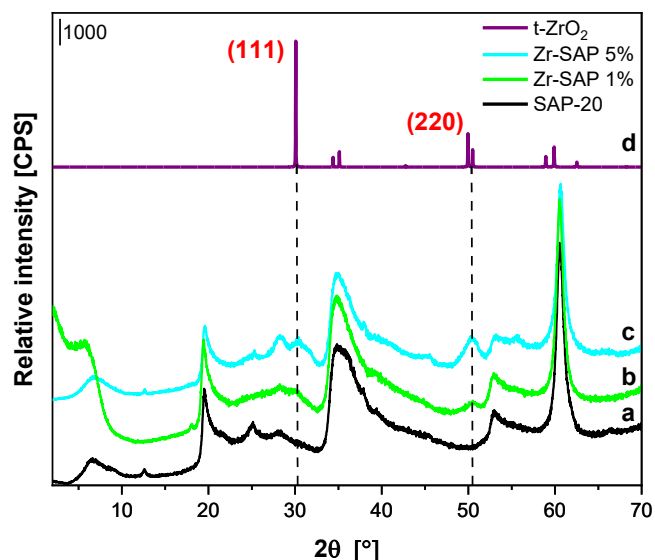


Figura 13: Pattern di diffrazione di raggi X di polveri di: a) SAP-20, b) Zr-SAP 1%, c) Zr-SAP 5%, d) t-ZrO₂.

Nella figura 14 sono riportati invece pattern di diffrazione completi e a bassi angoli delle argille pilastrizzate SAP-PIL, SAP-PIL-S e SAP-PIL-T. Nonostante la presenza dei riflessi caratteristici della saponite, i profili PXRD mostrano una risoluzione inferiore dei riflessi cristallografici e un innalzamento della linea di base, evidente nel campione con gruppi SO₄²⁻. Tale evidenza sperimentale suggerisce la possibile presenza di ossido di zirconio in fase amorfa o, in alternativa, una parziale perdita di cristallinità della struttura, imputabile al processo di pilastrizzazione⁴.

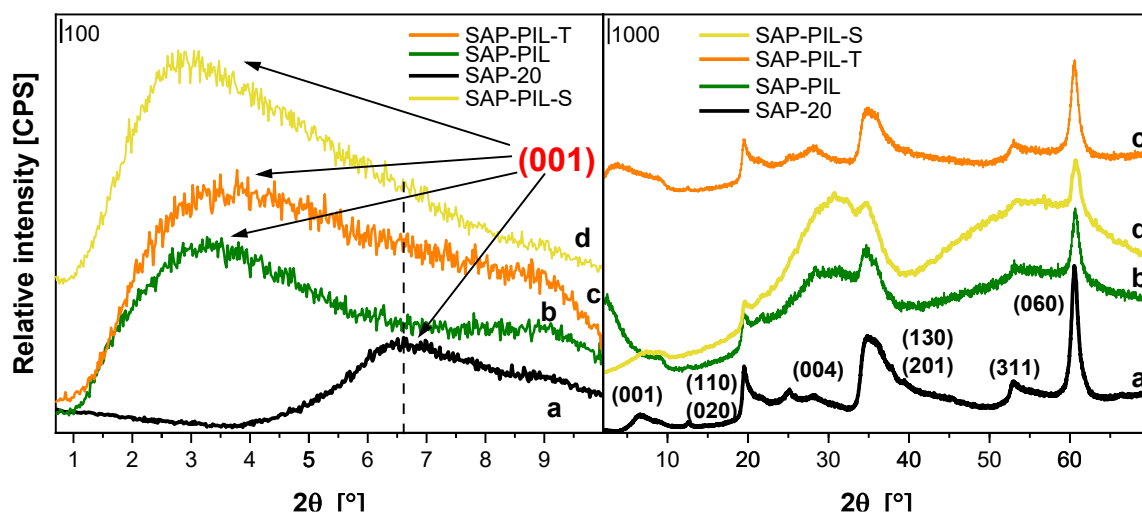


Figura 14: Pattern di diffrazione di raggi X di polveri di: a) SAP-PIL, b) SAP-PIL-T, c) SAP-PIL-S nell'intervallo 1.5-70° 2θ (destra) e 0.7-10 2θ (sinistra).

Nei profili di diffrazione a bassi angoli riportati in figura n è possibile osservare più nel dettaglio il riflesso basale (001). Lo spostamento a valori di 2θ inferiori rispetto alla SAP-20 di tale riflesso suggerisce che lo spazio interlamellare è aumentato e questo può indicare la pilastrizzazione⁹. Il piano (001) si riferisce alla distanza basale, pari alla somma dello spessore della lamella T-O-T (circa 9.4 Å) e dello spazio interlamellare¹⁰. È noto come i processi di pilastrizzazione portino all'espansione dello spazio interlamellare derivante dall'inserimento di pilastri dell'ossido di metallo scelto, in questo caso ZrO_2 , e tale variazione è accompagnata da uno spostamento verso bassi angoli del riflesso del piano (001)⁴. Tutte le argille pilastrizzate mostrano un netto spostamento del riflesso a valori di 2θ inferiori, passando dai $6.6^\circ 2\theta$ del solido di partenza, fino a circa $3-4^\circ 2\theta$ a seconda del materiale. In particolare, il campione SAP-PIL-S mostra lo spostamento più marcato, avendo il riflesso centrato a $2.8^\circ 2\theta$.

Nella Tabella 2 sono riassunte le posizioni angolari dei riflessi e le corrispondenti distanze basali ($d_{(001)}$), calcolate mediante la Legge di Bragg⁹. I risultati, in linea con le previsioni teoriche, evidenziano come il processo di pilastrizzazione ha determinato un consistente aumento della distanza interlamellare, da circa 13 Å fino a 31.51 Å per il campione SAP-PIL-S, questi valori sono in linea o superiori a quelli riportati in letteratura per questo tipo di materiali^{4,9,11}. Il campione "SAP-PIL-T" mostra il minor aumento della distanza basale, dovuto probabilmente alle minori dimensioni dei polimeri intercalati nella struttura durante il trattamento¹². Per i restanti materiali (saponiti con e senza zirconio in struttura), il valore di $d_{(001)}$ si attesta approssimativamente a 13 Å, senza sostanziali differenze fra i campioni; questo valore risulta essere coerente con quelli riportati in letteratura per questa classe di fillosilicati¹⁰. Si osserva anche un leggero spostamento ad angoli maggiori nelle saponiti sodiche, dovuto allo scambio con Na^+ che ha come effetto un lieve espansione delle lamelle, questo conferma ulteriormente la riuscita del trattamento².

Materiale	(001) [2θ]	$d_{(001)}$ [Å]
SAP-20	6.6°	13.38
Na-SAP	6.9°	12.80
Zr-SAP 1%	6.1°	14.47
Na-Zr-SAP 1%	6.7°	13.18
Zr-SAP 5%	6.8°	12.98
Na-Zr-SAP 1%	6.8°	12.98
SAP-PIL	3.3°	26.74
SAP-PIL-T	3.8°	23.22
SAP-PIL-S	2.8°	31.51

Tabella 2: Posizioni angolari del riflesso (001) e rispettivi d -spacing.

2.2.2 Microscopia elettronica a scansione (FE-SEM/EDX)

Per analizzare le proprietà morfologiche i materiali sono stati analizzati mediante microscopia elettronica a scansione ad emissione di campo (FE-SEM). Nella figura 15 sono riportate le immagini della SAP-20, delle saponiti con zirconio e dei rispettivi materiali scambiati con sodio. I materiali mostrano una buona omogeneità e la tipica morfologia lamellare attesa, in particolare la saponite-20 e il materiale con l'1% di Zr mostrano una struttura lamellare molto definita.

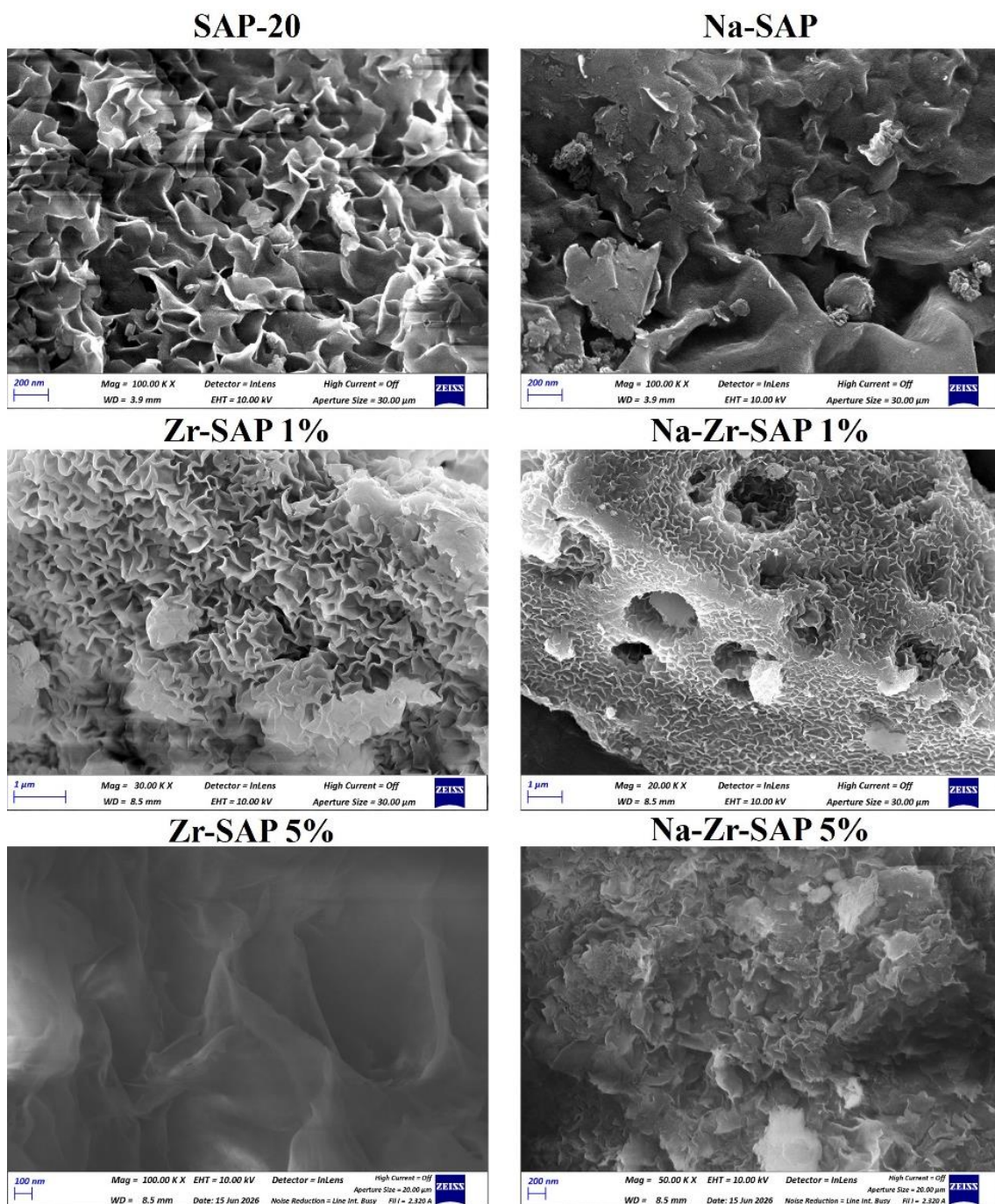


Figura 15: Micrografie FE-SEM di: SAP-20, Zr-SAP 1%, Na-Zr-SAP 1%, Zr-SAP 5%, Na-Zr-SAP 5%.

Nell figura 16 sono riportate le immagini ottenute dei materiali pilastrizzati. Quello che emerge è che, nonostante sia ancora apprezzabile la morfologia lamellare, il trattamento chimico fisico a cui sono stati sottoposti i materiali ha portato a fenomeni di aggregazione e ad una parziale perdita di ordine.

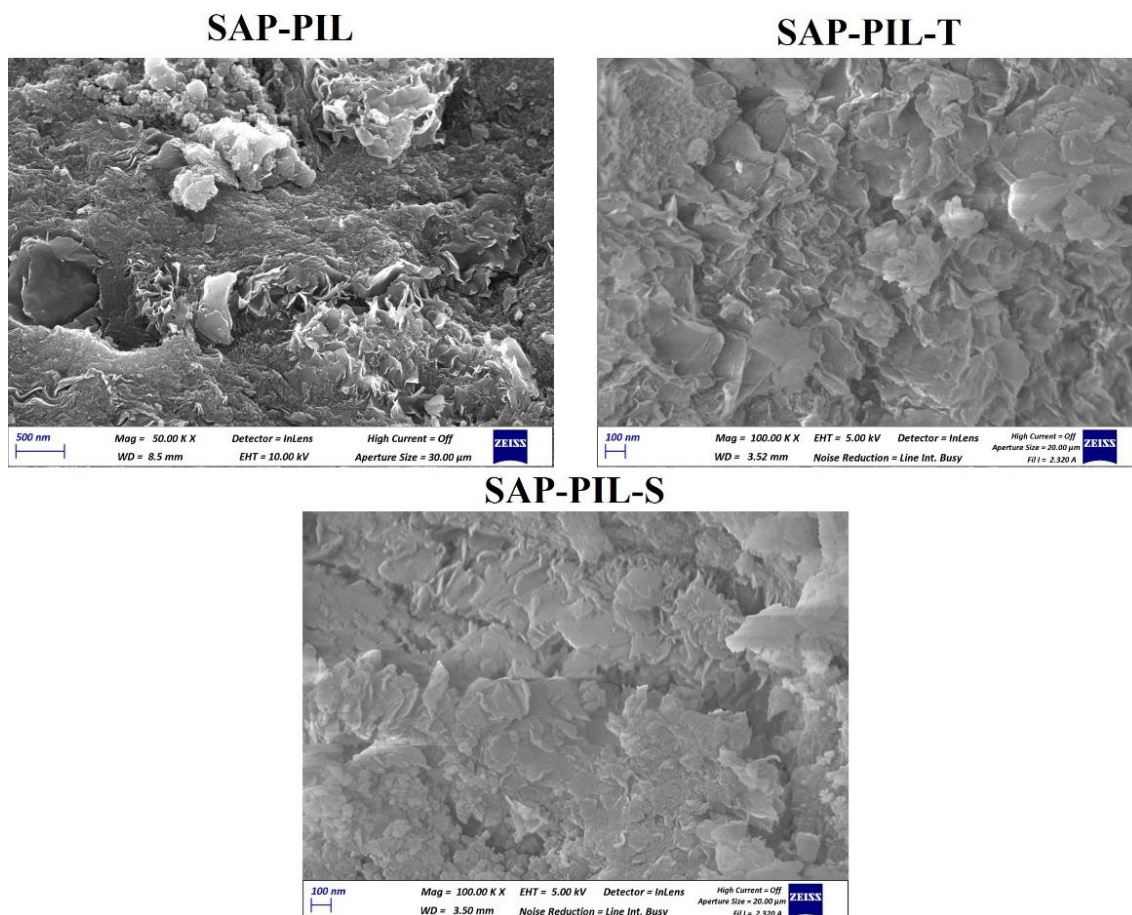


Figura 16: Micrografie FE-SEM dei materiali SAP-PIL, SAP-PIL-T e SAP-PIL-S.

Nella figura 17 sono riportate le mappature di spettroscopia a raggi X a dispersione di energia (EDX) dello zirconio ($Zr\ L\alpha_1$) e dello zolfo ($S\ K\alpha_1$), grazie alle quali è stato possibile valutare come questi elementi siano localizzati nei materiali. Dalle mappature emerge come in tutti i materiali lo Zr sia ben disperso e non segregato in grandi cluster isolati, questo indica che sia il processo di pilastrizzazione che l'aggiunta *one-pot* di Zr portino ad una funzionalizzazione omogenea dei materiali. Anche lo S risulta ben disperso, confermandone l'intercalazione omogenea grazie alla formazione di policationi di zirconio solfatati⁵.

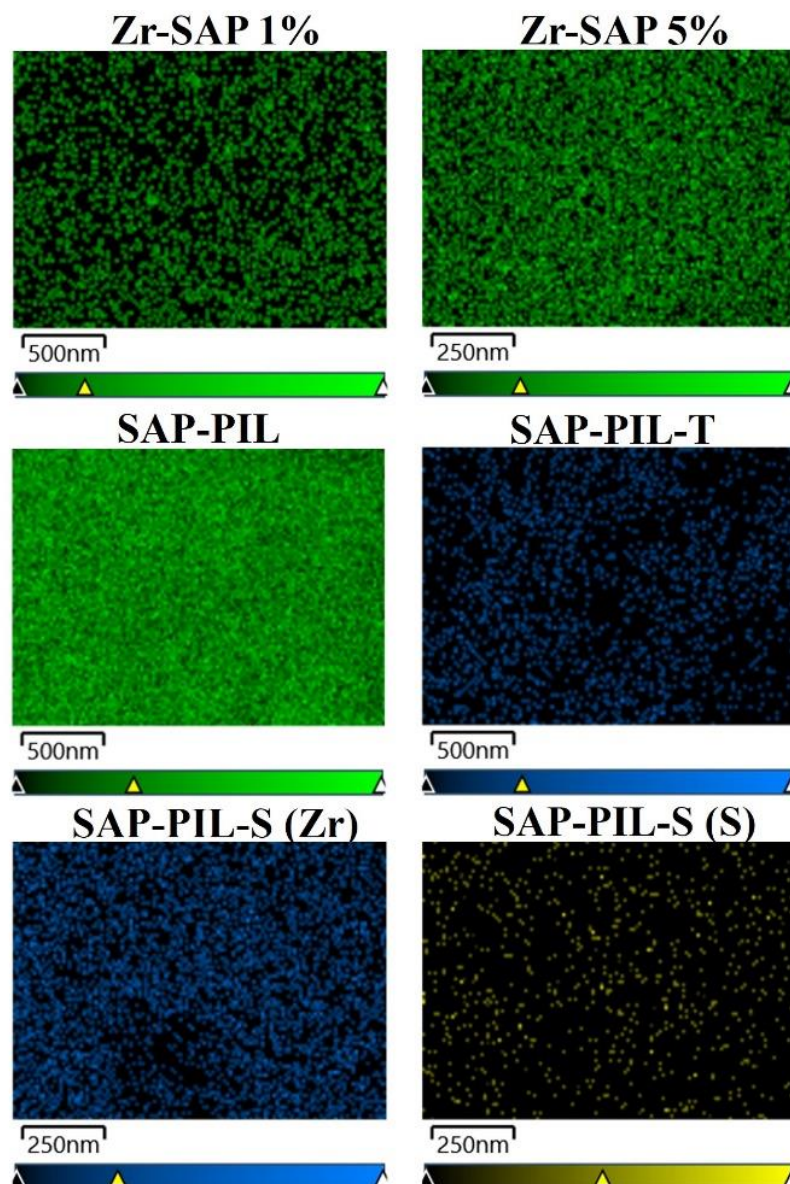


Figura 17: Mappe EDX delle saponiti con Zr e delle argille pilastrizzate.

2.2.3 Microscopia elettronica a trasmissione (HR-TEM)

I materiali SAP-20, Zr-SAP 1% e SAP-PIL sono stati analizzati mediante microscopia HR-TEM per analizzare ulteriormente la variazione dello spazio basale. Nella figura 18 sono riportate le immagini ottenute e i rispettivi valori delle distanze basali. Tutte le immagini mostrano la morfologia lamellare tipica di queste argille e, grazie agli alti livelli di ingrandimento, è possibile misurare direttamente la distanza fra le lamelle (spazio basale)¹. I valori di spazio basale sono riassunti nella tabella 3 e confrontati con quelli ottenuti mediante PXRD. I dati ottenuti risultano coerenti con quelli di diffrazione e

confermano ulteriormente l'espansione avvenuta nel materiale SAP-PIL dovuta ai processi di pilastrizzazione¹.

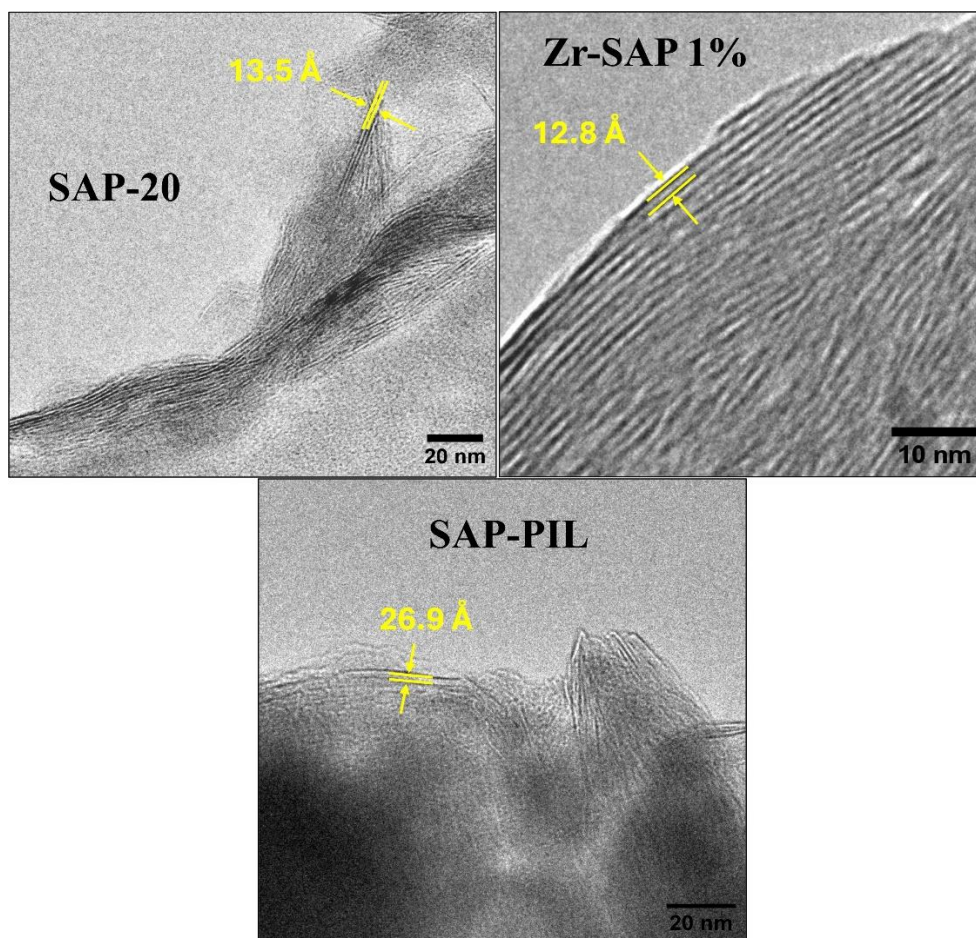


Figura 18: Immagini HR-TEM dei materiali SAP-20, Zr-SAP 1% e SAP-PIL e rispettivi valori di spazio basale osservati.

Materiale	Spazio basale PXRD (Å)	Spazio basale HR-TEM (Å)
SAP-20	13.38	13.5 ± 0.7
Zr-SAP 1%	14.47	12.8 ± 0.3
SAP-PIL	26.74	26.9 ± 0.3

Tabella 3: Valori di spazio basale dei materiali SAP-20, Zr-SAP 1% e SAP-PIL ottenuti mediante PXRD e HR-TEM.

2.2.4 Misura della Capacità di Scambio Cationica

I minerali argillosi cationici, in virtù della loro peculiare struttura lamellare (dove le lamelle sono globalmente cariche negativamente), possiedono la capacità di scambiare

specie cationiche all'interno dello spazio interlamellare, assieme a molecole d'acqua. Tale proprietà è quantificata mediante la Capacità di Scambio Cationico (CEC).

La determinazione sperimentale della CEC è stata condotta in conformità alla normativa ISO 23470:2018¹³. Il protocollo analitico ha previsto una fase preliminare di saturazione del materiale con ioni Na^+ (in soluzione satura di NaCl), seguita dalla reazione di scambio con il complesso $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, impiegando una soluzione di cloruro di esamminocobalto(III) 0.02 M. La concentrazione residua di Co^{3+} in soluzione dopo scambio è stata determinata mediante spettroscopia UV-Vis monitorando la banda a 475 nm corrispondente alla transizione $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{T}_{1g}$ del Co^{3+} ¹⁴. Nella figura 19 sono riportati gli spettri della soluzione madre 0.02 M e dei surnatanti recuperati dalle sospensioni dei materiali. Negli spettri si apprezza la variazione (diminuzione) di assorbanza rispetto alla soluzione di partenza, da cui è stato possibile quantificare per differenza la frazione di cationi Co^{3+} scambiati dalla fase solida argillosa. Nella Tabella 4 sono riportati i valori di CEC ottenuti per le tre saponiti sintetizzate, SAP-20 e Zr-SAP 1-5%. I valori ottenuti risultano simili fra loro e coerenti con i valori caratteristici riportati in letteratura per saponiti sintetiche¹⁵.

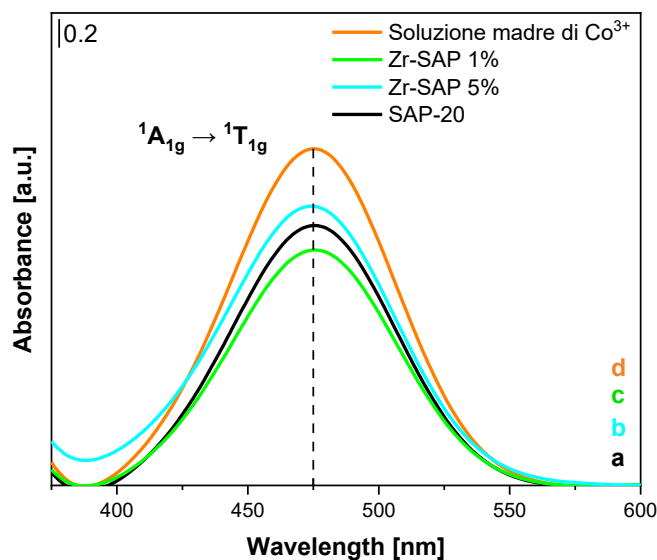


Figura 19: Spettri UV-Vis della soluzione madre del complesso $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 0.02 M (d) e dei surnatanti dopo scambio con i materiali: a) SAP-20, b) Zr-SAP 1%, c) Zr-SAP 5%.

Materiale	CEC (meq/100g)
SAP-20	74.4 ± 4.3

Zr-SAP 1%	77.8 ± 3.7
Zr-SAP 5%	67.6 ± 1.1

Tabella 4: Valori di CEC per SAP-20, Zr-SAP 1-5%.

2.2.5 Spettrofotometria di fluorescenza di raggi X (ED-XRF)

Al fine di determinare la composizione elementale e verificare l'effettiva incorporazione dello zirconio, i materiali preparati sono stati sottoposti ad analisi mediante spettrofotometria di fluorescenza a raggi X a dispersione di energia (ED-XRF). I valori in % massa ottenute dall'analisi sono riportate nella Tabella 5; la quantità di O non è stata misurata direttamente ma calcolata per differenza.

Materiale	O (%)	Si (%)	Mg (%)	Al (%)	Zr (%)	S (%)	Altro (%)
SAP-20	59.3	21.1 ± 0.007	15.6 ± 0.001	3.7 ± 0.004	-	-	0.3
Na-SAP	40.4	30.6 ± 0.026	24.0 ± 0.200	4.6 ± 0.025	-	-	0.4
Zr-SAP 1%	44.6	29.6 ± 0.026	21.2 ± 0.200	3.4 ± 0.022	0.9 ± 0.0007	-	0.2
Na-Zr-SAP 1%	48.5	28.3 ± 0.025	18.8 ± 0.194	3.2 ± 0.021	1.0 ± 0.0007	-	0.1
Zr-SAP 5%	39.8	29.6 ± 0.026	22.2 ± 0.208	3.9 ± 0.024	4.2 ± 0.0020	-	0.2
Na-Zr-SAP 5%	42.8	28.2 ± 0.026	20.3 ± 0.205	3.9 ± 0.024	4.5 ± 0.0021	-	0.2
SAP-PIL	44.3	24.8 ± 0.025	11.6 ± 0.213	2.3 ± 0.020	16.0 ± 0.007	-	1.0
SAP-PIL-T	47.2	25.9 ± 0.025	18.1 ± 0.200	3.8 ± 0.023	4.5 ± 0.0021	-	0.5
SAP-PIL-S	51.1	15.9 ± 0.021	5.6 ± 0.230	1.5 ± 0.018	24.2 ± 0.016	1.2 ± 0.002	0.4

Tabella 5: Profili compositi dei materiali ottenuti mediante XRF.

Il profilo compositivo di O, Si, Mg e Al delle diverse argille risulta omogeneo e coerente con la composizione teorica di una saponite standard (O 49%, Si 26 %, Mg 18%, 2.3%). Coerentemente con i protocolli di sintesi adottati, i campioni di saponite con Zr ne contengono quantità in linea con quelle aggiunte al gel di sintesi (1 e 5 %); inoltre è opportuno notare come lo scambio con Na^+ e i successivi lavaggi non abbiano comportato

variazioni significative sul contenuto di zirconio, questo dato rafforza l'ipotesi della sua incorporazione all'interno del materiale. Per quanto riguarda le argille pilastrizzate invece, il contenuto di zirconio è notevolmente maggiore e disomogeneo; tale variabilità è legata alle diverse procedure di pilastrizzazione impiegate, è noto infatti che i numerosi parametri in gioco determinano la quantità di zirconio che sarà presente nel materiale⁵. Il materiale "SAP-PIL-T" mostra un quantitativo di zirconio notevolmente inferiore agli altri materiali, e questa differenza è come detto originata dalla diversa procedura utilizzata; infatti, il trattamento è stato condotto a temperatura ambiente e senza far sviluppare completamente i policoni di zirconio, portando ad una minore intercalazione delle specie.

Gli altri due materiali invece mostrano un quantitativo decisamente più elevato di zirconio, che grazie ai diversi parametri del trattamento è stato intercalato nell'argilla in quantità maggiore. Combinando i dati XRF con quelli di diffrazione (tabella d_{001}) si osserva che all'aumentare del quantitativo di zirconio intercalato nella struttura aumenta anche lo spazio interlamellare, questo perché i pilastri che vengono a formarsi dopo la calcinazione risultano essere più voluminosi e causano una maggiore espansione⁵. Per quanto riguarda lo zolfo invece, come atteso è presente solamente nel materiale "SAP-PIL-S" e nelle quantità previste per il rapporto SO_4/Zr utilizzato⁵. Si segnala, infine, l'impossibilità di rilevare la frazione relativa al sodio all'interno dei materiali. Tale limitazione è da attribuirsi alla natura dell'elemento: essendo un atomo a basso numero atomico, e localizzato principalmente nello strato interlamellare nell'argilla, la sua resa di fluorescenza risulta inferiore alla soglia di sensibilità della strumentazione utilizzata impedendo una quantificazione accurata (vista la -probabile- relativa bassa concentrazione in cui è presente nei vari solidi).

2.2.6 Scattering dinamico di luce (DLS) e Potenziale ζ

La distribuzione del diametro idrodinamico delle particelle in acqua (pH= 5.5-6) è stata determinata mediante tecnica di *dynamic light scattering* (DLS). Nella figura 20 sono riportati i risultati ottenuti per i solidi, con i rispettivi indici di polidispersità (PDI).

Dall'analisi dei dati emerge che tutte argille esibiscono una distribuzione mono modale, caratterizzata da un picco centrato a circa 100 nm, con una leggera ‘scodatura’ che racchiude particelle di dimensioni maggiori e possibili aggregati.

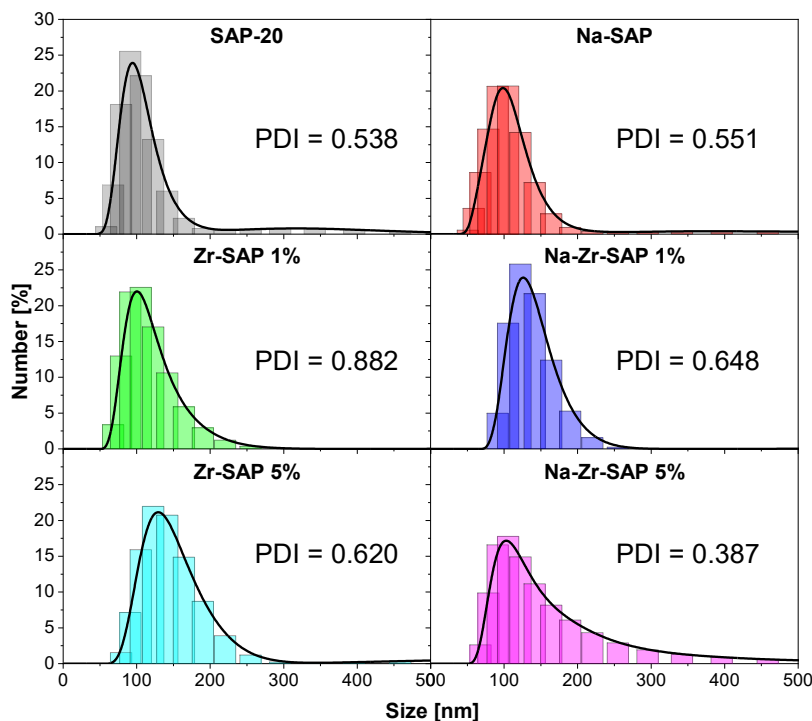


Figura 20: Distribuzione del diametro idrodinamico medio in sospensione acquosa delle particelle di SAP-20, Zr-SAP 1-5% e derivati sodici; il valore di PDI è riportato nel grafico per ciascun campione.

Nella figura 21 sono invece riportati i risultati ottenuti sulle argille pilastrizzate. Questi materiali mostrano una distribuzione delle dimensioni delle particelle centrata a valori fra i 200 ÷ 400 nm, testimoniando un incremento del diametro idrodinamico medio delle particelle in seguito al processo di pilastrizzazione, principalmente ascrivibile a processi di aggregazione particellare indotti dai trattamenti chimico-fisici¹⁶. Le sospensioni di tutti i materiali mostrano valori di PDI abbastanza elevati, questi valori sono rappresentativi di una forte eterogeneità nella dimensione delle particelle. In ultima analisi, i risultati confermano che, nonostante le variazioni indotte dai trattamenti, tutti i materiali sintetizzati mantengono dimensioni nanometriche.

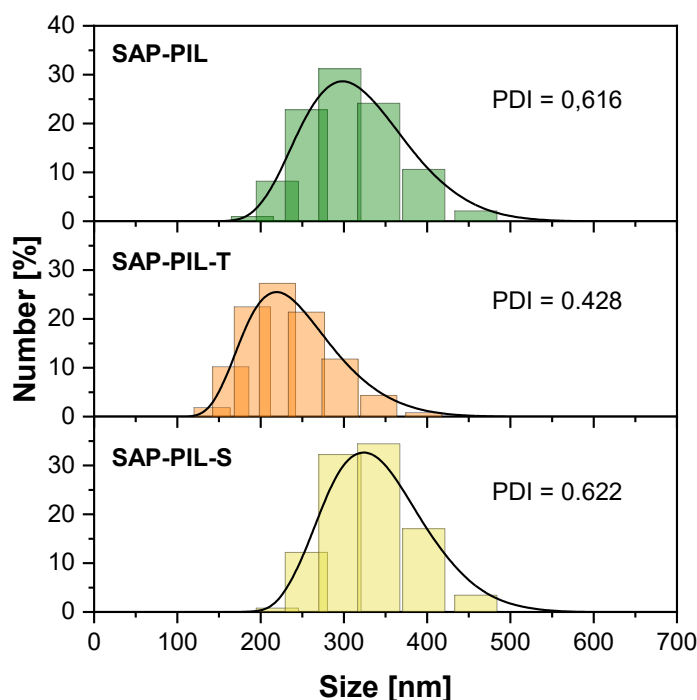


Figura 21: Distribuzione del diametro idrodinamico medio in sospensione acquosa delle particelle dei materiali SAP-PIL, SAP-PIL-T e SAP-PIL-S.

In seguito all'analisi DLS è stato determinato il potenziale superficiale (ζ) delle particelle disperse in acqua (pH 5.5-6), e i risultati ottenuti sono riportati nella Tabella 6. Tutti i campioni evidenziano valori di potenziale superficiale lievemente negativi nelle condizioni di neutralità investigate. Tale comportamento, tipico delle argille cationiche, è attribuibile ai fenomeni di sostituzione isomorfa del Si^{4+} con Al^{3+} nella struttura lamellare della saponite, che generano siti con carica negativa permanente¹⁷. Questa caratteristica contribuisce alla stabilità colloidale del sistema, favorendo la repulsione elettrostatica tra le particelle disperse. Le saponiti sintetizzate aggiungendo zirconio nel gel di sintesi presentano un valore di carica superficiale estremamente simile a quello della SAP-20. Mentre non vi sono sostanziali variazioni nella carica superficiale della SAP-20 in seguito allo scambio con sodio, per le saponiti con zirconio 1-5% si evidenziano valori di potenziale notevolmente più negativi in seguito allo scambio, indicando che il trattamento ha in qualche modo influenzato la carica superficiale. I materiali pilastrizzati mostrano invece una variazione del potenziale superficiale rispetto alla saponite di partenza (a valori medi leggermente più negativi), imputabile all'introduzione di zirconia, la quale determina un'alterazione della carica superficiale¹⁷. Nel materiale "SAP-PIL-T", che contiene meno zirconio, la variazione risulta essere

meno marcata; questo rende ragionevole supporre che esista una correlazione fra la quantità di zirconio presente nel materiale e il valore di carica superficiale di esso¹⁸.

Materiale	ζ (mV)
SAP-20	-14.2 ± 3.55
Na-SAP	-14.5 ± 3.94
Zr-SAP 1%	-13.1 ± 4.20
Na-Zr-SAP 1%	-33.3 ± 5.80
Zr-SAP 5%	-13.1 ± 3.59
Na-Zr-SAP 5%	-35.6 ± 5.02
SAP-PIL	-18.7 ± 3.78
SAP-PIL-T	-15.0 ± 3.64
SAP-PIL-S	-18.8 ± 3.55

Tabella 6: Valori di potenziale ζ dei materiali sintetizzati.

2.2.7 Spettroscopia UV-Vis in riflettanza diffusa (DR)

Al fine di indagare la natura chimica e lo stato di coordinazione dello zirconio all'interno dei solidi preparati nell'ambito della tesi, i materiali sono stati analizzati mediante spettroscopia UV-Vis in riflettanza diffusa (UV-Vis DR).

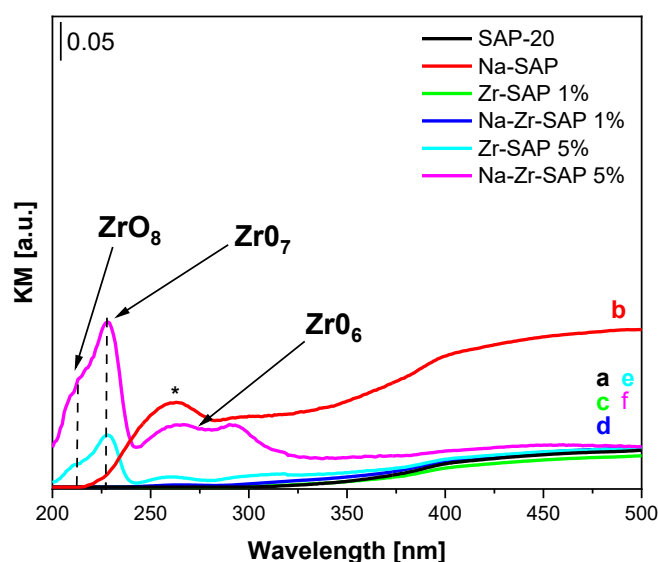


Figura 22: Spettri UV-Vis DR di: a) SAP-20, b) Na-SAP, c) Zr-SAP 1%, d) Na-Zr-SAP 1%, e) Zr-SAP 5%, f) Na-Zr-SAP 5%.

In figura 22 sono riportati gli spettri dei materiali SAP-20, Zr-SAP 1%, Na-SAP 1%, Zr-SAP 5% e Na-Zr SAP 5%. Nella regione del Vis tra 300 e 500 nm tutti i materiali mostrano un debole e costante assorbimento: tale fenomeno è tipico per questa classe di materiali ed è originato dalla presenza di difetti reticolari, impurità e sostituzioni isomorfiche che influenzano le proprietà ottiche¹⁹. Il materiale Na-SAP mostra in aggiunta un debole assorbimento a 260 nm attribuibile ad una qualche tipologia impurità non meglio definita -al momento-, probabilmente di natura metallica. Per quanto riguarda le saponiti con Zr in struttura, i campioni con un quantitativo pari all'1% in peso non mostrano assorbimenti diversi rispetto alla saponite-20; i campioni con il 5% in peso di Zr mostrano invece delle deboli bande nella regione fra 200 e 300 nm, ascrivibili alle transizioni di trasferimento di carica (CT) $O^{2-} \rightarrow Zr^{4+}$ dovute alla presenza di diverse fasi cristalline di zirconia²⁰. Analizzando più nel dettaglio questi segnali è possibile identificare gli assorbimenti specifici dovuti allo Zr con diversi numeri di coordinazione: la 'spalla' a circa 210 nm è dovuta alla presenza di Zr con numero di coordinazione CN = 8 (associato a strutture di ZrO_2 cubica/tetragonale), il segnale più intenso a circa 230 nm è dovuto allo Zr con CN = 7 (ZrO_2 monoclinica) e le deboli e ampie bande fra 250 e 300 nm sono dovute a Zr nella coordinazione ottaedrica²⁰. Le variazioni negli spettri di assorbimento UV della ZrO_2 al variare del numero di coordinazione dello Zr^{4+} ($8 \rightarrow 7 \rightarrow 6$) sono determinate dai cambiamenti nella simmetria locale e nell'ambiente elettrostatico²⁰. La riduzione della coordinazione e la conseguente distorsione della

struttura cristallina ‘rompono’ la degenerazione degli orbitali $4d$ di Zr^{4+} , provocando un'ulteriore separazione dei livelli energetici e riducendo così la repulsione elettrostatica con gli anioni O^{2-} . Di conseguenza, le transizioni di trasferimento di carica ligando-metallo ($O^{2-} \rightarrow Zr^{4+}$) richiedono minore energia, generando uno spostamento dell'assorbimento verso lunghezze d'onda maggiori (*red shift*) e la comparsa di componenti spettrali aggiuntive a minore energia nelle fasi a minore coordinazione²⁰. Questi segnali sono attribuibili alla presenza di varie fasi di ZrO_2 extra-reticolari alla struttura dell'argilla, e questo risultato è coerente con i dati di diffrazione (figura 13) e conferma che all'aumentare del carico di Zr aumenta anche la frazione di ossido extra-reticolare. Nella figura n sono invece riportati gli spettri delle argille pilastrizzate.

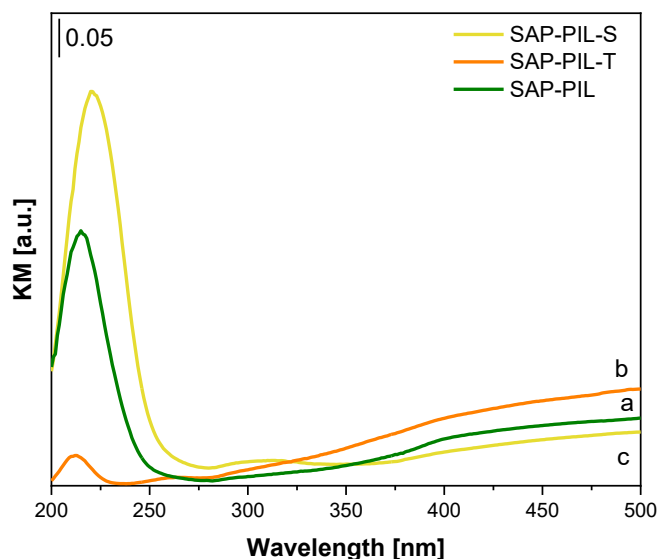


Figura 23: Spettri UV-Vis DR di: a) SAP-PIL, b) SAP-PIL-T, c) SAP-PIL-S.

Anche in questo caso è presente un innalzamento della linea di base nella regione del Vis, dovuto all'assorbimento causato da difetti e sostituzioni isomorfiche nelle argille. Gli spettri mostrano una singola banda di assorbimento, centrata a circa 210 nm, presente con diverse intensità in tutti i materiali: tale segnale è riconducibile alla transizione di trasferimento di carica (CT) $O^{2-} \rightarrow Zr^{4+}$, confermando ulteriormente la riuscita del processo di pilastrizzazione e la formazione di nanocluster di ZrO_2 all'interno della matrice della saponite²¹. La posizione della banda è quella tipica dello zirconio con numero CN = 8, e questo ci suggerisce che la fase in cui è presente ZrO_2 sia quella tetragonale, in quanto quella cubica è stabile solamente ad elevate temperature²². Le diverse intensità delle bande sono dovute verosimilmente alle diverse quantità di Zr

presenti, dai dati XRF (tabella) infatti si è visto come il materiale SAP-PIL-S fosse quello con la frazione di Zr maggiore, mentre SAP-PIL-T quello con la frazione minore.

2.2.8 Spettroscopia infrarossa FT-IR

I materiali preparati sono stati analizzati mediante spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FT-IR) per ottenere informazioni sui gruppi di superficie. Prima delle analisi è stato condotto un pretrattamento sui solidi (350 °C per 3 h) per rimuovere l'acqua fisisorbita e lamellare ed eventuali molecole/impurità organiche adsorbite. Nella figura 24 sono riportati gli spettri IR della saponite-20, delle saponiti con zirconio e dei rispettivi materiali scambiati con sodio.

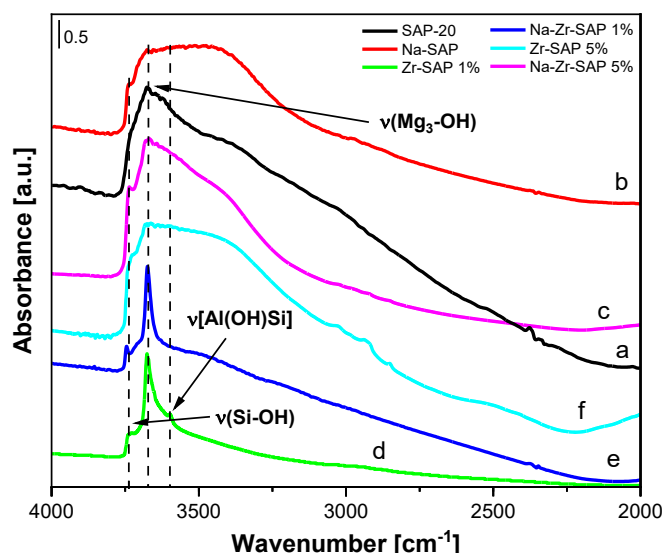


Figura 24: Spettri FT-IR di: a) SAP-20, b) Na-SAP, c) Zr-SAP 1%, d) Na-Zr-SAP 1%, e) Zr-SAP 5%, f) Na-Zr-SAP 5% nella regione 4000-2000 cm^{-1} , raccolti a temperatura del fascio IR (ca. 35 °C).

Tutti gli spettri mostrano un'ampia banda nella regione dei gruppi ossidrilici -OH dovuta, oltre che ai gruppi presenti sulla superficie dell'argilla, anche all'acqua fisisorbita residua. La saponite con l'1% di zirconio mostra uno spettro più definito rispetto a quella al 5%, probabilmente dovuto ad un minore quantitativo di acqua presente. È possibile osservare diverse bande in questa regione: la banda 3745 cm^{-1} attribuibile allo stretching dei gruppi Si-OH isolati, la banda a 3680 cm^{-1} attribuita allo stretching dei gruppi $\text{Mg}_3\text{-OH}$ dello strato ottaedrico²³. Mentre negli altri materiali il segnale risulta poco visibile, nel campione Zr-SAP 1% è ben distinguibile anche la banda a 3596 cm^{-1} dovuta allo

stretching dei gruppi $\text{Al}(\text{OH})\text{Si}$ originati dalla sostituzione isomorfa dell' Al^{3+} nello strato tetraedrico della struttura²³. Nella figura 25 sono riportati gli spettri delle argille pilastrizzate e lo spettro di un materiale commerciale a base di zirconio (ZrO_2/OH_4 Melcat 1501) come confronto.

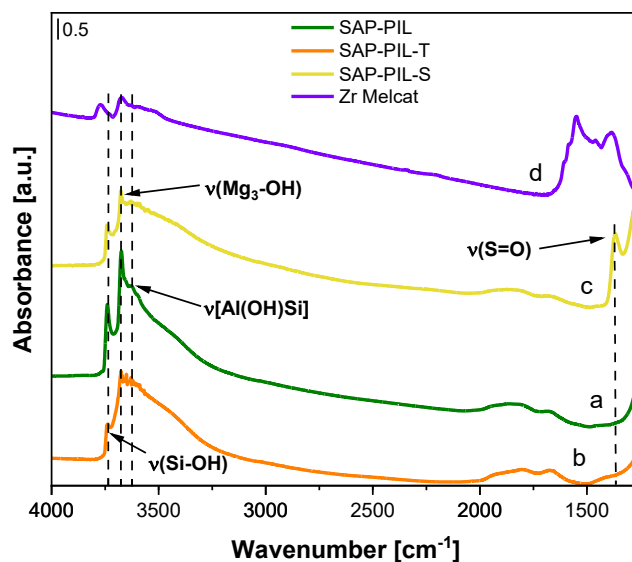


Figura 25: Spettri FT-IR di: a) SAP-PIL, b) SAP-PIL-T, c) SAP-PIL-S, d) Zr Melcat nella regione 4000-1200 cm^{-1} , raccolti a temperatura del fascio IR (ca. 35 °C).

Nella regione dei gruppi $-\text{OH}$ gli spettri mostrano tutti i tipici picchi discussi in precedenza; non si osservano però segnali dovuti alla presenza di gruppi Zr-OH . L'assenza di questi segnali potrebbe essere dovuta al fatto che queste vibrazioni cadono a numeri d'onda molto simili a quelli dei gruppi caratteristici della saponite, che però generano segnali più intensi²⁴. Nello spettro del materiale Zr Melcat si distinguono infatti le tipiche vibrazioni nella suddetta regione: a 3770 cm^{-1} si osserva la vibrazione associata ai gruppi Zr-OH e a 3670 cm^{-1} quella attribuiti ai gruppi $\text{Zr}_3\text{-OH}$ ²⁴. Nella regione a più bassi numeri d'onda non si osservano segnali particolari, ad eccezione del materiale "SAP-PIL-S", il quale presenta un picco ben definito a 1367 cm^{-1} . Questo segnale è attribuibile allo stretching del legame S=O , in particolare ai gruppi monosolfati della zirconia solfatata (*n.b.* per ottenere specie disolfate sarebbe necessario un trattamento chimico più spinto)²⁵.

Nella figura 26 è rappresentata schematicamente la struttura di questi gruppi. Questi risultati confermano la riuscita della solfatazione coerente con la procedura utilizzata.

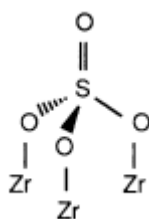


Figura 26: Rappresentazione schematica dei gruppi monosolfati sulla superficie di ZrO_2 ²⁵.

2.2.9 Analisi termogravimetrica (TGA)

Per valutare la stabilità termica i campioni sono stati sottoposti ad analisi termogravimetrica (TGA) in un intervallo di temperatura compreso tra 30 e 1100 °C in atmosfera di O_2 . Nelle figure [27-28] sono riportate le curve ottenute (TG) e le rispettive derivate (DTG) dei materiali: SAP-20, Zr-SAP 1%, Na-Zr-SAP 1%, Zr-SAP-5% e Na-Zr-SAP 5%, SAP-PIL, SAP-PIL-T e SAP-PIL-S. Tutti i materiali esibiscono l'andamento caratteristico della saponite, contraddistinto da un'iniziale e rapida perdita di peso nell'intervallo tra 30 e 200 °C, evidenziato anche da un marcato picco negativo nelle curve DTG, riconducibile all'allontanamento di molecole d'acqua adsorbite fisicamente (fisisorbite) e debolmente legate alla superficie esterna e alle regioni interlamellari²⁶. La perdita di peso prosegue con intensità minore fino a circa 400 °C, dove in questo intervallo avviene la rimozione dell'acqua coordinata più fortemente all'interno dello spazio interlamellare. Successivamente, tra 400 e 800 °C si osserva una perdita di peso più marcata dovuta al fenomeno di deidrossilazione -graduale- dei silanoli (Si-OH) a dare legami silossani (Si-O-Si)²⁶. Al di sopra degli 800 °C, infine, si osserva un'ulteriore leggera variazione di massa, che prosegue in maniera costante fino a 1100 °C, dovuta al collasso ed al riarrangiamento della struttura a dare ossidi degli elementi costituenti della saponite.

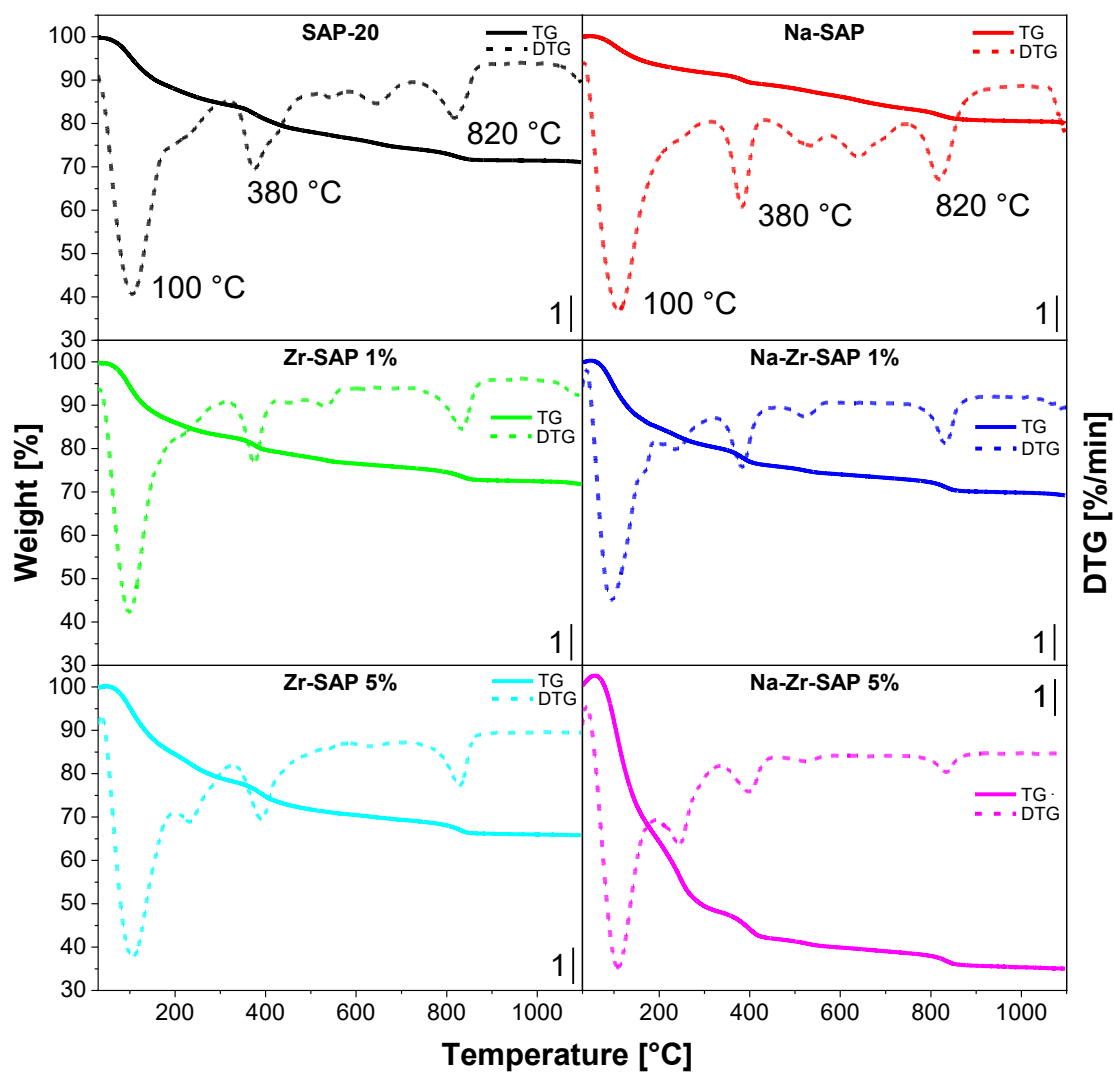


Figura 27: Termogrammi in atmosfera di O_2 della saponite-20, delle saponiti con Zr e delle rispettive derivate sodiche.

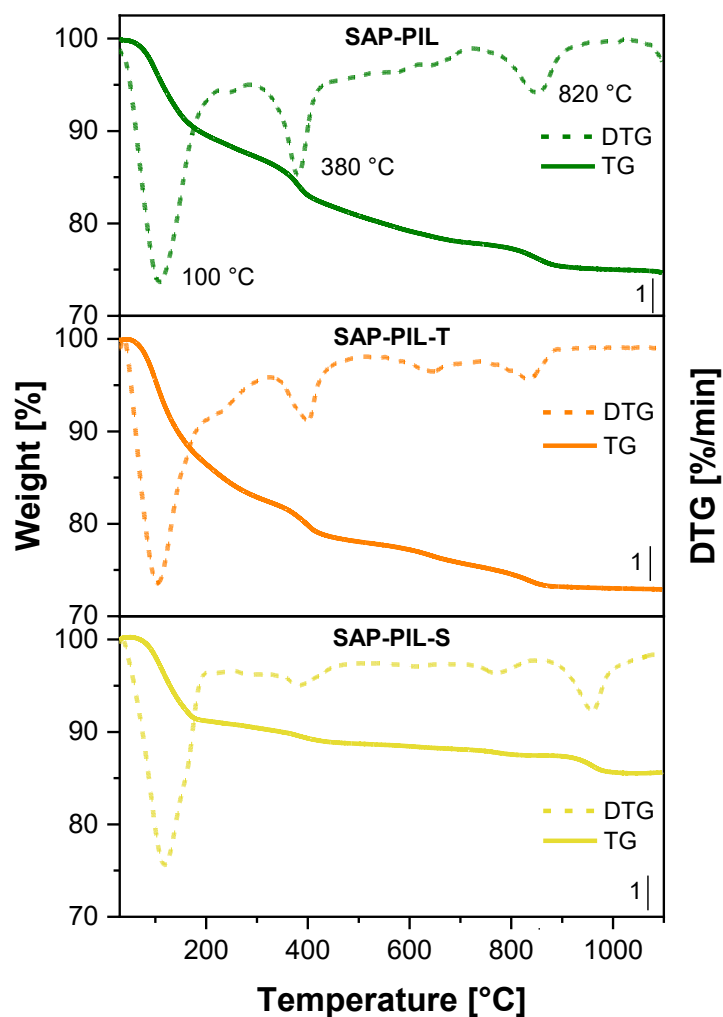


Figura 28: Termogrammi in atmosfera di O_2 delle saponiti pilastrizzate.

Infine, nella Tabella 7 sono riportate le perdite ponderali complessive e le perdite escludendo la rimozione dell'acqua adsorbita. I valori risultando coerenti con quelli attesi per questa classe di materiali, ne attestano l'elevata stabilità termica²⁶. Le discrepanze riscontrate tra i campioni sono verosimilmente ascrivibili a variazioni nel contenuto d'acqua iniziale.

Materiale	Perdita massa totale (%)	Perdita escludendo H_2O (%)
SAP-20	29	23
Na-SAP	20	17
Zr-SAP 1%	29	21
Na-Zr-SAP 1%	31	23
Zr-SAP 5%	34	27

Na-Zr-SAP 5%	65	51
SAP-PIL	26	21
SAP-PIL-T	28	22
SAP-PIL-S	15	12

Tabella 7: Perdite di peso escludendo l'acqua e complessive dei materiali: SAP-20, Zr-SAP 1%, Na-Zr-SAP 1%, Zr-SAP 5%, Na-Zr-SAP 5%, SAP-PIL, SAP-PIL-T e SAP-PIL-S.

2.2.10 Fisisorbimento di N₂ a 77 K

Nella figura 29 sono riportate le isoterme raccolte per i campioni SAP-20, Zr-SAP 1% e Zr-SAP 5%. Tutti i materiali mostrano isoterme di tipo IV secondo la classificazione IUPAC, tipiche di materiali con micro e meso porosità come le argille²⁷. I volumi di N₂ adsorbiti dai campioni risultano molto simili fra loro, suggerendo che essi possiedano valori simili di volume poroso e di area superficiale specifica (SSA).

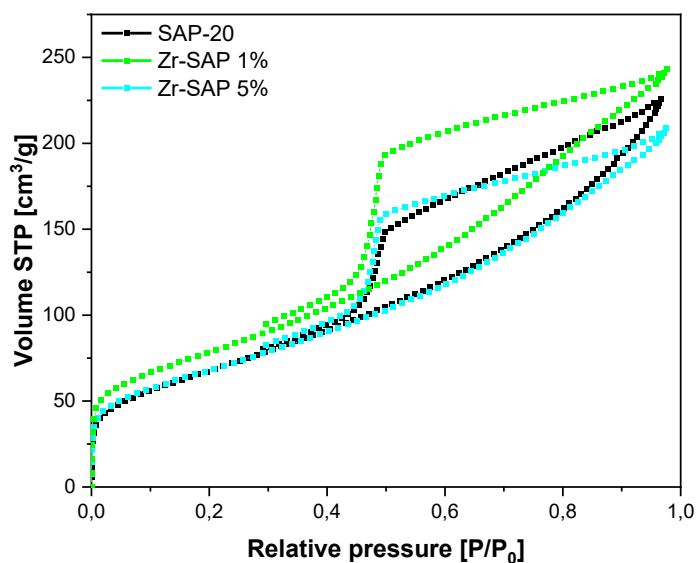


Figura 29: isoterme di N₂ a 77 K dei campioni SAP-20, Zr-SAP 1% e Zr-SAP 5%.

Nella figura 30 sono riportate le isoterme raccolte per i campioni SAP-PIL, SAP-PIL-T e SAP-PIL-S. anche in questo caso le isoterme risultano di tipo IV e i volumi adsorbiti sono comparabili, con la differenza che il campione SAP-PIL-S adsorbe una quantità di gas nettamente inferiore, soprattutto a bassi valori di P/P_0 , suggerendo la quasi assenza di micro-pori.

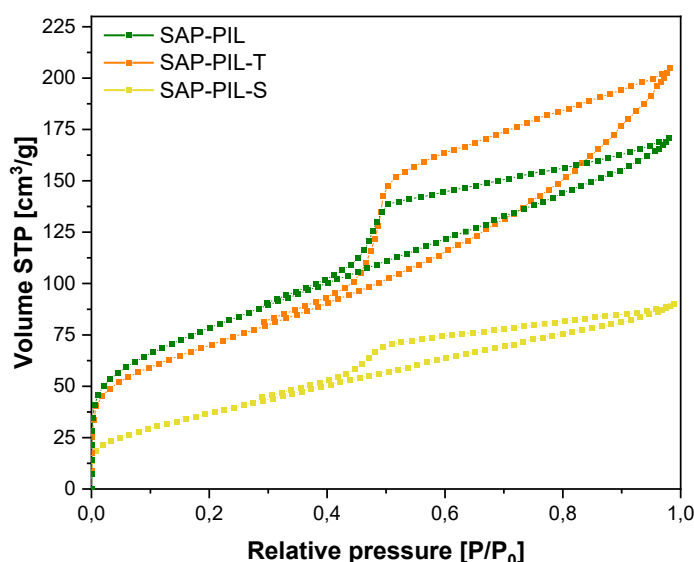


Figura 30: isoterme di N₂ a 77 K dei campioni SAP-PIL, SAP-PIL-T e SAP-PIL-S.

Nella tabella 8 sono riportate i valori di SSA (ottenuti con il metodo BET), il volume poroso totale, il volume dei micro-pori (0-20 Å), il volume dei meso-pori (20-500 Å) e il volume dei macro-pori (500+ Å). I volumi porosi sono stati calcolati applicando il metodo NLDFT (N₂/ modello di silice con pori cilindrici applicato al ramo di assorbimento dell'isoterma. Tutte le argille, ad eccezione di SAP-PIL-S, mostrano valori di SSA attorno ai 250 m²/g, questi valori risultano in linea con quelli attesi per queste argille²⁷. In particolare si osserva un aumento dell'area superficiale nei materiali SAP-PIL e SAP-PIL-T rispetto alla saponite di partenza, è noto infatti che i trattamenti di *pillaring* portino ad un aumento di SSA^{4,9}. Anche i valori di volume poroso risultano simili fra campioni e coerenti per questa classe di materiali, con una netta predominanza di mesoporosità, accompagnata da un piccola parte di micro-pori e da una trascurabile frazione macroporosa²⁷. L'argilla SAP-PIL-S, oltre ad avere area e volume poroso inferiore, mostra la quasi assenza di micro-pori in favore della predominanza di meso-pori.

Materiale	SSA (m²/g)	V totale (cm³/g)	V micro (cm³/g)	V meso (cm³/g)	V macro (cm³/g)
SAP 20	250	0.339	0.002	0.337	-
Zr SAP 1%	263	0.365	0.013	0.351	0.001
Zr SAP 5%	245	0.313	0.011	0.302	-
SAP PIL	279	0.254	0.017	0.234	0.003
SAP PIL-T	251	0.307	0.016	0.286	0.005
SAP PIL-S	140	0.133	0.002	0.129	0.002

Tabella 8: valori di SSA e volumi porosi dei materiali SAP-20, Zr-SAP 1% e Zr-SAP 5%, SAP-PIL, SAP-PIL-T e SAP-PIL-S.

Nella figura 31 sono riportate le distribuzioni delle dimensioni dei pori dei campioni SAP-20, Zr-SAP 1% e Zr-SAP 5%. I valori sono stati ottenuti utilizzando il metodo NLDFT. Le curve mostrano un andamento simile fra loro e caratterizzato dalla presenza di un picco ben definito dovuto a pori di 14 Å (soprattutto nelle saponiti con Zr) e da una più ampia banda fra 20 e 150 Å che racchiude le mesoporosità^{9,27}.

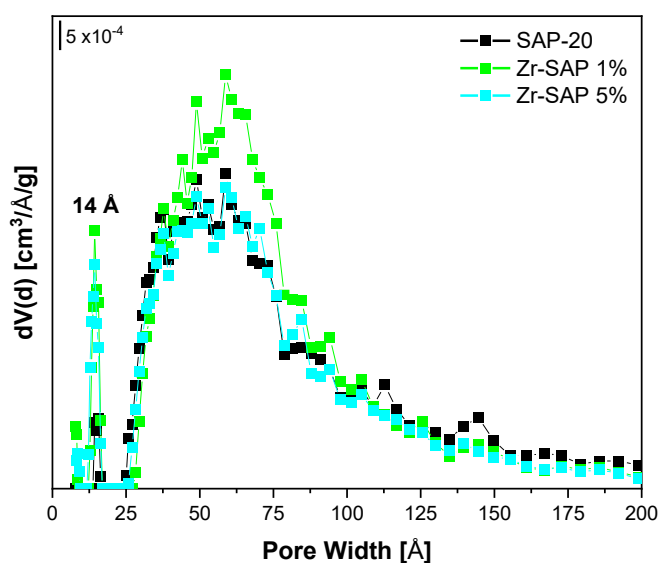


Figura 31: Distribuzioni delle dimensioni dei pori dei materiali SAP-20, Zr-SAP 1% e Zr-SAP 5%.

Nella figura 32 sono riportate le distribuzioni delle dimensioni pori dei campioni SAP-PIL, SAP-PIL-T, SAP-PIL-S e SAP-20 come confronto. I valori sono stati ottenuti utilizzando il metodo NLDFT. I materiali pilastrizzati mostrano una maggiore eterogeneità fra loro, dovuta ai differenti trattamenti ai cui sono stati sottoposti. Il materiale SAP-PIL mostra il medesimo andamento della saponite di partenza, con l'aggiunta di porosità a 9 Å. Anche il materiali SAP-PIL-T mostra un deboli picco che testimonia la comparsa di pori a circa 9 Å, questo aumento di microporosità è in linea con i valori riportati in letteratura per le argille pilastrizzate con Zr e testimonia ulteriormente la riuscita del trattamento^{4,9}. Nel materiale SAP-PIL-S invece, le microporosità sono pressoché assenti e la distribuzione è dominata da meso pori attorno ai 30 Å.

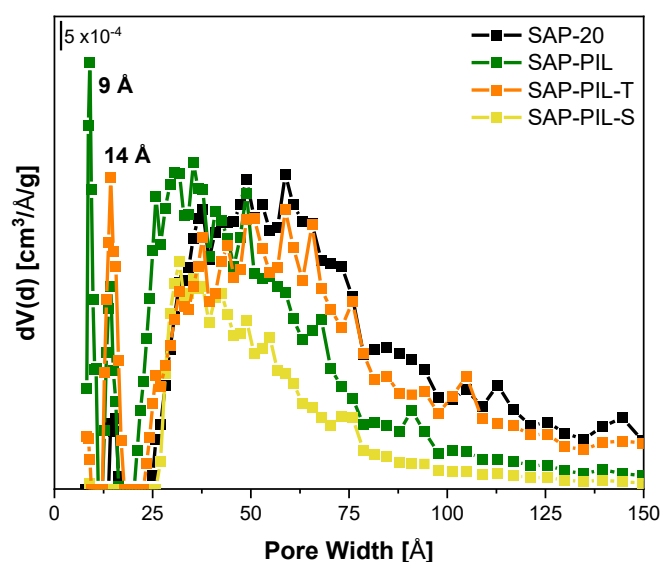


Figura 32: Distribuzioni delle dimensioni dei pori dei materiali SAP-20, SAP-PIL, SAP-PIL-T e SAP-PIL-S.

Le analisi tessiturali hanno fornito i risultati attesi per le saponiti e confermato l'aumento di area superficiale nei campioni SAP-PIL e SAP-PIL-T. Il campione SAP-PIL-S ha mostrato però valori di SSA e volume poroso nettamente inferiori, oltre alla quasi totale scomparsa dei micro-pori, suggerendo che l'intercalazione di policationi di Zr solfonati ha portato ad una struttura diversa rispetto agli altri campioni.

2.3 Spettroscopia NMR a stato solido (ssNMR)

Al fine di ottenere maggiori informazioni sulla struttura e sull'introno chimico degli elementi chimici presenti, i materiali sono stati analizzati mediante spettroscopia di risonanza magnetica nucleare allo stato solido (ssNMR) con rotazione all'angolo magico (MAS). In particolare, sono stati osservati i seguenti nuclei: ^1H , ^{23}Na , ^{29}Si e ^{27}Al .

2.3.1 Analisi ^1H ssNMR

Sono stati acquisiti gli spettri ^1H MAS NMR utilizzando la sequenza TRAPDOR in modo da discriminare i protoni dei gruppi -OH legati ad altri elementi della struttura e minimizzare il segnale dell' H_2O presente (figura 33).

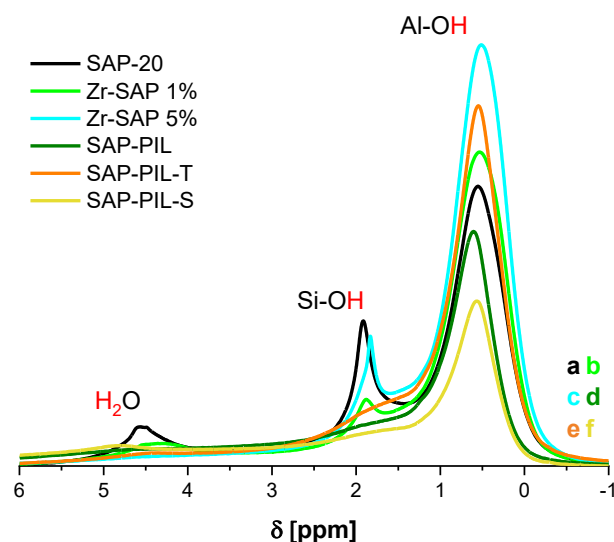


Figura 33: Spettri ^1H MAS NMR di a) SAP-20, b) Zr-SAP 1%, c) Zr-SAP 5%, d) SAP-PIL, e) SAP-PIL-T, f) SAP-PIL-S.

Tutti gli spettri mostrano i classici segnali attesi per questi materiali argillosi: un intenso segnale a circa 0.5 ppm attribuibile ai gruppi alluminoli (Al-OH), un segnale meno intenso a circa 2 ppm dovuto ai gruppi Si-OH e un debole segnale a 4.5 ppm dovuto alle molecole di acqua presenti²⁸. Nei materiali pilastrizzati il segnale degli Al-OH cala di intensità all'aumentare del contenuto di zirconio (vedi tabella XRF n), assieme a quello dei gruppi Si-OH, e da questo si deduce che il trattamento di *pillaring* a cui sono stati sottoposti questi materiali in fase di sintesi ha influito su questi gruppi. Nello spettro non si evidenziano segnali di gruppi -OH legati ad atomi di Zr, e questa assenza è probabilmente determinata dalla bassa risposta di questo nucleo. Lo zirconio possiede un solo isotopo NMR attivo (^{91}Zr) che, oltre alla bassa abbondanza naturale (11.23%), non possiede caratteristiche ottimali per l'analisi con questa tecnica: infatti, si tratta infatti di un nucleo quadrupolare ($I=5/2$, $Q = -1.76 \times 10^{-29} \text{ m}^2$) e con un basso rapporto giromagnetico ($\gamma = -2.4975 \times 10^7 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$), questi fattori rendono molto difficoltose sia le misure dirette di questo nucleo sia quelle indirette con sequenze come la TRAPDOR²⁹.

2.3.2 Analisi ^{23}Na ssNMR

Sono stati acquisiti gli spettri ^{23}Na MAS NMR per valutarne la presenza di ioni Na^+ in seguito ai trattamenti di sintesi e post-sintesi a cui sono stati sottoposti i materiali analizzati. Nella figura 34 sono riportati gli spettri delle saponiti contenenti Zr (1-5% mol) in struttura e dei rispettivi materiali scambiati con Na^+ . In tutti gli spettri è presente un

solo segnale ben definito, a circa -6.5 ppm, attribuibile alla presenza di sodio come catione scambiabile nello strato interlamellare³⁰. Le saponiti non scambiate con Na⁺ mostrano comunque un segnale, con minore intensità, poiché è già presente una piccola quantità di sodio dovuto all'utilizzo di Na₂SiO₃ durante la sintesi. Le argille sodiche mostrano invece un picco molto intenso che testimonia la riuscita dell'intercalazione.

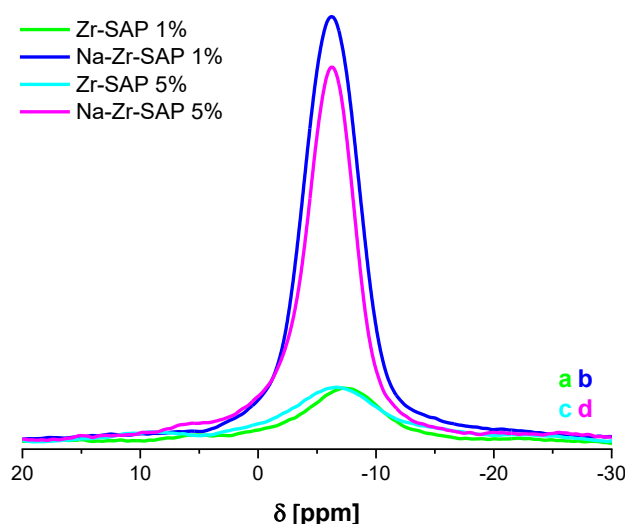


Figura 34: Spettri ²³Na MAS NMR di: a) Zr-SAP 1%, b) Na-Zr-SAP 1%, c) Zr-SAP 5%, d) Na-Zr-SAP 5%.

Nella figura 35 sono riportati gli spettri delle argille pilastrizzate e della saponite-20 prima e dopo lo scambio con Na⁺.

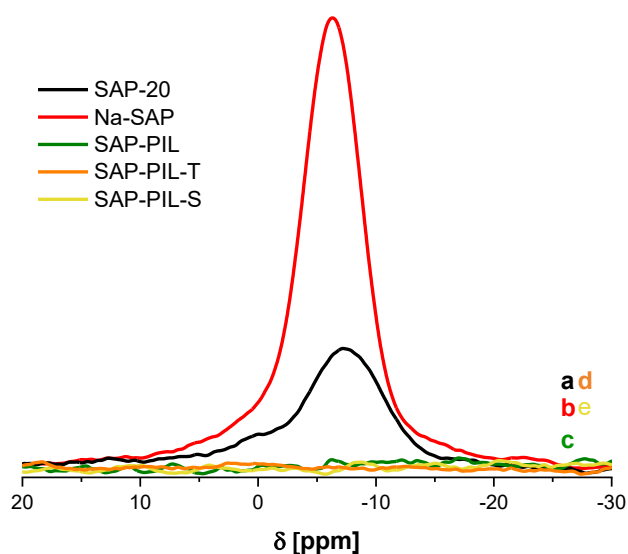


Figura 35: Spettri ^{23}Na MAS NMR di: a) SAP-20, b) Na-SAP, c) SAP-PIL, d) SAP-PIL-T, e) SAP-PIL-S.

Grazie a questi dati è possibile monitorare come varia il contenuto di sodio in seguito durante i vari trattamenti e ricavare importanti informazioni: il materiale SAP-20 mostra il segnale descritto precedentemente a circa -6.5 ppm. Questo picco aumenta di intensità in seguito allo scambio con Na^+ , mentre scompare nei materiali dopo processo di *pillaring*. La completa riduzione del segnale indica che durante il processo di pilastrizzazione della Na-SAP, i policationi di Zr sono stati intercalati con successo, scambiando così gli ioni Na^+ presenti nello strato interlamellare.

2.3.3 Analisi ^{29}Si ssNMR

Gli spettri ^{29}Si MAS NMR sono stati registrati per tutti i solidi sintetizzati per valutare l'intorno chimico dei nuclei di ^{29}Si presenti nella struttura della saponite, i dati raccolti sono riportati nella figura 36.

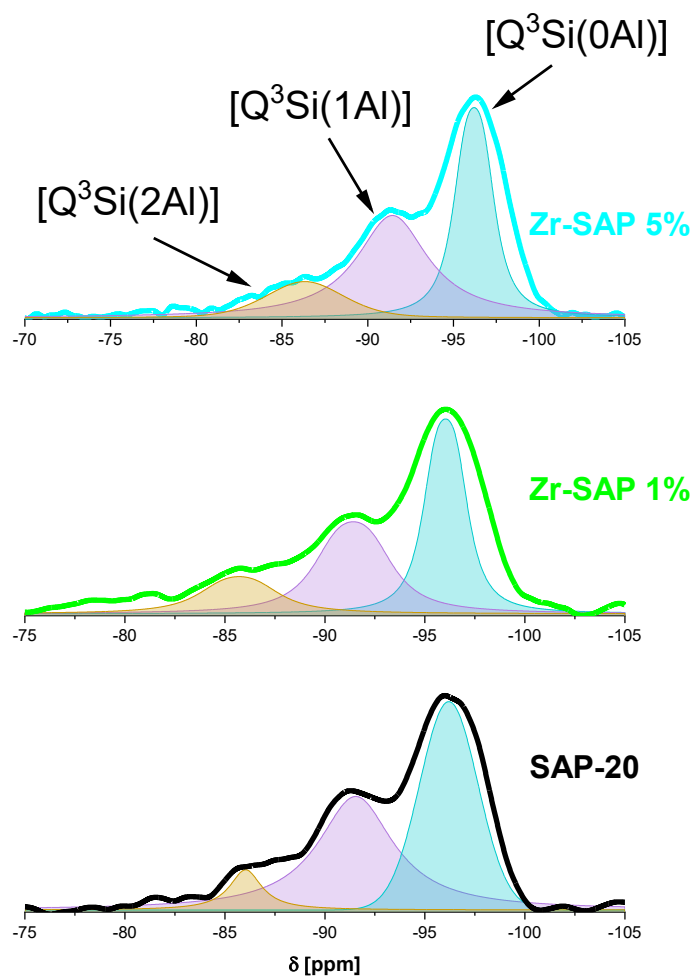


Figura 36: Spettri ^{29}Si MAS NMR dei materiali: SAP-20 (in basso), Zr-SAP 1% (al centro) e Zr-SAP 5% (in alto).

Tutti i solidi, indipendentemente dalla presenza o meno di Zr, mostrano l'andamento atteso per questa tipologia di smectiti³¹. Questo suggerisce che la presenza di zirconio non modifica sensibilmente la chimica dello strato tetraedrico delle lamelle dell'argilla. Gli spettri mostrano un segnale largo con un profilo asimmetrico dato dalla somma di diversi contributi/bande che cadono a *chemical shift* vicini tra loro³¹. Tramite deconvoluzione delle bande è possibile distinguere e mettere in evidenza i diversi segnali dovuti ai nuclei di ^{29}Si con diversi intorni chimici: il contributo più intenso a circa -96 ppm è dovuto ai nuclei di silicio nello strato tetraedrico della struttura che sono circondati solamente altri atomi di Si $[\text{Q}^3\text{Si}(0\text{Al})]$, i segnali meno intensi a -92 e -86 ppm sono originati dai siti $[\text{Q}^3\text{Si}(1\text{Al})]$ e $[\text{Q}^3\text{Si}(2\text{Al})]$ nei quali sono presenti uno o due atomi di alluminio nelle vicinanze³¹.

Nella figura 37 sono riportati gli spettri delle argille pilastrizzate. Anche in questo caso, per tutti i materiali analizzati si osservano gli stessi segnali discussi nel paragrafo precedente. Dall'analisi degli spettri si deduce che maggiore è il quantitativo di zirconio presente (vedi XRF tabella n) e maggiore è il contributo del segnale a -86 ppm dovuto ai siti $[Q^3Si(2Al)]$. L'allargamento e incremento del segnale potrebbe essere dovuto alla presenza dei pilastri di Zr che, 'poggiando' sullo strato tetraedrico, perturbano parzialmente l'intono chimico dei nuclei di ^{29}Si .

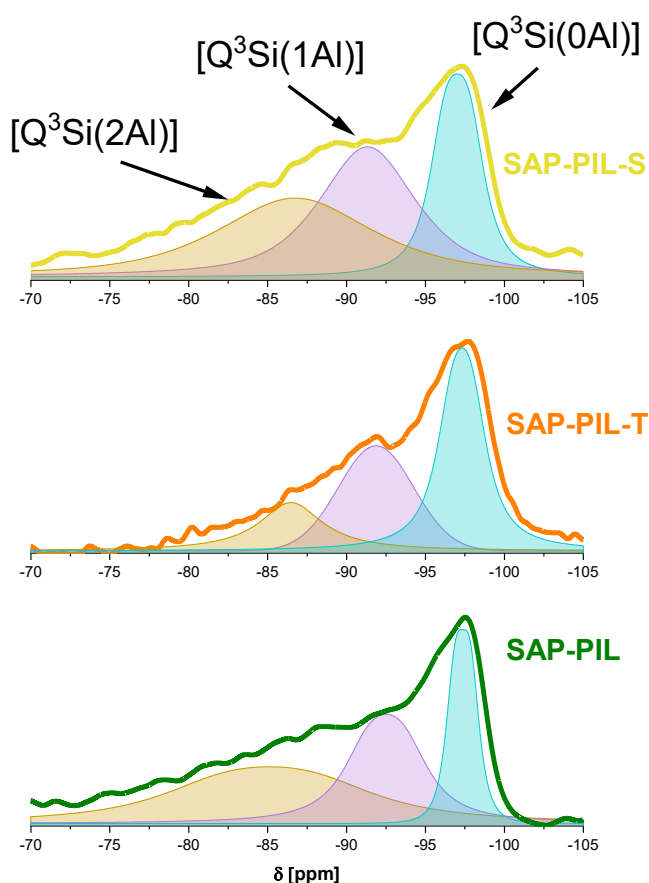


Figura 37: Spettri ^{29}Si MAS NMR dei materiali: SAP-PIL (in basso), SAP-PIL-T (al centro) e SAP-PIL-S (in alto).

2.3.4 Analisi ^{27}Al ssNMR

Nella figura 38 sono riportati gli spettri ^{27}Al HPDec NMR dei campioni sintetizzati. Tutti i campioni mostrano i due ben distinti picchi caratteristici di questi materiali: il segnale fra -10 e 15 ppm attribuito all'alluminio con coordinazione ottaedrica (Al^{oh}) e quello fra 45 e 75 ppm originato dall'alluminio nella forma tetraedrica (Al^{td}), presente grazie alla sua sostituzione isomorfa nello strato tetraedrico dell'argilla³².

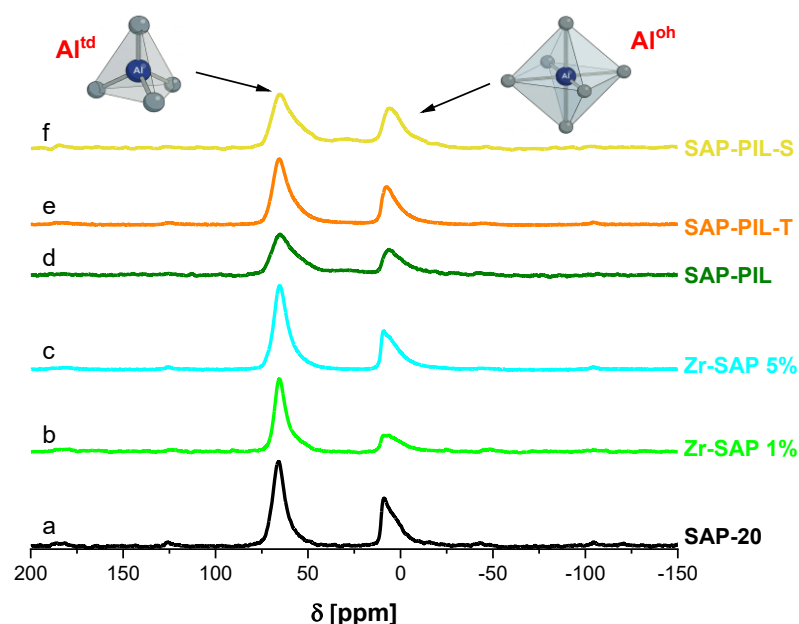


Figura 38: Spettri ^{27}Al MAS HPDec di: a) SAP-20, b) Zr-SAP 1%, c) Zr-SAP 5%, d) SAP-PIL, e) SAP-PIL-T, f) SAP-PIL-S.

Il primo fattore sui cui è bene soffermarsi è il rapporto fra le aree delle due bande dell'alluminio, grazie al quale è possibile capire la distribuzione delle due geometrie dell'alluminio e dedurre importanti informazioni strutturali. Nella tabella 9 sono riportati i rapporti fra le aree dei due picchi. Per quanto riguarda la SAP-20 e i materiali pilastrizzati, non vi sono differenze sostanziali fra i rapporti, con valori tra 1.5-1.7: questa evidenza è congrua con i risultati attesi e conferma che il trattamento post-sintesi di *pillaring* sulla Na-SAP non ha intaccato la struttura della saponite di partenza.

Per quanto riguarda le saponiti con zirconio in struttura, vi sono invece delle differenze, soprattutto nel materiale con un carico dell'1%, dove il rapporto è quasi raddoppiato (3.12). Questa variazione può fornire informazioni indirette sul destino dello zirconio aggiunto nel gel: l'aumento del rapporto $\text{Al}^{\text{td}}/\text{Al}^{\text{oh}}$ indica una diminuzione dell'alluminio nello strato ottaedrico. Tenendo conto che il quantitativo di Al utilizzato durante la sintesi è rimasto invariato rispetto al campione SAP-20, questa differenza potrebbe indicare la sua sostituzione ad opera dello zirconio e confermarne il parziale incorporamento nella -ottaedrica- struttura dell'argilla. Prendendo in esame la chimica dello zirconio emerge infatti che, essendo un catione ad elevata carica (Zr^{4+}) e di elevate dimensioni, questo elemento predilige numeri coordinazione alti e quindi nel caso venisse incorporato nella struttura dell'argilla lo farebbe presumibilmente nello strato ottaedrico³³. Il fatto che nel

materiale con il 5% di Zr il rapporto sia invece minore rispetto a quello con l'1% suggerisce che aumentando il carico non aumenta la sostituzione isomorfa di Zr, ma anzi questa viene in qualche modo sfavorita e parte dello zirconio viene segregato in fasi cristalline esterne, come già evidenziato dai dati di diffrazione (figura 13).

Materiale	Al^{td}/Al^{oh}
SAP-20	1.59
Zr-SAP 1%	3.12
Zr-SAP 5%	1.97
SAP-PIL	1.58
SAP-PIL-T	1.62
SAP-PIL-S	1.55

Tabella 9: Rapporti fra le aree dei picchi dell'alluminio tetraedri e ottaedrico della saponite-20, delle saponiti con Zr, delle rispettive derivate sodiche e delle argille pilastrizzate.

Un altro importante dettaglio che emerge dagli spettri è la diversa forma dei picchi, in quanto alcuni risultano più allargati; analizzando nel dettaglio le due bande è quindi possibile estrapolare informazioni più dettagliate sull'intorno chimico dei nuclei di ²⁷Al. Nella figura 39 è riportato un ingrandimento della banda ottaedrica della saponite-20 e delle argille con zirconio. Osservando nel dettaglio il segnale si evince che esso contiene due contributi che delineano diversi intorni chimici dell'alluminio ottaedrico: il segnale a circa 9 ppm si riferisce ai siti di Al con intorno chimico ordinato (Al^{oh(a)}) mentre quello a 6.5 ppm è originato dai siti con intorno chimico disordinato (Al^{oh(b)})³². Mentre nel materiale SAP-20 il contributo principale è quello dato dai siti ordinati, con l'aggiunta di Zr nel gel di sintesi la situazione cambia: le saponiti con Zr, in particolare quella con carico pari a 1%, mostrano una minore intensità del picco a 9 ppm. Questa variazione è sinonimo di una perdita di ordine nell'intorno chimico di Al, probabilmente causata dall'introduzione di Zr nel *layer* ottaedrico. Questi dati rafforzano ulteriormente l'ipotesi della sostituzione isomorfa dello zirconio nello strato ottaedrico.

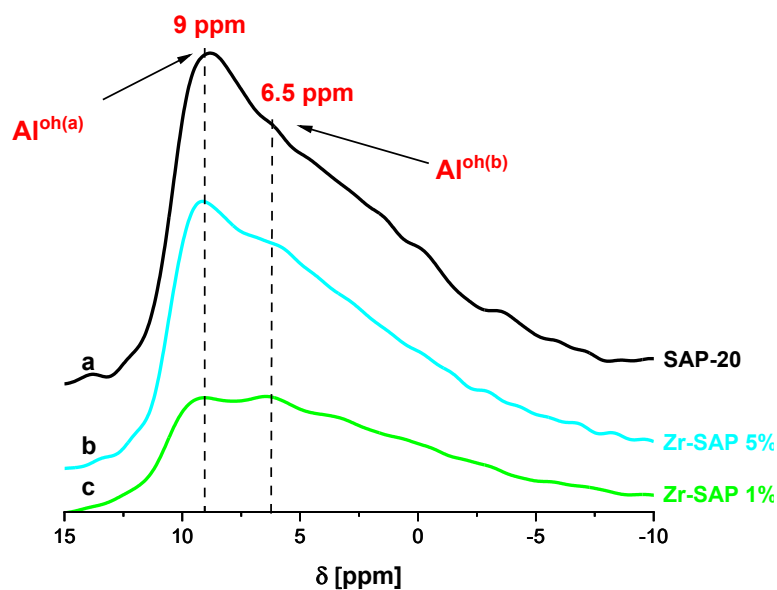


Figura 39: Banda dell'alluminio ottaedrico degli spettri ^{27}Al HPDec NMR di: a) SAP-20, b) Zr-SAP 5%, c) Zr-SAP 1%

Nella figura 40 è riportato un ingrandimento della banda ottaedrica delle saponiti pilastrizzate. Le bande mostrano i medesimi contributi descritti sopra, ma con delle differenze nella loro distribuzione. In questo caso in tutte le argille il contributo dei siti $\text{Al}^{\text{oh(b)}}$ sovrasta quello dovuto ai siti $\text{Al}^{\text{oh(a)}}$, questa perdita di ordine è in qualche modo attribuibile alla presenza dei nanocluster di ZrO_2 che possono perturbare l'intorno chimico dell'alluminio.

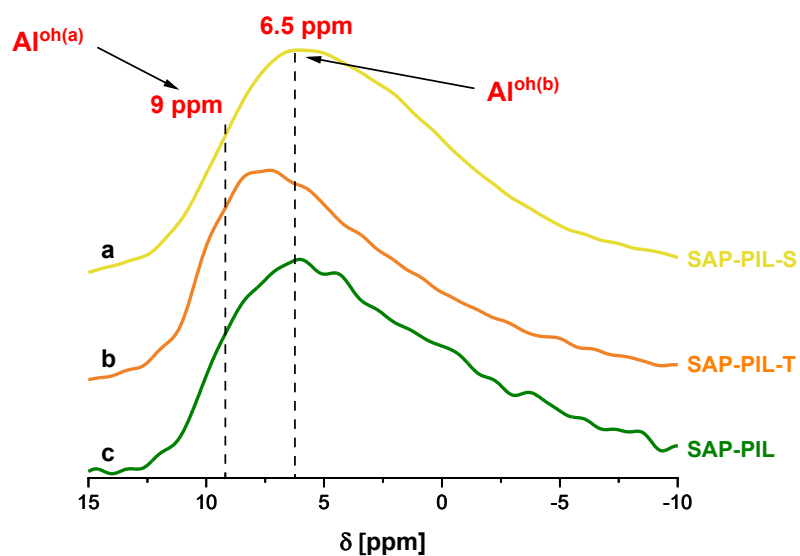


Figura 40: Banda dell'alluminio ottaedrico degli spettri ^{27}Al HPDec NMR di: a) SAP-PIL, b) SAP-PIL-T, c) SAP-PIL-S.

Nella figura 41 è riportato l'ingrandimento della banda dell'alluminio tetraedrico degli spettri dei materiali, per evidenziare i diversi contributi è rappresentata anche la deconvoluzione della banda della SAP-20. Le bande dell'alluminio tetraedrico mostrano due contributi, che sono stati evidenziati applicando una deconvoluzione del segnale. Il primo e più intenso contributo, nella regione fra 75 e 60 ppm, è attribuito ai siti di alluminio con il tipico intorno chimico della struttura argillosa della saponite ($\text{Al}^{\text{td(a)}}$); mentre il secondo e più debole contributo è ascrivibile alla presenza di siti con un diverso intorno chimico ($\text{Al}^{\text{td(b)}}$)³². Non si osservano marcate differenze fra la SAP-20 e le saponiti con zirconio in struttura: questo suggerisce che, come ipotizzato in precedenza, lo zirconio non vada a sostituirsi nello strato tetraedrico del materiale. Le saponiti pilastizzate invece mostrano un maggiore contributo dei siti $\text{Al}^{\text{td(b)}}$, sinonimo di un intorno chimico più eterogeneo. Questa differenza può essere indotta dalla presenza dei pilastri di ZrO_2 che, 'poggiando' direttamente sullo strato tetraedrico della struttura T-O-T, modificano l'intorno chimico percepito dai nuclei di ^{27}Al .

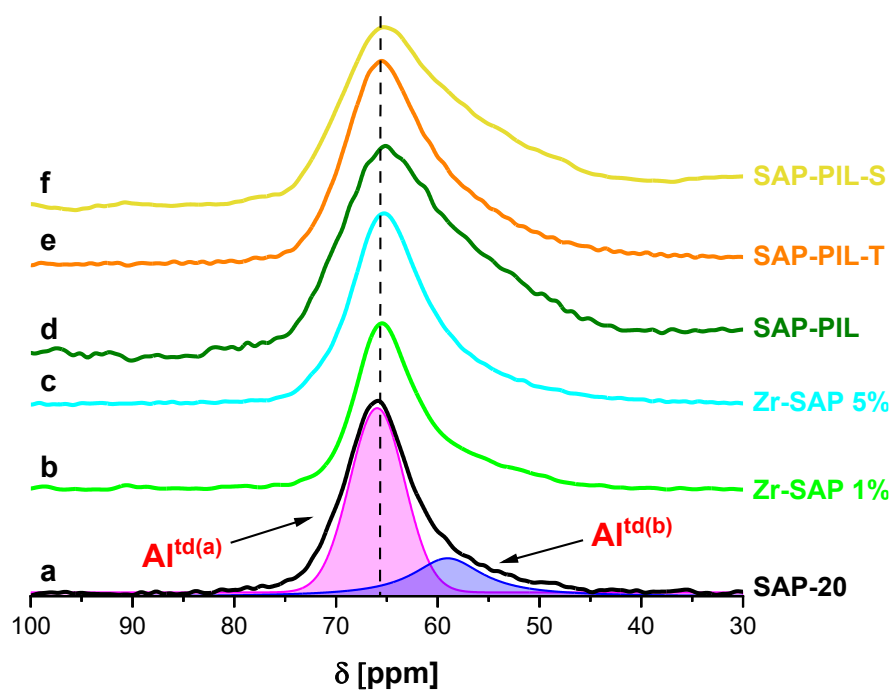


Figura 41: banda dell'alluminio tetraedrico degli spettri ^{27}Al HPDec NMR di: a) SAP-20, b) Zr-SAP 1%, c) Zr-SAP 5%, d) SAP-PIL, e) SAP-PIL-T, f) SAP-PIL-S.

2.4 Conclusioni capitolo 2

L'indagine sperimentale condotta sulla sintesi e caratterizzazione chimico-fisica delle saponiti modificate con zirconio ha dimostrato la piena fattibilità e la versatilità di due approcci metodologici distinti per la funzionalizzazione del reticolo argilloso. L'impiego del silicato di sodio commerciale come fonte di silicio ha consentito di ottenere per via idrotermale una saponite sintetica pura e ad alta cristallinità. L'approccio *one-pot* ha confermato la possibilità di introdurre lo zirconio (1% e 5% mol) direttamente nel gel di sintesi; tuttavia, l'analisi tessiturale e strutturale ha evidenziato che la capacità di incorporazione reticolare dello zirconio risulta limitata a bassi carichi. Al contrario, le procedure di pilastrizzazione condotte su saponite preventivamente scambiata con ioni sodio hanno permesso l'intercalazione con successo di voluminosi policationi oligomeriche di zirconio. Le tre varianti esplorate hanno condotto, a seguito di calcinazione a 500 °C, alla formazione di stabili pilastri di zirconia interlamellare con un contenuto di metallo elevato (fino al 24.2% in peso).

La caratterizzazione strutturale e tessiturale condotta mediante PXRD, TEM e fisisorbimento di N₂ a 77 K ha fornito la prova diretta delle profonde modificazioni indotte dai trattamenti. In tutte le preparazioni è stata preservata la struttura tri-ottaedrica 2:1 T-O-T della saponite, come testimoniato dal caratteristico riflesso (060) a ~60° 2 θ . Nei materiali pilastrizzati, l'analisi a bassi angoli ha rivelato un eccezionale incremento della distanza basale d(001), che passa dai 13.38 Å della saponite di partenza a 26.74 Å in SAP-PIL e fino a un valore record di 31.51 Å per il derivato solfato SAP-PIL-S, dimostrando la prevenzione del collasso lamellare. Dal punto di vista tessiturale, le saponiti modificate hanno mantenuto o incrementato l'elevata area superficiale specifica BET (~250–279 m²/g), sviluppando una diffusa mesoporosità combinata a microporosità generata dai nodi di zirconia. Per contro, il campione SAP-PIL-S ha mostrato una riduzione dell'area superficiale (140 m²/g) e la prevalenza di mesopori da 30 Å, riconducibile all'ingombro sterico e all'effetto aggregante dei gruppi monosolfato ancorati alla superficie dei pilastri (banda FT-IR a 1367 cm⁻¹). L'analisi ED-XRF ed EDX mapping ha inoltre confermato la distribuzione altamente omogenea dello zirconio e dello zolfo sulla matrice argillosa, escludendo macro-segregazioni di fase.

Gli spettri ²³Na MAS NMR hanno provato il completo scambio cationico degli ioni Na⁺ interlamellari con i policationi di zirconio durante il *pillaring*, data la totale scomparsa

del segnale a -6.5 ppm. L'analisi ^{27}Al MAS NMR ha rivelato che nel campione Zr-SAP 1% il rapporto tra alluminio tetraedrico e ottaedrico ($\text{Al}^{\text{td}}/\text{Al}^{\text{oh}}$) raddoppia (da 1.59 a 3.12), fornendo una prova indiretta dell'incorporazione dello zirconio nello strato ottaedrico dell'argilla tramite sostituzione isomorfa dell' Al^{3+} , accompagnata da un aumento del disordine locale nell'intorno dell'alluminio ottaedrico. A carichi superiori (5% mol), l'eccedenza di zirconio viene invece segregata esternamente sotto forma di nanocristalli di t- ZrO_2 (evidenziati dai riflessi PXRD a 30.2° e 50.3° e dalle transizioni CT $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Zr}^{4+}$ a 230–260 nm in DR UV-Vis). Per i materiali pilastrizzati, la banda DR UV-Vis nitida a 210 nm ha confermato la presenza esclusiva di nanocluster di ZrO_2 .

2.5 Bibliografia capitolo 2

- (1) Carniato, F.; Gatti, G.; Bisio, C. An Overview of the Recent Synthesis and Functionalization Methods of Saponite Clay. *New J. Chem.* **2020**, *44* (24), 9969–9980. <https://doi.org/10.1039/d0nj00253d>
- (2) Vogels, R. J. M. J.; Klopprogge, J. T.; Geus, J. W. Synthesis and Characterization of Saponite Clays. *Am. Mineral.* **2005**, *90* (5–6), 931–944. <https://doi.org/10.2138/am.2005.1616>
- (3) Marchesi, S.; Econdi, S.; Paul, G.; Carniato, F.; Marchese, L.; Guidotti, M.; Bisio, C. Nb(V)-Containing Saponite: A Versatile Clay for the Catalytic Degradation of the Hazardous Organophosphorus Pesticide Paraoxon under Very Mild Conditions. *Heliyon* **2024**, *10* (21), e39898. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e39898>
- (4) Kooli, F.; Jones, W. Al and Zr Pillared Acid-Activated Saponite Clays: Characterization and Properties. *J. Mater. Chem.* **1998**, *8* (9), 2119–2124. <https://doi.org/10.1039/A804101F>
- (5) Chaabene, S. B.; Bergaoui, L.; Ghorbel, A.; Lambert, J. F.; Grange, P. Acidic Properties of a Clay Prepared from the Reaction of Zirconyl Chloride Solution Containing Sulfate Ions with Montmorillonite. *Appl. Catal. Gen.* **2003**, *252* (2), 411–419. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00491-5](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00491-5)
- (6) Marchesi, S.; Guidotti, M.; Marchese, L.; Evangelisti, C.; Carniato, F.; Bisio, C. Bifunctional Europium(III) and Niobium(V)-Containing Saponite Clays for the Simultaneous Optical Detection and Catalytic Oxidative Abatement of Blister Chemical Warfare Agents. *Chem. – Eur. J.* **2021**, *27* (14), 4723–4730. <https://doi.org/10.1002/chem.202005454>
- (7) Vicente, I.; Salagre, P.; Cesteros, Y.; Medina, F.; Sueiras, J. E. Microwave-Assisted Synthesis of Saponite. *Appl. Clay Sci.* **2010**, *48* (1), 26–31. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.11.020>
- (8) Selvam, N. C. S.; Manikandan, A.; Kennedy, L. J.; Vijaya, J. J. Comparative Investigation of Zirconium Oxide (ZrO₂) Nano and Microstructures for Structural,

Optical and Photocatalytic Properties. *J. Colloid Interface Sci.* **2013**, 389 (1), 91–98. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.09.014>

(9) Chauhan, T.; Udayakumar, M.; Ahmed Shehab, M.; Kristály, F.; Katalin Leskó, A.; Ek, M.; Wahlqvist, D.; Tóth, P.; Hernadi, K.; Németh, Z. Synthesis, Characterization, and Challenges Faced during the Preparation of Zirconium Pillared Clays. *Arab. J. Chem.* **2022**, 15 (4), 103706. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2022.103706>

(10) Suquet, H.; Iiyama, J. T.; Kodama, H.; Pezerat, H. Synthesis and Swelling Properties of Saponites with Increasing Layer Charge. *Clays Clay Miner.* **1977**, 25 (3), 231–242. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1977.0250310>

(11) Kooli, F.; Jones, W. Systematic Comparison of a Saponite Clay Pillared with Al and Zr Metal Oxides. *Chem. Mater.* **1997**, 9 (12), 2913–2920. <https://doi.org/10.1021/cm970254s>

(12) Singhal, A.; Toth, L. M.; Lin, J. S.; Affholter, K. Zirconium(IV) Tetramer/Octamer Hydrolysis Equilibrium in Aqueous Hydrochloric Acid Solution. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118 (46), 11529–11534. <https://doi.org/10.1021/ja9602399>

(13) Chauhan, T.; Udayakumar, M.; Shehab, M. A.; Kristály, F.; Leskó, A. K.; Ek, M.; Wahlqvist, D.; Tóth, P.; Hernadi, K.; Németh, Z. Synthesis, Characterization, and Challenges Faced during the Preparation of Zirconium Pillared Clays. *Arab. J. Chem.* **2022**, 15. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2022.103706>

(14) ISO 23470:2018. ISO. <https://www.iso.org/standard/68765.html> (accessed 2026-03-17)

(15) Creaser, I. I.; Sargeson, A. M.; Zanella, A. W. Outer-Sphere Electron-Transfer Reactions Involving Caged Cobalt Ions. *Inorg. Chem.* **1983**, 22 (26), 4022–4029. <https://doi.org/10.1021/ic00168a041>

(16) Understanding Physico–Chemical Properties of Saponite Synthetic Clays. *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, 107 (1–2), 90–101. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.05.038>

- (17) Huo, J.; Min, X.; Wang, Y. Zirconium-Modified Natural Clays for Phosphate Removal: Effect of Clay Minerals. *Environ. Res.* **2021**, *194*, 110685. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110685>
- (18) Huo, J.; Min, X.; Wang, Y. Zirconium-Modified Natural Clays for Phosphate Removal: Effect of Clay Minerals. *Environ. Res.* **2021**, *194*, 110685. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110685>
- (19) Karickhoff, S. W.; Bailey, G. W. Optical Absorption Spectra of Clay Minerals. *Clays Clay Miner.* **1973**, *21* (1), 59–70. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1973.0210109>
- (20) Fernández López, E.; Sánchez Escribano, V.; Panizza, M.; Carnasciali, M. M.; Busca, G. Vibrational and Electronic Spectroscopic Properties of Zirconia Powders. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11* (7), 1891–1897. <https://doi.org/10.1039/b100909p>
- (21) A Comparative UV–Vis-Diffuse Reflectance Study on the Location and Interaction of Cerium Ions in Al- and Zr-Pillared Montmorillonite Clays. *Mater. Chem. Phys.* **2005**, *89* (1), 110–115. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.08.037>
- (22) Morinaga, M.; Adachi, H.; Tsukada, M. Electronic Structure and Phase Stability of ZrO₂. *J. Phys. Chem. Solids* **1983**, *44* (4), 301–306. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(83\)90098-7](https://doi.org/10.1016/0022-3697(83)90098-7)
- (23) Bisio, C.; Gatti, G.; Boccaleri, E.; Marchese, L.; Bertinetti, L.; Coluccia, S. On the Acidity of Saponite Materials: A Combined HRTEM, FTIR, and Solid-State NMR Study. *Langmuir* **2008**, *24* (6), 2808–2819. <https://doi.org/10.1021/la703308b>
- (24) Trunschke, A.; Hoang, D. L.; Lieske, H. In Situ FTIR Studies of High-Temperature Adsorption of Hydrogen on Zirconia. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1995**, *91* (24), 4441–4444. <https://doi.org/10.1039/FT9959104441>
- (25) Escalona Platero, E.; Peñarroya Mentrut, M.; Otero Areán, C.; Zecchina, A. FTIR Studies on the Acidity of Sulfated Zirconia Prepared by Thermolysis of Zirconium Sulfate. *J. Catal.* **1996**, *162* (2), 268–276. <https://doi.org/10.1006/jcat.1996.0284>
- (26) Vogels, R. J. M. J. Synthesis and Characterization of Saponite Clays: Part 2. Thermal Stability. *Am. Mineral.* **2005**, *90* (5–6), 945–953. <https://doi.org/10.2138/am.2005.1617>

- (27) Bisio, C.; Gatti, G.; Boccaleri, E.; Marchese, L.; Superti, G. B.; Pastore, H. O.; Thommes, M. Understanding Physico–Chemical Properties of Saponite Synthetic Clays. *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *107* (1), 90–101. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.05.038>
- (28) Paul, G.; Bisio, C.; Braschi, I.; Cossi, M.; Gatti, G.; Gianotti, E.; Marchese, L. Combined Solid-State NMR, FT-IR and Computational Studies on Layered and Porous Materials. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47* (15), 5684–5739. <https://doi.org/10.1039/c7cs00358g>
- (29) Yan, Z.; Kirby, C. W.; Huang, Y. Directly Probing the Metal Center Environment in Layered Zirconium Phosphates by Solid-State ^{91}Zr NMR. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (23), 8575–8586. <https://doi.org/10.1021/jp711137c>
- (30) Jian-Jie, L.; Sherriff, B. L. Lead Exchange into Zeolite and Clay Minerals: A ^{29}Si , ^{27}Al , ^{23}Na Solid-State NMR Study. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1993**, *57* (16), 3885–3894. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90341-S](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90341-S)
- (31) Bisio, C.; Carniato, F.; Paul, G.; Gatti, G.; Boccaleri, E.; Marchese, L. One-Pot Synthesis and Physicochemical Properties of an Organo-Modified Saponite Clay. *Langmuir* **2011**, *27* (11), 7250–7257. <https://doi.org/10.1021/la200892d>
- (32) Costenaro, D.; Gatti, G.; Carniato, F.; Paul, G.; Bisio, C.; Marchese, L. The Effect of Synthesis Gel Dilution on the Physico-Chemical Properties of Acid Saponite Clays. *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *162*, 159–167. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.06.023>
- (33) Deri, M. A.; Zeglis, B. M.; Francesconi, L. C.; Lewis, J. S. PET Imaging with ^{89}Zr : From Radiochemistry to the Clinic. *Nucl. Med. Biol.* **2013**, *40* (1), 3–14. <https://doi.org/10.1016/j.nucmedbio.2012.08.004>

3. Prove di decontaminazione di fitofarmaci organofosforici con saponiti sintetiche contenenti Zr

In questo capitolo verranno affrontate e discusse le prove di decontaminazione con i materiali sintetizzati. Verranno testati paraoxon, malathion e DMMP in H₂O; saranno anche condotte prove di decontaminazione con il diazinon e i substrati precedenti in EtOAc. Trattandosi di prove di carattere esplorativo non sono state svolte repliche.

3.1 Studio della reattività in acqua

In questa sezione sono presentati i risultati delle prove di degradazione catalitica di substrati/fitofarmaci organofosforici (paraoxon, malathion, diazinon e DMMP) in ambiente acquoso utilizzando come catalizzatori le argille sintetiche contenenti Zr sintetizzate come descritto nel *Capitolo 2*.

3.1.1 Paraoxon

È stata inizialmente valutata l'attività catalitica dei materiali argillosi contenenti Zr nei confronti dell'agrofarmaco paraoxon-etile (o paraoxon) in ambiente acquoso a 240 ppm. Il substrato è stato mantenuto in contatto con i materiali per 24 h. L'andamento della reazione è stato monitorato mediante approccio multi-tecnica tramite i) spettroscopia UV-Vis, valutando le variazioni della tipica banda di assorbimento a 275 nm del paraoxon, e via ii) spettroscopia ³¹P NMR in fase liquida,¹ per osservare la formazione di sottoprodotti di degradazione del substrato organico. Le misure sono state eseguite sui surnatanti dei prelievi a determinati tempi di contatto. Tecniche come CHNS e ssNMR sono state impiegate in seguito per ottenere informazioni ausiliarie sulla rimozione del substrato da parte delle argille testate.

Nella figura 42 è riportato il profilo di concentrazione di paraoxon in soluzione in funzione del tempo a seguito del contatto con le argille, mentre nella figura n sono riportati a titolo di esempio gli spettri UV-Vis a tempi diversi con il materiale Zr-SAP 1%.

Tutti i materiali in questione mostrano un andamento molto simile, caratterizzato da una rapida diminuzione del paraoxon in soluzione durante la prima ora di contatto, nei tempi successivi si raggiunge un asintoto e in alcuni casi si osserva una risalita della curva, probabilmente dovuta ad un parziale rilascio del fitofarmaco solo adsorbito (e non degradato) dalle argille relative. Nello spettro UV-Vis in figura 43 si osserva come la banda di assorbimento a 275 nm, dovuta alla transizione $\pi \rightarrow \pi^*$ del sistema aromatico del paraoxon, cali drasticamente nei primi minuti, per poi rimanere pressoché invariata o, in alcuni casi, diminuire leggermente, e a tempi elevati -in alcuni casi- aumentare di intensità¹. Questo andamento caratterizzato da una rapida diminuzione, una risalita a tempi >12h (nella maggior parte dei casi) e l'assenza di altre bande nello spettro (come quella tipica del *p*-nitrofenolo a ca. 400 nm, che si forma dalla rottura idrolitica del legame P-O-C nella molecola), suggeriscono una rimozione del paraoxon dovuta principalmente a fenomeni di adsorbimento sui materiali piuttosto che a processi di degradazione idrolitica². Si sottolinea che per tutti i materiali si osserva un aumento del pH della miscela di reazione, che passa da circa 5.5-6 della soluzione di partenza di paraoxon fino a circa 7-8 dopo 24 h di contatto con i materiali.

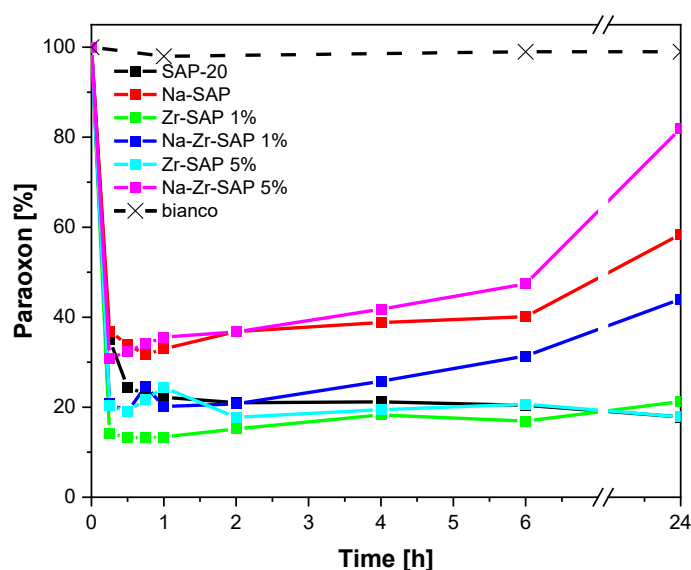


Figura 42: Profili di concentrazione del paraoxon a contatto con i materiali (40 mg materiale, T amb; p amb; 240 ppm paraoxon; 10 mL H₂O; reattore in vetro).

SAP-20 (nero), Na-SAP (rosso), Zr-SAP 1% (verde), Na-Zr-SAP 1% (blu), Zr-SAP 5% (azzurro), Na-Zr-SAP 5% (rosa) e il bianco in assenza di solidi (nero tratteggiato).

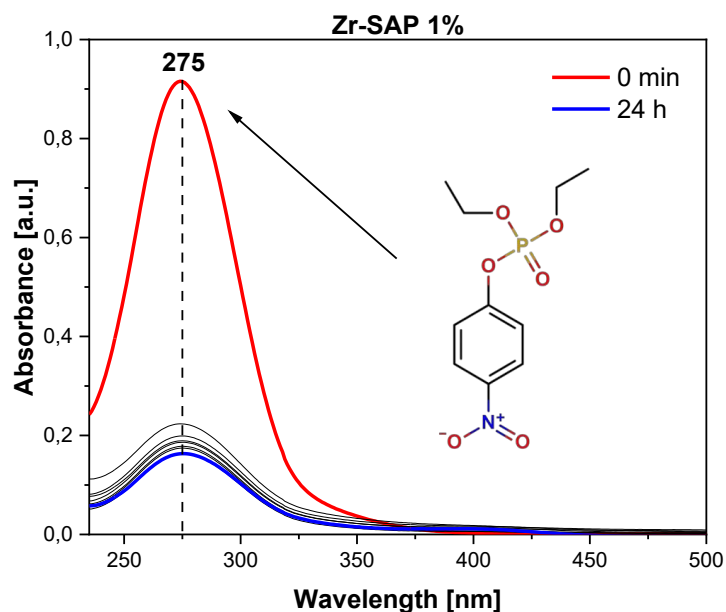


Figura 43: spettri UV-Vis a tempi diversi dei surnatanti della reazione con il materiale Zr-SAP 1%.

Per verificare in maniera più precisa la natura dei fenomeni in gioco e l'eventuale formazione di prodotti di degradazione del paraoxon, i surnatanti dei prelievi a 24 h delle reazioni sono stati analizzati mediante spettroscopia ^{31}P NMR in fase liquida. La degradazione di paraoxon segue normalmente un meccanismo di idrolisi per attacco nucleofilo che causa la rottura del legame P-O-C, portando alla formazione di *p*-nitrofenolo e dietil fosfato³ (Figura 44).

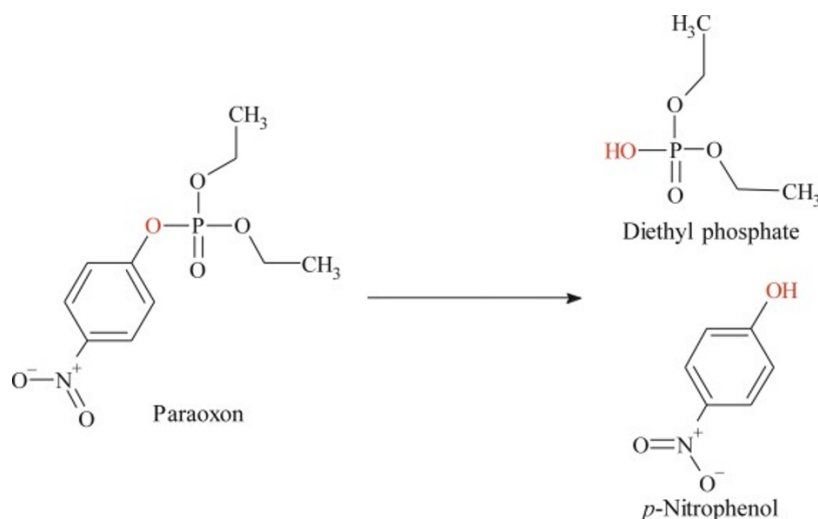


Figura 44: Meccanismo di degradazione in acqua di paraoxon-etile.⁴

Nella figura 45 sono riportati gli spettri ^{31}P NMR dei surnatanti dopo 24 di contatto fra paraoxon e saponiti. Nello spettro della soluzione madre di paraoxon 240 ppm è ben distinguibile l'intenso segnale a -4.97 ppm attribuito al Paraoxon². Nella soluzione madre sono presenti anche altri due segnali poco intensi a -3.37 e 2.24 ppm, dovuti alla presenza di impurezze di monoetil paraoxon e dietil fosfato, che si formano nel tempo per idrolisi del composto di partenza². Negli spettri dei campioni analizzati si osserva in generale la diminuzione o la completa scomparsa del segnale a -4.97 ppm, che però non è accompagnata da una crescita significativa del segnale del dietil fosfato, che si origina dalla prima fase di degradazione del paraoxon (figura n). Questo supporta l'ipotesi che i materiali mostrati siano in grado di rimuovere il paraoxon principalmente tramite fenomeni di adsorbimento più che di degradazione catalitica. I risultati di queste prove rafforzano l'ipotesi che lo zirconio aggiunto nel gel di sintesi si trovi nello strato ottaedrico della struttura dell'argilla, rendendo i siti perlopiù inaccessibili e precludendo così la degradazione catalitica.

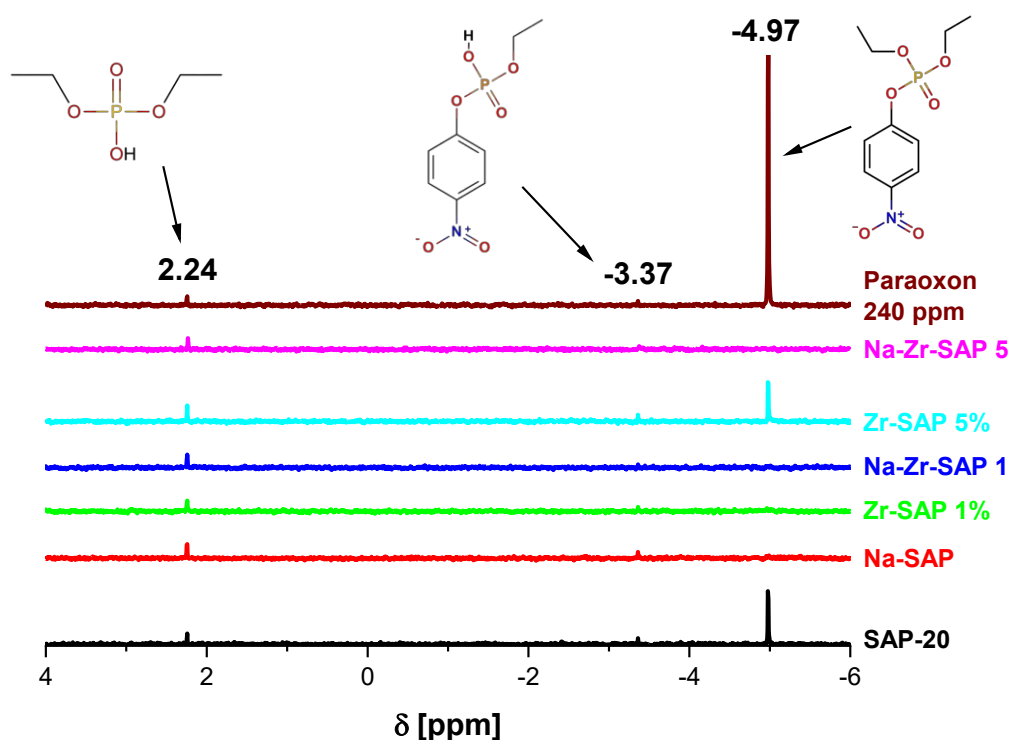


Figura 15: spettri ^{31}P NMR dei surnatanti delle reazioni con il paraoxon dopo 24 h dei materiali: SAP-20, Na-SAP, Zr-SAP 1%, Na-Zr-SAP 1%, Zr-SAP 5%, Na-Zr-SAP 5%.

Nella figura 46 sono riportate le curve che mostrano l'andamento delle reazioni nel tempo per le saponiti pilastrizzate e di un materiale commerciale a base di zirconio

($\text{ZrO}_2/\text{Zr}(\text{OH})_4$ MELcat 1501), usato come riferimento. Le argille pilastrizzate mostrano prestazioni disomogenee fra loro, ma accomunate dal medesimo andamento che, a differenza delle saponiti, è caratterizzato da un decremento graduale di paraoxon nel tempo. Dopo circa 4 h di reazione le curve cambiano pendenza e si osserva un rallentamento generale della reazione, che anche dopo 24 ore sembra non raggiungere la conversione totale. Il materiale di riferimento invece, nonostante sia costituito interamente da zirconio e abbia un'area superficiale paragonabile alle argille, mostra un'attività notevolmente inferiore. Con il prosieguo delle reazioni si osserva una marcata variazione nel colore della sospensione, che passa da un colore bianco ad un intenso giallo. Nella figura 47 è riportata una foto della miscela di reazione del materiale SAP-PIL confrontata con quella del materiale Zr-SAP-5%. L'intensa colorazione gialla è dovuta alla formazione di *p*-nitrofenolo, prodotto di degradazione di paraoxon (Figura 3)¹.

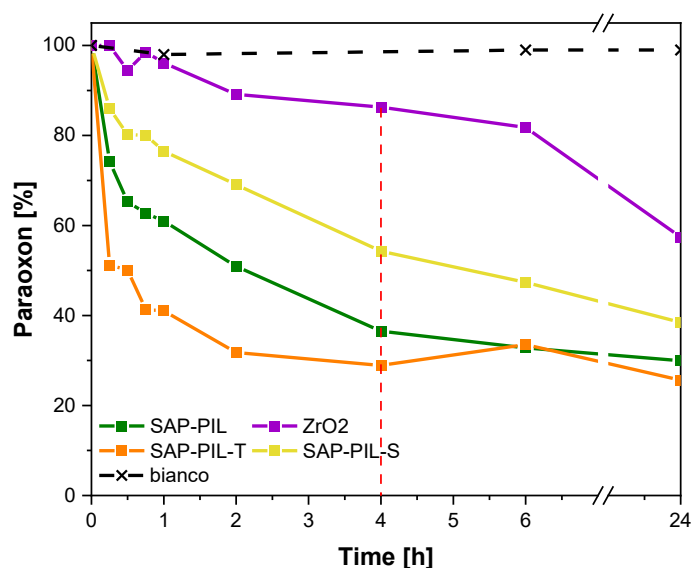


Figura 46: Profili di concentrazione di paraoxon in funzione del tempo (40 mg materiale, T amb; p amb; 240 ppm paraoxon; 10 mL H_2O ; reattore in vetro), in presenza di SAP-PIL (verde), SAP-PIL-T (arancione), SAP-PIL-S (giallo), Zr Melcat (viola) e in assenza di solido (nero tratteggiato).

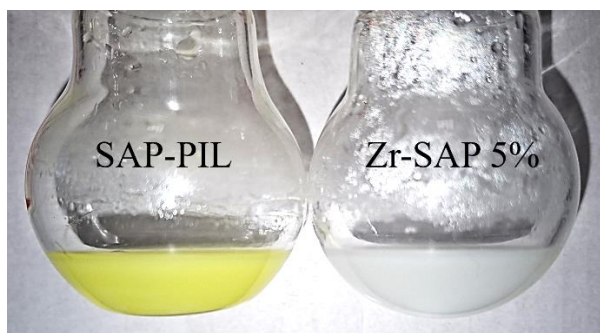


Figura 47: Miscele di reazione dopo 24 h in contatto di SAP-PIL (sinistra) e Zr-SAP 5% (destra).

Analizzando gli spettri UV-Vis delle reazioni con i materiali “SAP-PIL” e “SAP-PIL-T” riportati nelle figure 48 e 49, si vede chiaramente che, questa volta, in concomitanza del decremento della banda a 275 nm, si ha la comparsa di due nuove bande: una molto intensa a 400 nm e una meno definita a 315 nm: queste bande sono attribuibili rispettivamente alla forma deprotonata e a quella protonata del sottoprodotto *p*-nitrofenolo¹. Questa evidenza conferma l’effettiva formazione di prodotti di degradazione del paraoxon, a conferma di quanto osservato in figura n. La presenza di entrambe le forme del *p*-nitrofenolo è dovuta al pH della miscela di reazione: questa molecola possiede infatti una pK_a pari a circa 7.15 (a 25 °C) e questo fa sì che a valori di pH vicini alla neutralità siano presenti entrambe le specie⁵. Questo equilibrio influenza direttamente lo spettro di assorbimento poiché il gruppo -OH dell’anello benzenico possiede una debole acidità e, in ambiente alcalino, può trasformarsi nella forma di anione fenolato, un gruppo con maggiore capacità elettrone-donatrice¹. Ciò rafforza ulteriormente l’effetto di coniugazione del sistema ciclico, aumentando il potere cromoforo del sistema coniugato e causando uno spostamento batocromico della banda di assorbimento del *p*-nitrofenolo¹. Infatti, misurando il pH delle miscele di reazione si osserva come esso passi da circa 5.5-6 per la soluzione madre a 8-9 nel caso di questi due materiali, favorendo così la forma anionica dalla tipica colorazione gialla che assorbe a 400 nm; questo effetto è più marcato nel caso del materiale “SAP-PIL-T” dove la banda a 315 nm è praticamente assente, questa differenza è attribuibile ad un diverso pH della sospensione. Fatte queste considerazioni e osservando gli spettri, emerge che l’assorbimento del *p*-nitrofenolo a 315 nm si sovrappone parzialmente a quello del paraoxon, influenzando quindi il valore di assorbanza a 275 nm e rendendone così la quantificazione con questa tecnica poco affidabile dopo 4 h di contatto.

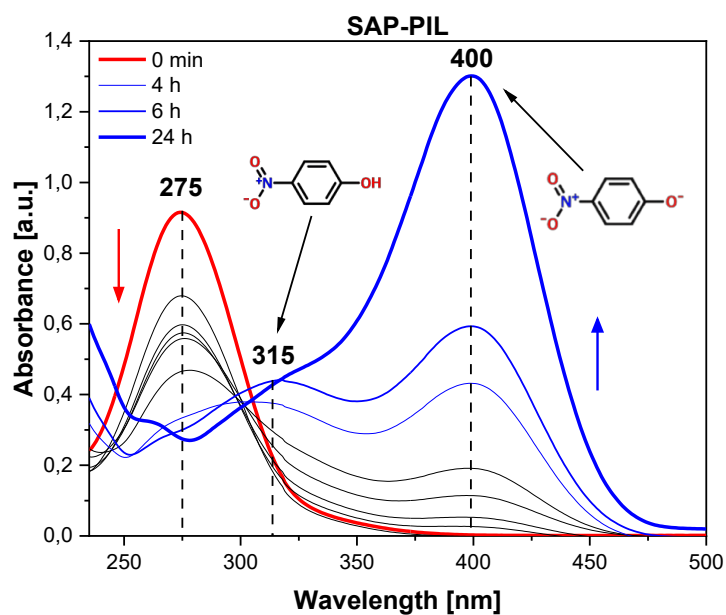


Figura 48: Spettri UV-Vis a tempi diversi della miscela di reazione con SAP-PIL.

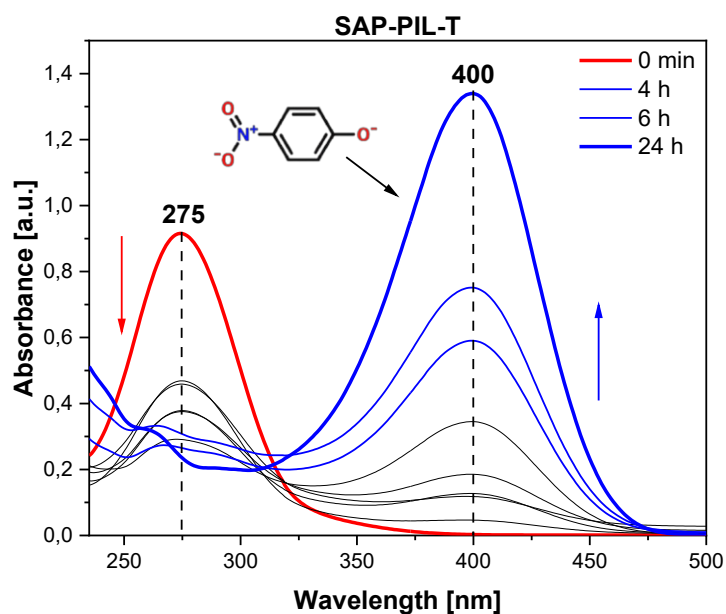


Figura 49: Spettri UV-Vis a tempi diversi dei surnatanti della reazione con il materiale SAP-PIL-T.

Nella figura 50 sono riportati invece gli spettri UV-Vis dei prelievi della reazione con il terzo materiale pilastizzato, SAP-PIL-S. Anche in questo caso si osserva la comparsa delle bande dei sottoprodotti di degradazione di paraoxon, con la differenza però che il *p*-nitrofenolo è presente in modo predominante nella forma protonata/neutra che assorbe a 315 nm, rispetto a quella anionica a 400 nm. Questa differenza è data dal diverso pH della soluzione, che in questo caso aumenta solo lievemente, fino a raggiungere un valore

intermedio fra 7-8. Data l'intensità della banda a 315 nm, la sovrapposizione con la banda a 275 nm appare ancora più evidente.

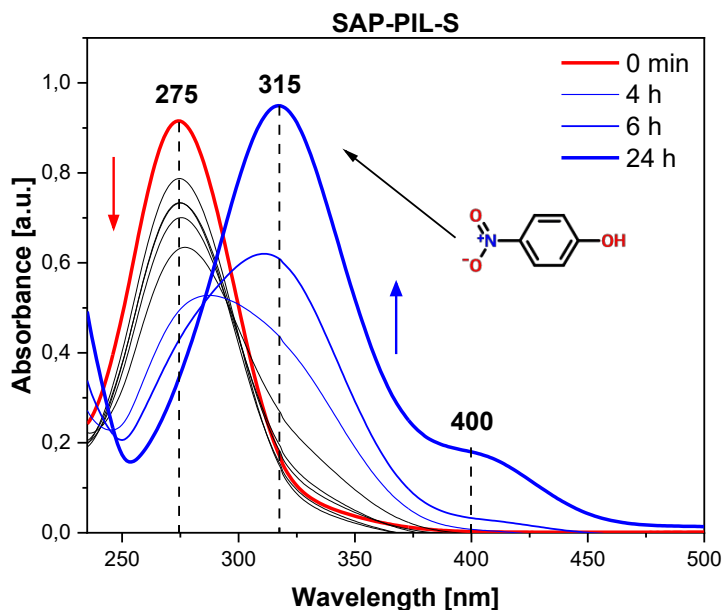


Figura 50: Spettri UV-Vis a tempi diversi dei surnatanti della reazione con il materiale SAP-PIL-S.

Nella figura 51 sono riportati gli spettri UV-Vis dei prelievi della reazione fra il materiale commerciale di riferimento (Zr Melcat) e paraoxon, dove si osserva solo una parziale degradazione del substrato. Si nota infatti un decremento dell'assorbanza a 275 nm e la crescita della banda a 315 nm, che man mano va a sovrapporsi a quella del Paraoxon ancora presente. Non è presente *p*-nitrofenolo in forma anionica in quanto il pH non aumenta e rimane quindi a 6-7. Questi risultati suggeriscono che il diverso ambiente in cui si trova lo zirconio all'interno della saponite migliori in maniera sostanziale l'attività catalitica nei confronti di questo substrato.

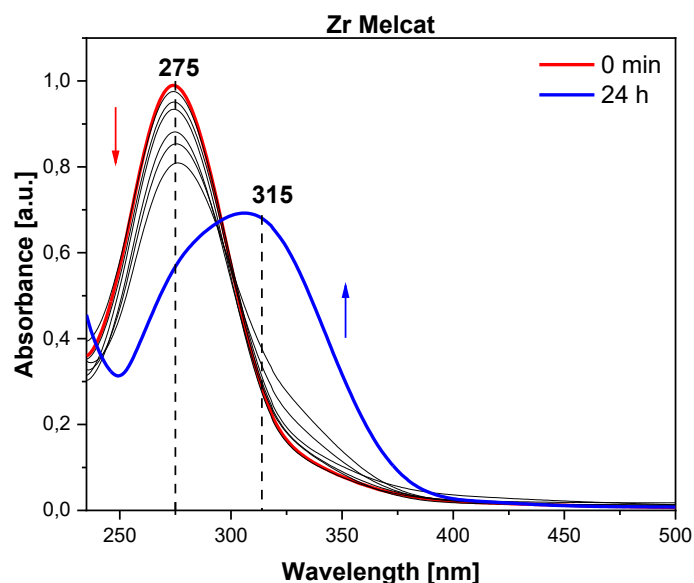


Figura 51: Spettri UV-Vis a tempi diversi dei surnatanti della reazione con il materiale Zr Melcat.

Per verificare ulteriormente la ripartizione del *p*-nitrofenolo nelle sue due forme sono stati registrati gli spettri UV-Vis dei surnatanti dopo 24 h ore di reazione a cui sono stati aggiunti 30 μ L di NaOH 0.1 M, in modo da portare il pH a circa 10. Nella figura 52 sono riportati gli spettri dei surnatanti delle reazioni con i materiali SAP-PIL-T e SAP-PIL-S prima e dopo l'aggiunta di NaOH. Nel primo caso, con la SAP-PIL-T, si nota come lo spettro non cambi in maniera significativa; infatti, si osserva solamente un leggero decremento dell'assorbanza a 315 nm in favore di un lieve aumento d'intensità a 400 nm. Questo testimonia che il pH era già sufficientemente alto (circa 8) da spostare l'equilibrio verso la forma anionica del *p*-nitrofenolo. In presenza di SAP-PIL-S invece, dove il pH era inferiore (6-7) e il *p*-nitrofenolo era prevalentemente nella forma protonata, si osserva un evidente cambiamento nello spettro: aumentando il pH il *p*-nitrofenolo passa completamente nella forma anionica, spostando il massimo di assorbimento a 400 nm¹. La marcata differenza nelle intensità delle bande delle due specie dipende dai differenti coefficienti di estinzione molare: infatti nella forma anionica il gruppo -OH deprotonato possiede un'elevata capacità elettron-donatrice che, oltre a causare lo spostamento della banda, aumenta anche l'intensità dell'assorbimento¹.

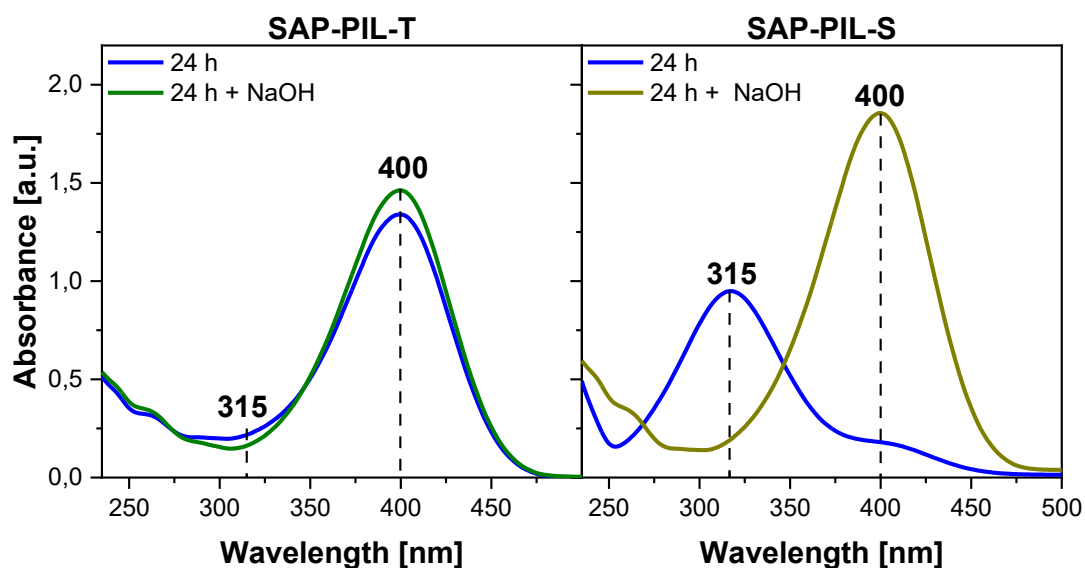


Figura 52: Spettri UV-Vis dei surnatanti dopo 24 ore delle reazioni con i materiale SAP-PIL-T e SAP-PIL-S prima e dopo l'aggiunta di NaOH.

Per indagare l'origine dell'aumento del pH, ne è stata monitorata la variazione sospendendo 40 mg dei materiali in 10 mL di acqua ultrapura (MilliQ) e misurando l'andamento nel tempo del pH con un pHmetro. Nella figura 53 sono riportate le curve ottenute per i materiali Zr-SAP 1%, SAP-PIL e SAP-PIL-S. quello che emerge è che sono i materiali stessi a far variare in breve tempo il pH dell'acqua quando vengono sospesi, non le specie prodotte durante le reazioni di degradazione, anche perché le stesse variazioni si sono verificate anche nel caso delle saponiti dove avvengono solamente fenomeni di adsorbimento. Si osserva infatti che le saponiti, soprattutto quelle pilastrizzate, portano ad un aumento del pH. L'unica eccezione è il materiale SAP-PIL-S che, grazie alla presenza di gruppi SO_4^{2-} , è dotato di una maggiore acidità e possiede quindi un comportamento opposto causando una diminuzione del pH, come si era già riscontrato durante la reazione.

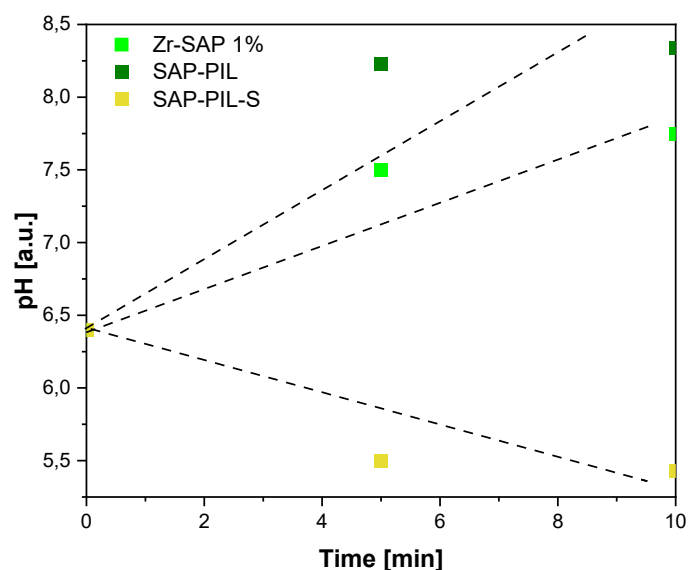


Figura 53: Andamento del pH nel tempo dei materiali SAP-PIL, SAP-PIL-S e Zr-SAP 1%.

Per monitorare in maniera più precisa l'andamento delle reazioni, i surnatanti dopo 24 h di reazione con le argille pilastrizzate sono stati analizzati anche in questo caso mediante spettroscopia ^{31}P NMR, e nella figura 54 sono riportati gli spettri ottenuti. Le saponiti pilastrizzate mostrano tutte la scomparsa del segnale del paraoxon, accompagnato dall'aumento del segnale del dietil fosfato a 2.24 ppm, confermando l'avvenuta degradazione del substrato². Gli spettri NMR, nei quali non vi sono sovrapposizioni fra i segnali, risultano più affidabili rispetto a quelli UV-Vis per quantificare il Paraoxon rimasto in soluzione dopo le 4 h fino a fine reazione. Data la scomparsa del segnale a -4.97 ppm, è possibile affermare che per tutti i materiali la conversione del paraoxon nei sottoprodotti di degradazione dopo 24 h è vicina al 100 %. Nel caso del materiale Zr Melcat gli spettri NMR riflettono i risultati ottenuti mediante UV-Vis, confermando la più modesta attività catalitica: si osserva infatti che il segnale di paraoxon, seppur diminuito, è ancora presente, mentre quello del dietilfosfato è cresciuto, ma non con intensità elevate.

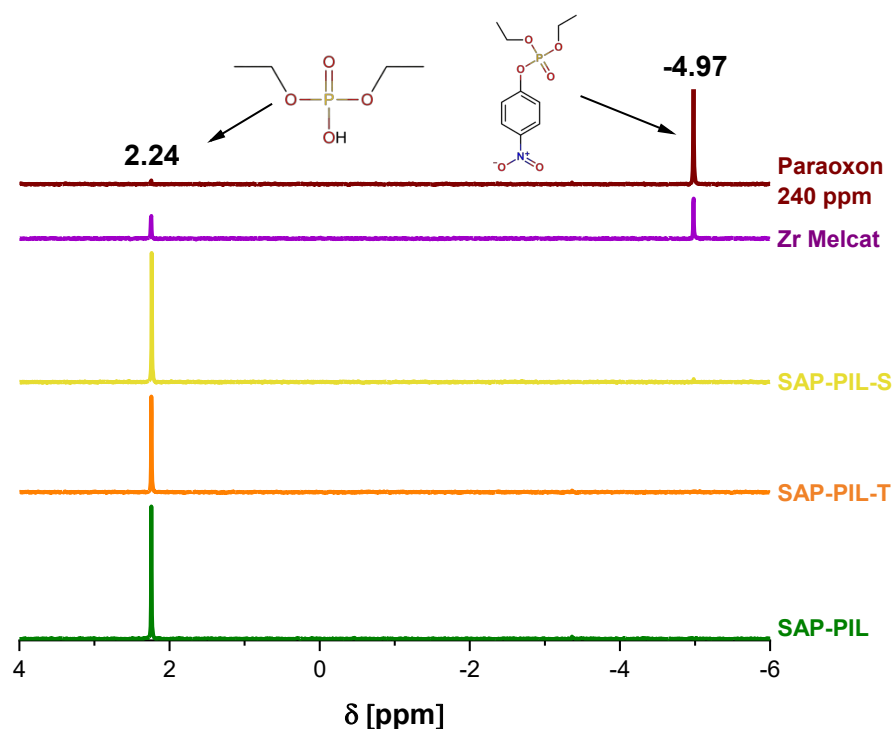


Figura 54: Spettri ^{31}P NMR dei liquidi di reazione di paraoxon (240 ppm) dopo 24 h in presenza di: SAP-PIL (verde), SAP-PIL-T (arancione), SAP-PIL-S (giallo) e Zr Melcat (viola).

È stata anche ripetuta una prova con “SAP-PIL” monitorando la reazione direttamente tramite spettroscopia ^{31}P NMR; nelle figure 55 e 56 sono riportati la curva di degradazione ottenuta e gli spettri dei surnatanti a tempi diversi. Utilizzando questa tecnica per monitorare la reazione emerge l’andamento come mostrato in figura n, nel quale il plateau a 4 h dovuto alla sovrapposizione delle bande è assente e dopo 24 h la conversione è vicina al 100 %. Gli spettri mostrano come dopo 1 h quasi il 50 % del Paraaxon è stato convertito a dietil fosfato e già dopo 6 h il segnale del substrato è pressoché scomparso.

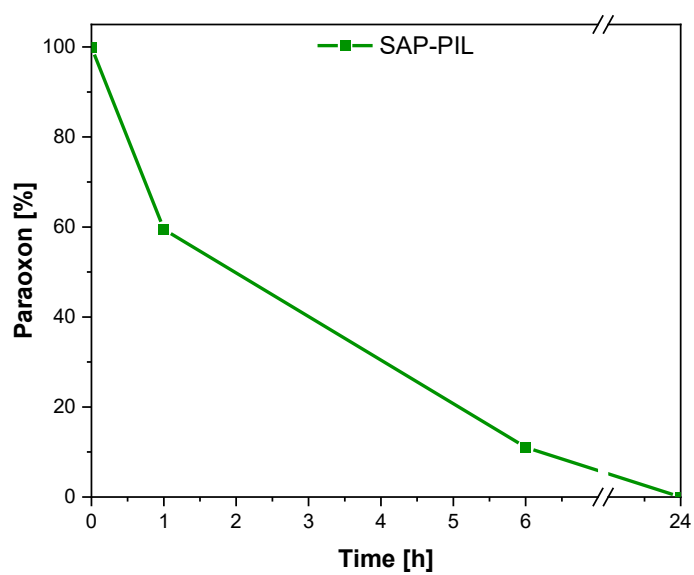


Figura55: Variazione della concentrazione di paraoxon in funzione del tempo in presenza di SAP-PIL; valori ottenuti mediante spettroscopia ^{31}P NMR.

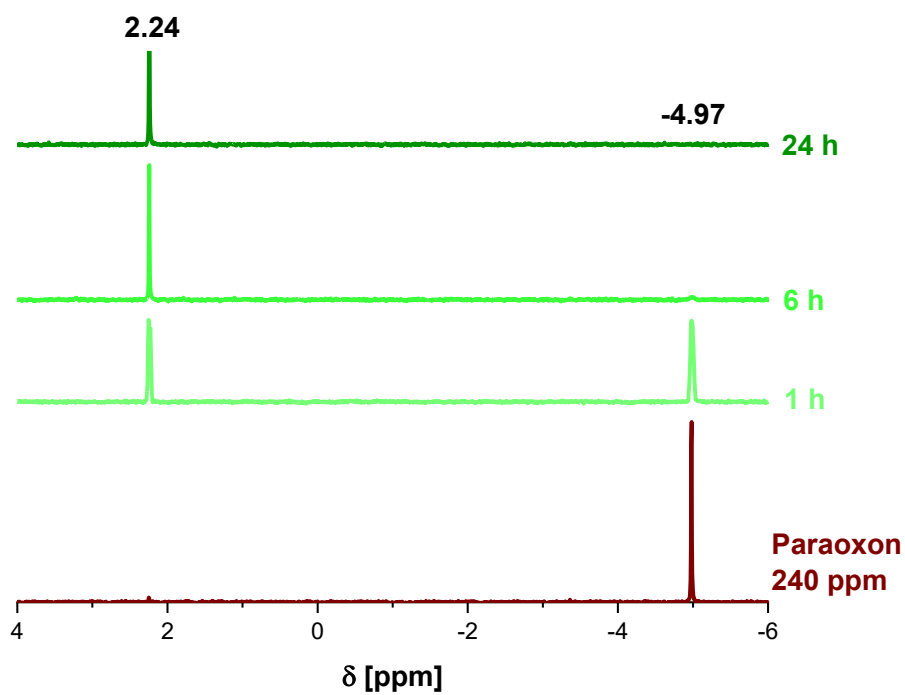


Figura 56: spettri ^{31}P NMR dei surnatanti a tempi diversi della reazione con paraoxon e il materiale SAP-PIL.

3.1.2 Analisi CHNS e ^{31}P ssNMR

Per valutare la quantità di molecole rimaste adsorbite sui catalizzatori dopo le prove, i materiali sono stati sottoposti ad analisi elementare CHNS prima e dopo le prove catalitiche. Nella tabella 10 sono riportati i valori ottenuti, i campioni sono seguiti dalla sigla “pre” per indicare l’analisi prima delle prove di decontaminazione e “post” per le analisi successive. Tutti i materiali mostrano già prima delle prove delle piccole quantità di carbonio, questo è dovuto a impurità adsorbite e residui di sintesi eventuali. Le saponiti contenenti Zr mostrano un notevole incremento nel contenuto di C, N e H dopo le prove di decontaminazione; questo incremento è dato dalla cattura di Paraoxon che si accumula sul materiale. Per quanto riguarda le argille pilastrizzate invece si osserva un aumento simile nel tenore di C, ma inferiore per quanto riguarda N, questo indica che il quantitativo di Paraoxon e *p*-nitrofenolo adsorbiti sui materiali è inferiore. Questi risultati suggeriscono che i siti di adsorbimento delle argille pilastrizzate oltre a dare eccellenti prestazioni, non danno luogo a diattivazione o a saturazione a parte dei sottoprodotti di degradazione. Il materiale “SAP-PIL-S” mostra una diminuzione nel quantitativo di zolfo presente che passa da circa il 2% a 0.58%; questa diminuzione suggerisce che parte dei gruppi SO_4 presenti sulla superficie sono stati rimossi dal materiale nel corso della reazione.

Materiale	N (%)	C (%)	H (%)	S (%)
Zr-SAP 1% pre	0.00	0.57	2.45	-
Zr-SAP 1% post	0.14	1.93	2.02	-
Zr-SAP 5% pre	0.00	0.94	1.78	-
Zr-SAP 5% post	0.16	1.76	2.10	-
SAP-PIL pre	0.00	0.11	1.73	-
SAP-PIL post	0.06	1.79	1.52	-
SAP-PIL-T pre	0.00	0.06	1.60	-
SAP-PIL-T post	0.04	1.18	2.03	-
SAP-PIL-S pre	0.00	0.04	1.48	2.06
SAP-PIL-S post	0.10	1.80	.35	0.58

Tabella 10: Valori di composizione elementare ottenuti mediante CHNS dei materiali prima e dopo le prove di decontaminazione di paraoxon in acqua.

3.1.3 Prove di riciclo

Vista l'ottima attività delle argille pilastrizzate nei confronti di Paraoxon, sono state condotte delle prove di riciclo con il campione "SAP-PIL", preso come riferimento per questa classe di materiali. Il materiale è stato sottoposto a tre cicli catalitici, condotti e monitorati come in precedenza; prima di ogni prova il materiale è stato lavato con una soluzione di KOH 0.05 M, acqua deionizzata ed etanolo (EtOH). Dopo la prima e terza prova il materiale è stato analizzato mediante ^{31}P HPDec-MAS NMR per valutare la quantità e la natura dei prodotti rimasti sulla superficie prima del lavaggio. Nella figura 57 sono riportate le curve di degradazione delle varie prove. Quello che emerge è che anche dopo il lavaggio e il riutilizzo, il materiale non perde le sue proprietà e mantiene ottime prestazioni di degradazione del substrato. Nelle prove 2 e 3 il materiale fornisce risultati migliori rispetto alla prima prova e questa differenza è probabilmente dovuta ad un aumento di basicità dato dall'intercalazione di cationi K^+ avvenuta durante il lavaggio con la soluzione di KOH⁶.

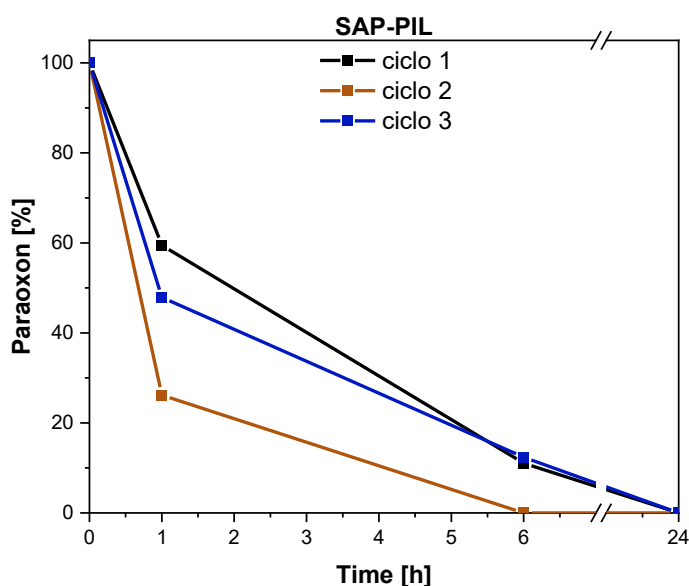


Figura 57: Profili di concentrazione del paraoxon durante delle varie prove di riciclo del materiale SAP-PIL.

Nella figura 58 sono riportati gli spettri ^{31}P NMR della soluzione madre di Paraoxon e dei surnatanti delle varie prove dopo 24 h di reazione. Gli spettri mostrano la completa scomparsa del segnale a -4.97 ppm dovuto al Paraoxon e la comparsa di un picco a 2.24 ppm associato al dietil fosfato, confermando la degradazione e quindi il mantenimento delle proprietà catalitiche. Non essendoci nessuna diminuzione nelle prestazioni e avendo

osservato tramite analisi CHNS che sul materiale non rimangono adsorbite elevate quantità di sottoprodotti, è possibile affermare che queste argille pilastrizzate non vanno in contro a fenomeni di avvelenamento e mantengono le loro proprietà anche dopo più cicli di reazione.

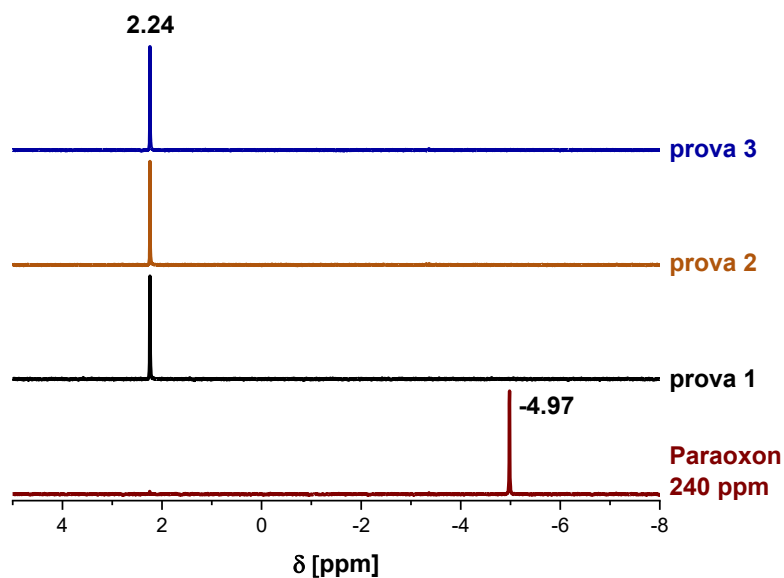


Figura 58: Spettri ^{31}P NMR dei surnatanti dopo 24 ore delle prove di riciclo del materiale SAP-PIL.

Per valutare la presenza e la natura delle molecole adsorbite sul solido dopo le prove, il materiale è stato analizzato mediante spettroscopia ^{31}P HPDec ssNMR prima del lavaggio. Nella figura 59 sono riportati gli spettri ^{31}P HPDec ssNMR del materiale non ancora lavato dopo i cicli 1 e 3. In entrambi i casi si osserva una debole banda nell'intervallo fra 5 e -5 ppm, il segnale è chiaramente composto da almeno due contributi: il primo si trova a circa -4.97 ppm e corrisponde al substrato residuo, adsorbito, ma non degradato, mentre il secondo è attorno a 0 ppm e corrisponde al fosfato inorganico². La presenza di questi segnali suggerisce che una piccola frazione del paraoxon non viene degradato e rimane sul materiale, parte del substrato viene anche completamente mineralizzato trasformandosi in fosfato inorganico. L'intensità dei segnali risulta molto bassa e simile nei due spettri, suggerendo che la quantità di molecole adsorbite non vari significativamente fra il ciclo 1 e 3, confermando che il materiale non viene avvelenato dai sottoprodotti di degradazione.

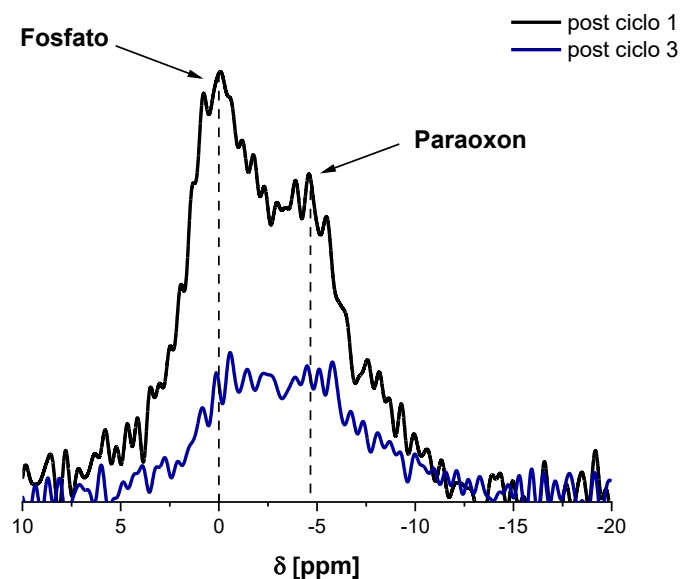


Figura 59: Spettri ^{31}P HPDec ssNMR del materiale SAP-PIL dopo i cicli 1 e 3 di reazione con il paraoxon.

3.1.4 Prova con matrice naturale

Il materiale “SAP-PIL-T” è stato testato conducendo una prova con una matrice naturale prelevata da un fiume per simulare le condizioni di acqua naturale inquinata. La prova è stata condotta in maniera analoga alle precedenti, utilizzando però acqua di fiume (fiume Erno, Lesa (NO), Italia) che prima della prova è stata filtrata con una membrana da 2.5 μm . nella figura 60 è riportata la curva di degradazione ottenuta monitorando l’assorbanza a 275 nm, e nella figura 61 sono riportati gli spettri UV-Vis registrati a diversi tempi di contatto. I risultati mostrano un comportamento analogo a quello in acqua ultrapura, in cui il Paraoxon viene gradualmente degradato nel tempo, come si osserva dalla comparsa di *p*-nitrofenolo (nella forma anionica) nello spettro a 400 nm (pH finale della miscela 7-8). Anche in questo caso la banda del sottoprodotto rende l’assorbanza a 275 nm poco attendibile per quantificare il Paraoxon a tempi lunghi (>4 h), per questo per valutare la situazione dopo 24 h è stato necessario utilizzare la spettroscopia NMR ^{31}P in fase liquida.

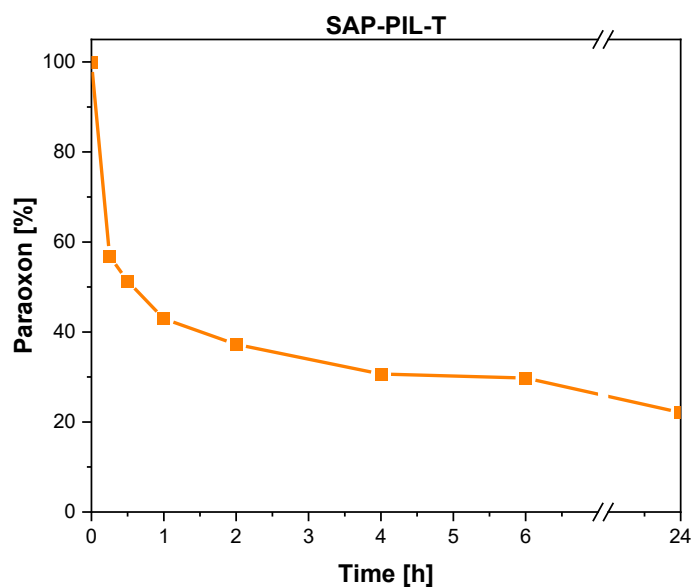


Figura 60: Profilo di concentrazione del paraoxon nella prova in acqua di fiume del materiale SAP-PIL-T.

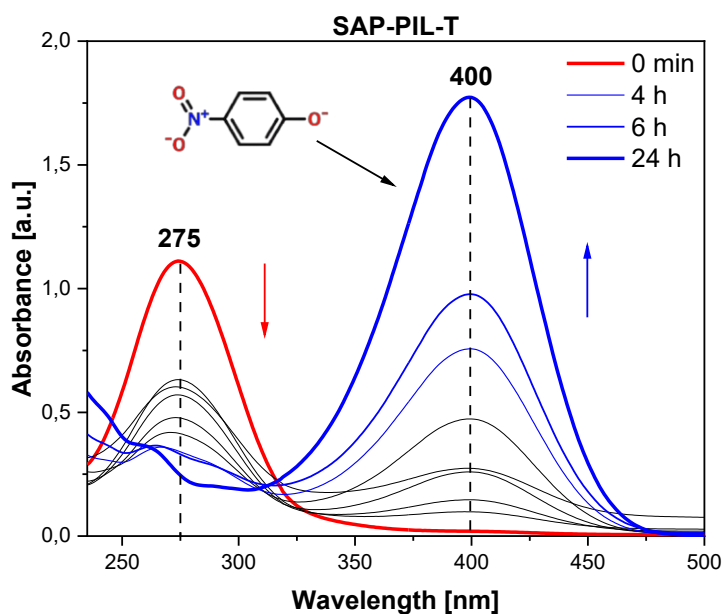


Figura 61: Spettri UV-Vis dei surnatanti a tempi diversi della reazione in acqua di fiume del materiale SAP-PIL-T.

Nella figura 62 è riportato lo spettro ^{31}P NMR del surnatante dopo 24 h di reazione. A fine reazione si osserva la quasi totale scomparsa del segnale del Paraoxon e la comparsa del picco di dietilfosfato, confermando l'avvenuta degradazione. È quindi possibile affermare che anche in una matrice naturale, contenente altri cationi e materia organica, il materiale mantiene l'attività catalitica nei confronti di questo substrato. Questo rende

questi materiali promettenti anche nel caso dell'abbattimento di organofosforici da reflui acquosi in condizioni reali.

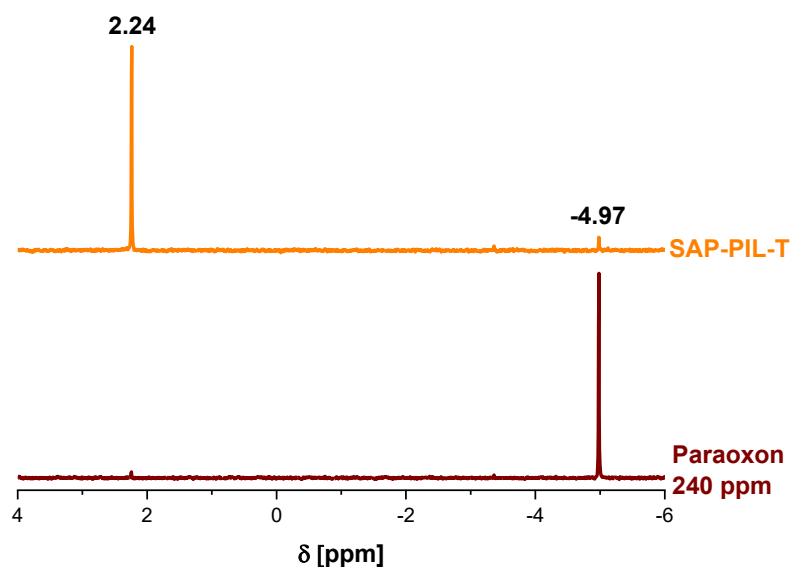


Figura 62: spettro ^{31}P NMR del surnatante dopo 24 ore della reazione del materiale SAP-PIL-T in acqua di fiume.

3.1.5 Malathion

È stata testata l'attività dei materiali nei confronti dell'agrofarmaco malathion in acqua (120 ppm). Il substrato è stato mantenuto in contatto con i materiali fino a 24 h e l'andamento della reazione è stato monitorato mediante spettroscopia ^{31}P NMR, non è stato possibile utilizzare la spettroscopia UV-Vis poiché questa molecola presenta un assorbimento poco definito e a lunghezze d'onda al limite di quelle misurabili (210 nm)⁷. Nella figura 63 sono riportate le curve di degradazione ottenute per la SAP-20 e le argille contenenti zirconio. Per tutti i materiali si osserva una sostanziale diminuzione di malathion in soluzione, con un andamento caratterizzato da una rapida scomparsa nella prima ora, seguita poi da un plateau; nel caso della saponite con 1% di zirconio si osserva la completa scomparsa del substrato nella 1 h di reazione.

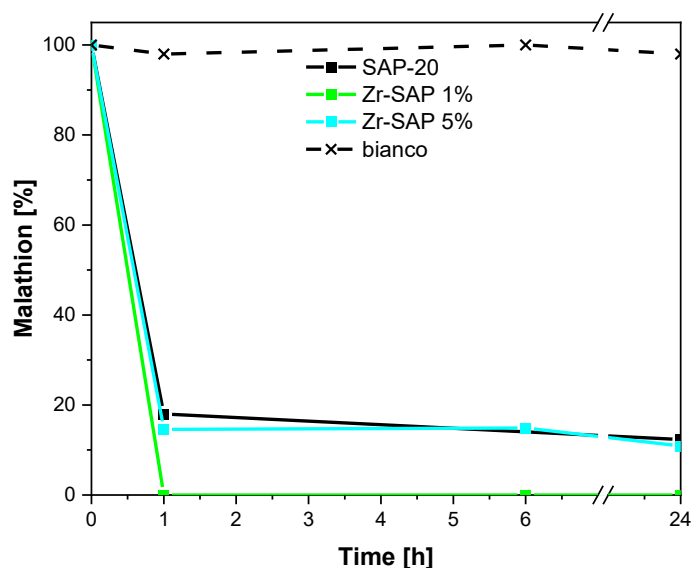


Figura 63: Profili di concentrazione del malathion senza materiale (bianco) e a contatto con i materiali: SAP-20, Zr-SAP 1% e Zr-SAP 5%.

Per capire se i materiali siano in grado di degradare il Malathion oltre che fisisorbirlo, è necessario osservare gli spettri ^{31}P NMR per monitorare l'eventuale formazione di sottoprodotti contenenti fosforo. Nella figura 64 sono riportati gli spettri ^{31}P NMR della soluzione madre e dei surnatanti dopo 24 h di reazione dei materiali SAP-20, Zr-SAP 1% e Zr-SAP 5%. Nello spettro della soluzione madre si osserva un solo segnale molto intenso a 95.86 ppm dovuto al malathion, questo picco cala drasticamente dopo 24 ore e in presenza di Zr-SAP 1% scompare del tutto⁸. La diminuzione del segnale del Malathion non è però accompagnata dalla comparsa di nuovi segnali, e questo indica che non avvengano reazioni di degradazione, ma esclusivamente fenomeni di adsorbimento. Solamente nel caso del campione Zr-SAP 5% si osserva un debolissimo nuovo segnale a 97.51 ppm che, data l'estrema vicinanza a quello del malathion, è attribuibile ad un prodotto di idrolisi della molecola, come il desimetil malathion (DMM) che si origina dall'idrolisi di uno dei gruppi metossi $-\text{OCH}_3$ legati al fosforo oppure a uno dei derivati carbossilici che si originano in seguito all'idrolisi dei gruppi esteri^{9,10}.

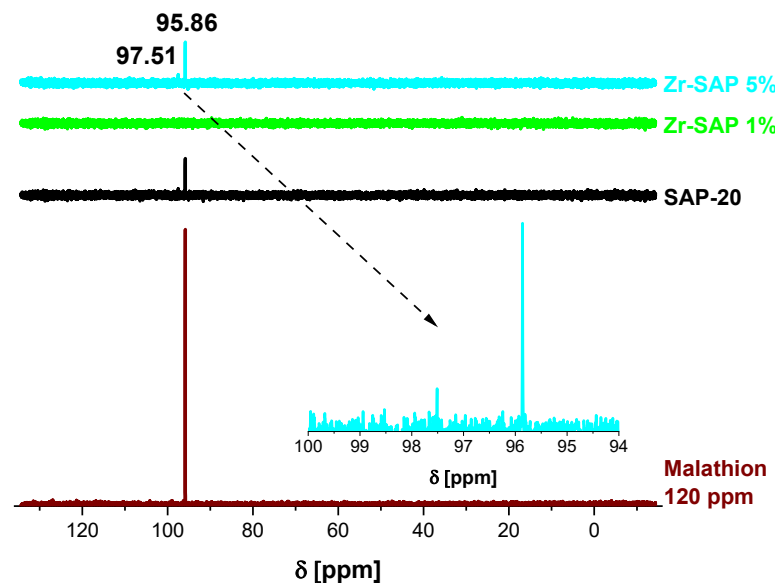


Figura 64: Spettri ^{31}P NMR dei surnatanti dopo 24 ore delle reazioni con i materiali SAP-20, Zr-SAP 1%, Zr-SAP 5% e ingrandimento della regione fra 94 e 100 ppm dello spettro del materiale Zr-SAP 5%.

Nella figura 65 sono riportate le curve di degradazione di malathion in presenza delle saponiti sodiche. Anche nel caso di questi materiali si osserva una rapida diminuzione del substrato di partenza, che però in questo caso scompare completamente nell'arco di 1 h con tutti i materiali (concentrazione residua < 1%).

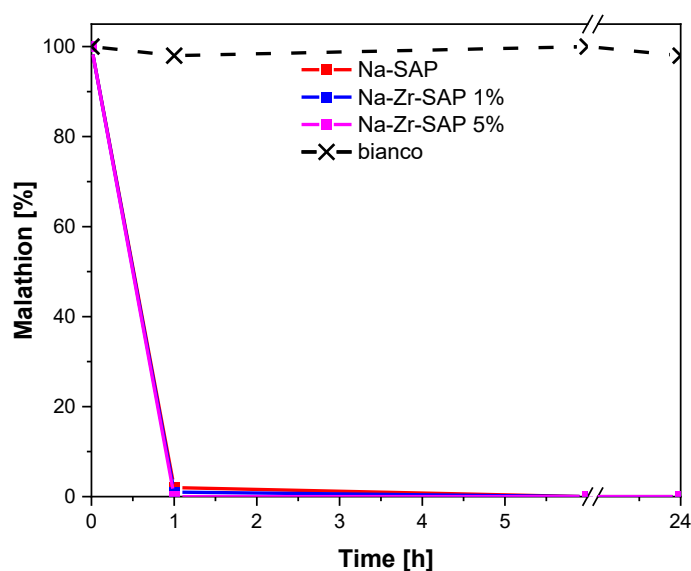


Figura 65: Profili di concentrazione del malathion a contatto con i materiali Na-SAP, Na-Zr-SAP 1%, Na-Zr-SAP 5% e bianco di riferimento senza solido.

Nella figura 66 sono riportati gli spettri ^{31}P NMR della soluzione madre di malathion e delle soluzioni di reazione dopo 24 h di contatto con le argille sodiche. Quello che emerge è che oltre alla scomparsa del segnale a 95.86 ppm, compaiono nuovi segnali, a testimonianza che oltre al fisisorbimento sono avvenute reazioni di degradazione del substrato. Nello spettro si osservano due segnali a 96.25 e 97.51 ppm, che data la loro posizione potrebbero essere attribuibili ai prodotti di idrolisi di malathion (DMM o derivati carbossilici), originati in seguito a reazioni di idrolisi dei gruppi $-\text{OCH}_3$ legati al fosforo o dei gruppi esterei⁹⁻¹¹. L'idrolisi di questi gruppi causerebbe infatti uno spostamento minimo del segnale, come in questo caso in cui il $\Delta\delta$ è inferiore a 2 ppm^{9,10}. Nello spettro appare anche un segnale a 115.76 ppm, che risulta compatibile con lo spostamento chimico del dimetil ditiofosfato, dovuto alla scissione del legame S-C nel malathion¹².

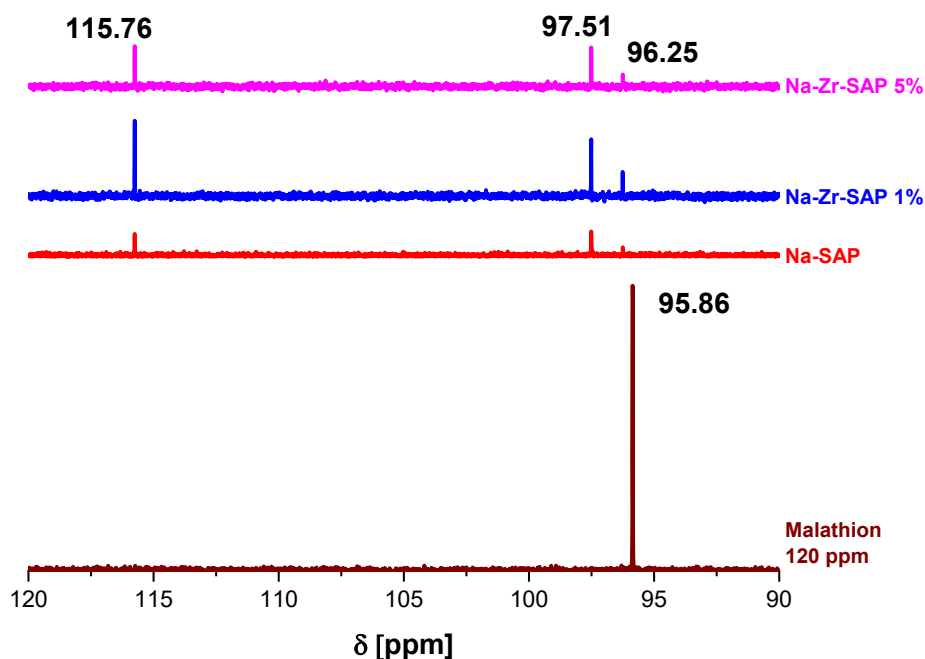


Figura 66: Spettri ^{31}P NMR dei surnatanti dopo 24 ore delle reazioni con i materiali Na-SAP, Na-Zr-SAP 1% e Na-Zr-SAP 5%.

Nella figura 67 è riportato lo schema di alcune delle possibili reazioni di degradazione in acqua del malathion¹⁰. Le vie possibili sono principalmente reazioni di idrolisi in ambiente acquoso, che portano alla formazione di DMM, dell'acido monocarbossilico (MMCA) nei suoi due isomeri e dell'acido dicarbossilico (MDCA)¹⁰. Un'altra via è la rottura del legame S-C che porta alla formazione del dimetil ditiofosfato, responsabile del segnale a 115.76 ppm negli spettri in figura n¹⁰. L'ultima via possibile è la desolforazione

a malaoxon e la successiva scissione del legame S-C, che porta alla formazione dell'acido *O,O*-dimetilfosforotionico¹⁰.

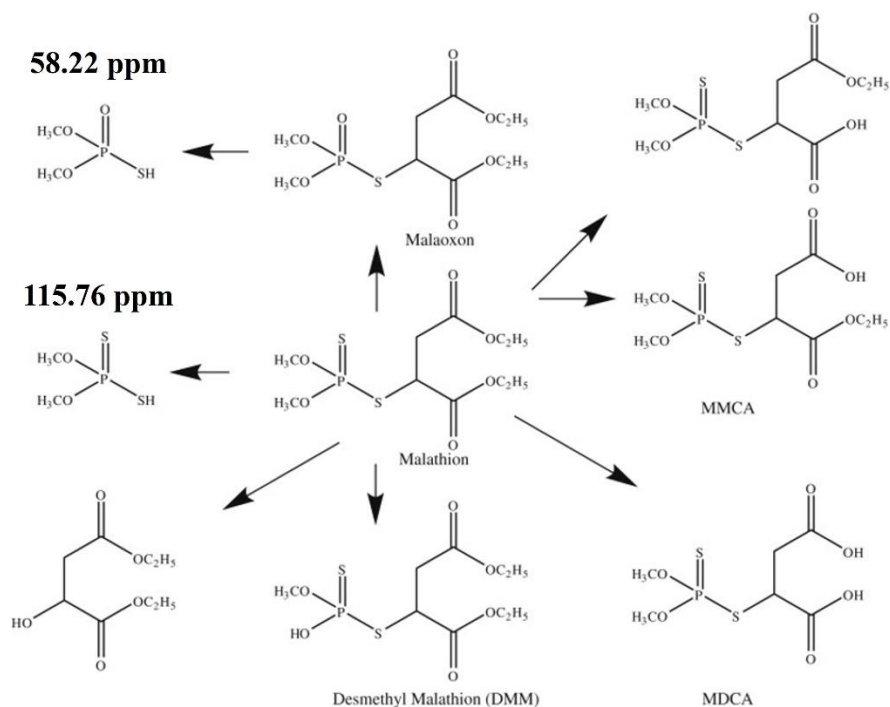


Figura 67: Schema delle possibili vie di degradazione in acqua di malathion con alcuni dei rispettivi valori di ^{31}P δ .¹⁰

La marcata differenza nell'attività fra le saponiti e le rispettive varianti sodiche è dovuta alla presenza di Na^+ nella struttura dell'argilla. Questo catione infatti conferisce un maggiore carattere basico al materiale, influenza significativamente l'attività idrolitica dei solidi verso l'effettiva degradazione del malathion^{2,13}. A differenza del paraoxon, il malathion può essere degradato seguendo diversi percorsi di reazione. La spettroscopia ^{31}P NMR non è comunque sufficiente per determinare con certezza i prodotti che vengono a formarsi e il meccanismo di reazione; è però possibile escludere la presenza del malaon, la forma ossidata del malathion (che presenta una maggiore tossicità rispetto alla molecola di partenza), in quanto non è stato rilevato nessun segnale nella sua regione tipica (attorno a 20 ppm)^{8,10}. Nella figura 68 sono riportati gli spettri ^{31}P NMR nella regione 10-30 ppm dei surnatanti dopo 24 h di tutti i materiali testati e non si osserva nessun segnale dovuto alla presenza di malaon. In conclusione è possibile affermare che tutti i prodotti che sono stati rilevati durante le prove risultano notevolmente meno tossici rispetto al fitofarmaco di partenza, rendendo questi materiali argillosi ottime alternative ai classici metodi di decontaminazione termici o stechiometrici^{11,14}.

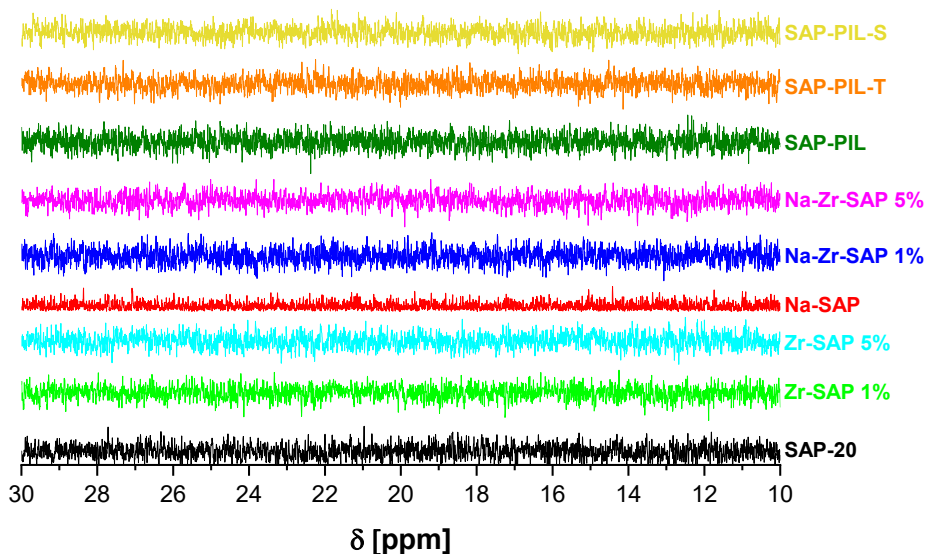


Figura 68: Spettri ^{31}P NMR nell'intervallo 10-30 ppm dei surnatanti dopo 24 ore delle reazioni con i materiali SAP-20, Zr-SAP 1%, Zr-SAP 5%, Na-Zr-SAP 1%, Na-Zr-SAP 5%, SAP-PIL, SAP-PIL-T e SAP-PIL-S.

Nella figura 69 sono riportati gli spettri ^{31}P NMR dei surnatanti del materiale “Na-Zr-SAP 1%” a tempi diversi come esempio. Analizzando gli spettri e l'andamento della reazione più nel dettaglio emerge che già dopo 1 h il segnale di malathion scompare completamente e appaiono i segnali dei sottoprodotti, che poi crescono nel tempo. Osservando le intensità si nota che il segnale a 115.76 ppm cresce più rapidamente nel tempo rispetto agli altri, suggerendo che le reazioni di idrolisi e di rottura del legame S-C procedano con cinetiche diverse. Dopo 24 h si osserva inoltre un debole segnale a 58.22 ppm, attribuibile all'acido *O,O*-dimetilfosforotionico¹⁵, il quale è uno dei possibili sottoprodotti di degradazione del malathion e ha origine dalla conversione a malaoxon seguita dalla scissione del legame S-P^{10,16}.

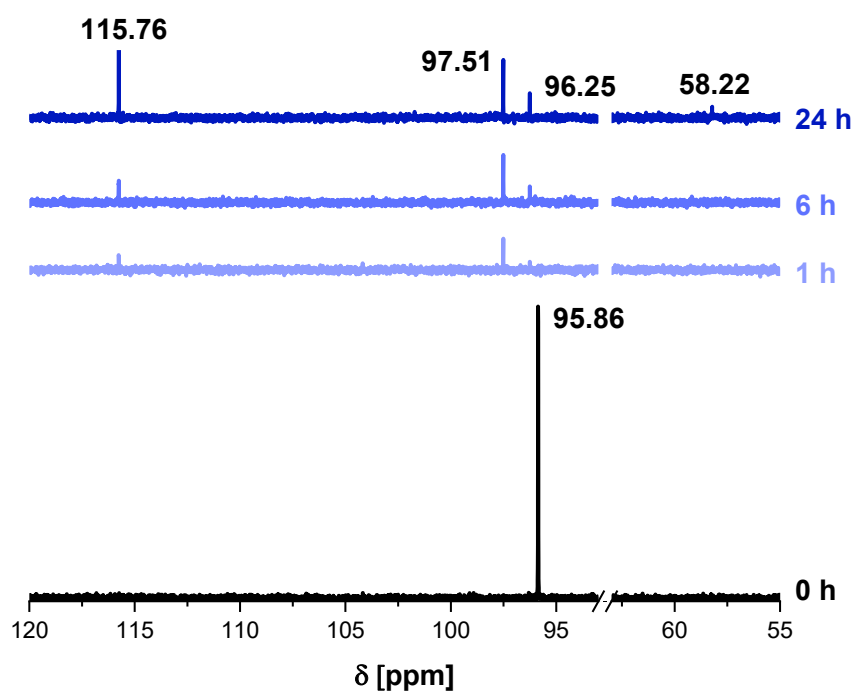


Figura 69: Spettri ^{31}P NMR dei surnatanti a tempi diversi della reazione con il materiale Na-Zr-SAP 1%.

Nella figura 70 sono infine riportati i profili di concentrazione dei malathion in presenza della serie di saponiti pilastrizzati. Questi materiali mostrano un andamento differente dai precedenti, caratterizzato da una più graduale diminuzione del substrato nel tempo. A differenza del paraoxon, in questo caso il materiale che contiene il minor quantitativo di Zr è anche l'unico con il quale il malathion è completamente scomparso nell'arco di 24 h di reazione. La saponite pilastrizzata con i gruppi SO_4^{2-} risulta essere quella meno efficiente fra tutte, e questa differenza può essere spiegata considerando che il materiale presenta una maggiore acidità che non aiuta nella degradazione del malathion (dato che viene invece favorita in condizioni basiche)¹³. Come nelle prove con il paraoxon, si sono registrate le medesime variazioni di pH, causate però dai materiali stessi (da pH 7 a circa 8-9).

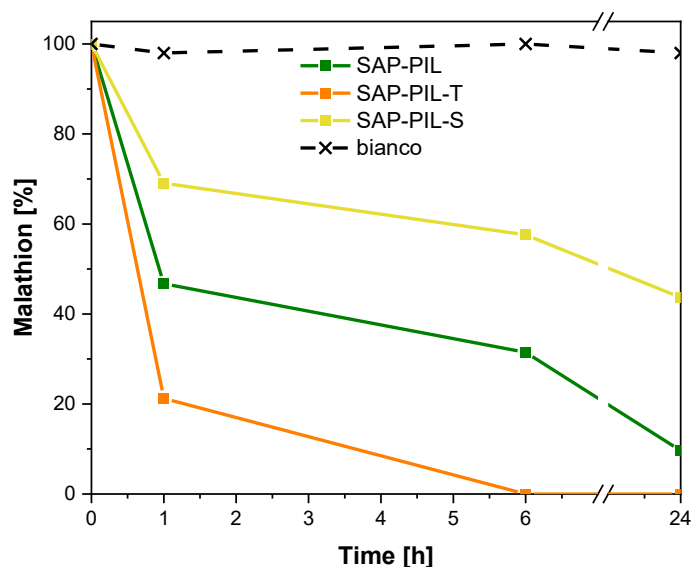


Figura 70: Profili di concentrazione del malathion senza materiale (bianco) e a contatto con i materiali SAP-PIL, SAP-PIL-T, SAP-PIL-S.

Nella figura 71 sono riportati gli spettri ^{31}P NMR della soluzione madre e dei surnatanti delle argille pilastrizzate dopo 24 h di reazione. Come già suggerito dalla curva, nello spettro del surnatante del materiale “SAP-PIL-S” si osserva ancora un intenso picco del malathion e due deboli segnali dovuti a prodotti di idrolisi, confermandone la bassa attività catalitica. Per gli altri due materiali, invece, si osserva la quasi completa scomparsa del segnale del malathion e la comparsa dei picchi dei sottoprodotti di degradazione descritti in precedenza, suggerendo che il meccanismo di degradazione sia il medesimo. Gli spettri confermano la migliore efficacia del materiale “SAP-PIL-T”, in quanto si osserva la completa scomparsa del segnale a 95.86 ppm e una maggiore intensità dei picchi dei sottoprodotti.

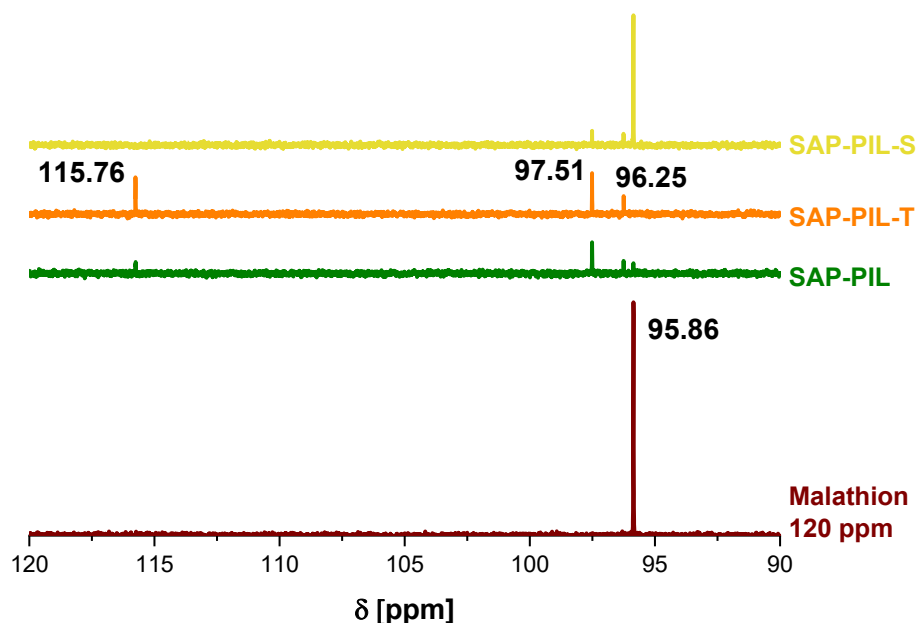


Figura 71: Spettri ^{31}P NMR dei surnatanti dopo 24 ore delle reazioni con i materiali SAP-PIL, SAP-PIL-T e SAP-PIL-S.

Nella figura 72 sono riportati gli spettri ^{31}P NMR dei surnatanti del materiale SAP-PIL-T a tempi diversi come esempio. Dai dati emerge che, a differenza delle saponiti sodiche, il segnale del malathion scompare completamente solo dopo sei ore di contatto; allo stesso modo, anche il segnale del dimetil ditifosfato appare dopo questo tempo. Si osserva la graduale crescita dei segnali dei sottoprodotti e la comparsa di un debole segnale a 58.22 ppm dovuto all'acido *O,O*-dimetilfosforotionico¹⁶. Gli spettri raccolti sembrano quindi suggerire che il meccanismo di degradazione sia il medesimo che avviene con le argille sodiche, ma con la differenza che in questo caso le reazioni avvengono con una cinetica più lenta. Concludendo, è possibile affermare che anche questi materiali sono in grado di degradare con efficacia il malathion, convertendolo in molecole meno pericolose¹⁰.

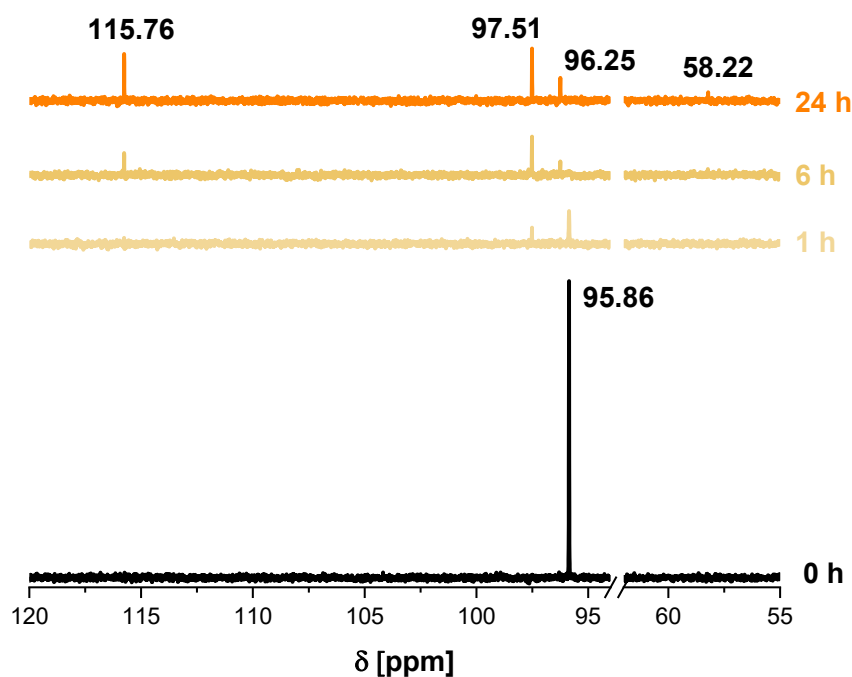


Figura 72: Spettri ^{31}P NMR dei surnatanti a tempi diversi della reazione con il materiale SAP-PIL-T.

3.1.6 Analisi elementare CHNS

Per valutare la quantità di molecole rimaste adsorbite sui catalizzatori dopo le prove, i materiali sono stati sottoposti ad analisi elementare CHNS prima e dopo le prove catalitiche. Nella tabella 11 sono riportati i valori ottenuti, i campioni sono seguiti dalla sigla “pre” per indicare l’analisi prima delle prove di decontaminazione e “post” per le analisi successive. Tutti i materiali mostrano già prima delle prove piccole quantità di carbonio, questo è dovuto a impurità adsorbite e a residui di sintesi. Tutti i materiali mostrano un incremento nel contenuto di C e S dovuto al malathion e a prodotti adsorbiti sulla superficie. Il materiale “SAP-PIL-S” mostra una significativa diminuzione nel quantitativo di zolfo presente che passa da circa il 2% a 0.6%, il quale suggerisce che parte dei gruppi SO_4^{2-} presenti sulla superficie siano stati rimossi in seguito al contatto con la soluzione di malathion, in modo simile a quanto osservato con il paraoxon. Questo suggerisce una bassa stabilità di questi gruppi in presenza di questi due composti organofosforici

Materiale	N (%)	C (%)	H (%)	S (%)
Zr-SAP 1% pre	-	0.57	2.45	-

Zr-SAP 1% post	-	1.41	2.06	0.39
Zr-SAP 5% pre	-	0.94	1.78	-
Zr-SAP 5% post	-	1.63	2.01	0.33
Na-Zr-SAP 1% pre	-	0.44	1.52	-
Na-Zr-SAP 1% post	-	1.29	1.67	0.28
Na-Zr-SAP 5% pre	-	0.34	1.61	-
Na-Zr-SAP 5% post	-	1.16	1.33	0.22
SAP-PIL pre	-	0.11	1.73	-
SAP-PIL post	-	0.97	1.89	0.15
SAP-PIL-T pre	-	0.06	1.60	-
SAP-PIL-T post	-	1.55	1.87	0.13
SAP-PIL-S pre	-	0.04	1.48	2.06
SAP-PIL-S post	-	1.15	1.40	0.60

Tabella 11: Profili compositivi ottenuti mediante analisi CHNS dei materiali prima e dopo le prove di abbattimento di malathion.

3.1.7 Prove di decontaminazione con aggiunta di H₂O₂

Fra i vari metodi di decontaminazione del malathion è noto l'utilizzo di agenti ossidanti come le specie reattive dell'ossigeno (*reactive oxygen species* o ROS) generati tramite luce UV o processi di attivazione di H₂O₂, i ROS sono in grado di degradare la molecola attraverso reazioni di ossidazione⁸. È noto anche che vari metalli di transizione, come lo zirconio, siano in grado di catalizzare reazioni di ossidazione basate sull'attivazione di H₂O₂ per generare ROS^{17,18}. Per queste ragioni sono state condotte alcune prove esplorative nelle stesse condizioni ma aggiungendo 72 µL di perossido di idrogeno al 30 % (9.8 M). Nella figura 73 sono riportati i profili di concentrazione delle prove svolte in presenza di H₂O₂ sui solidi SAP-PIL, SAP-20 e un bianco di riferimento. Le curve mostrano che la sola presenza di H₂O₂ non causa una significativa degradazione del malathion nell'arco di 24 h (riduzione del 5%). La sinergia fra l'ossidante e i materiali invece sembra promuovere efficacemente la degradazione del malathion, in quanto si osserva una più marcata diminuzione del substrato residuo dopo 24 ore rispetto alle prove senza H₂O₂.

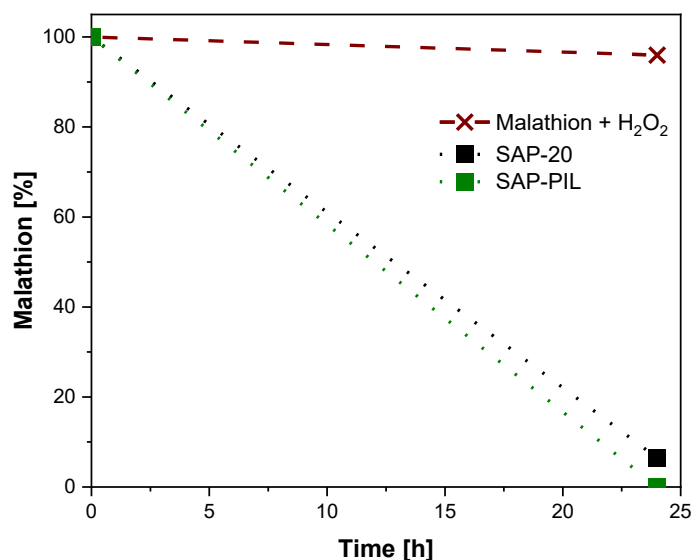


Figura 73: Profili di concentrazione del malathion nelle prove con H₂O₂ dei materiali SAP-20, SAP-PIL e un bianco di riferimento.

Nella figura 74 sono riportati gli spettri ³¹P NMR dei surnatanti delle reazioni con H₂O₂ dopo 24 ore. Gli spettri appaiono molto diversi rispetto a quelli delle prove senza aggiunta di H₂O₂. Nel caso della SAP-20 si osserva ancora il picco del malathion a 95.86 ppm, accompagnato da un altro debole picco a 2.96 ppm attribuibile alla formazione di dimetil fosfato, prodotto della degradazione ossidativa della molecola^{8,19}. Data la bassa intensità del segnale è ragionevole supporre che solo una piccola quantità di malathion sia stato effettivamente degradato in queste condizioni, mentre la parte restante è stata principalmente adsorbita dall'argilla; è quindi possibile affermare che la saponite non funzionalizzata non sia in grado di attivare in modo significativo l'H₂O₂ per la generazione di ROS. Nel caso del materiale SAP-PIL invece, si osserva la completa scomparsa del malathion e la contemporanea comparsa di segnali dovuti ai suoi sottoprodotti di degradazione: è presente un debole picco a 97.51 ppm ascrivibile ad un prodotto idrolizzato del substrato organico (DMM o derivati carbossilici), seguito da un picco a 58.22 ppm dovuto all'acido *O,O*-dimetilfosforotionico e da un altro a 2.96 ppm dovuto al dimetil fosfato^{8,15,19}. Nella figura 75 è riportato uno schema del processo di degradazione ossidativa del malathion⁸. È importante sottolineare che non si è osservata in nessuno degli spettri la presenza di malaoxon, testimoniando che l'ossidazione procede rapidamente e che questo pericoloso intermedio viene completamente convertito nelle forme più ossidate meno tossiche, che sono state invece rilevate dall'analisi. La presenza di questi segnali indica che le strutture di ZrO₂ contenuta nell'argilla sono state in grado

di attivare efficacemente l' H_2O_2 , generando specie ROS le quali sono responsabili della desolforazione ossidativa del malathion^{8,17}.

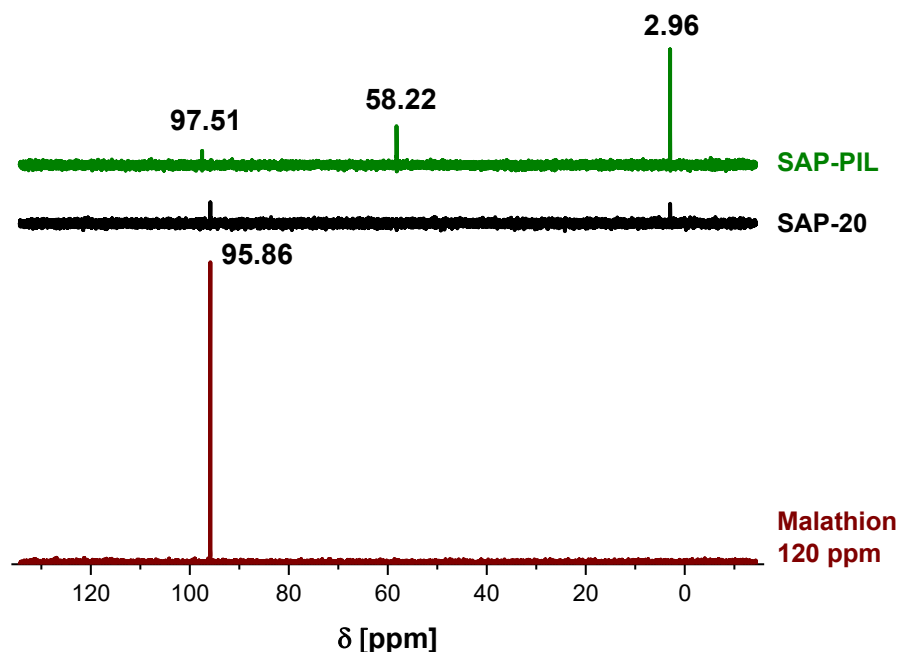


Figura 74: Spettri ^{31}P NMR dei surnatanti dopo 24 ore delle reazioni con H_2O_2 dei materiali SAP-20 e SAP-PIL.

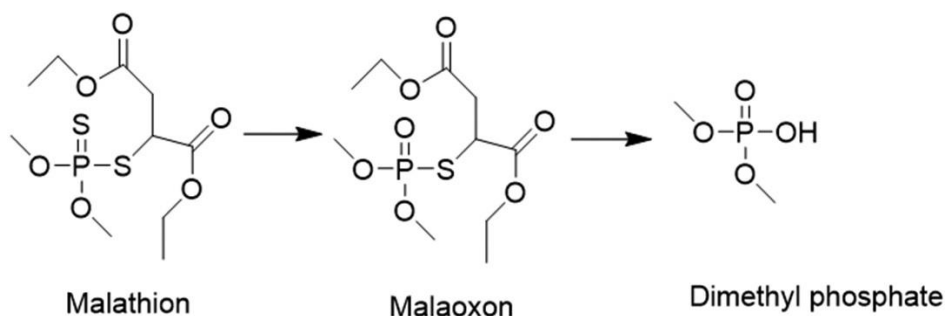


Figura 75: Schema del processo di degradazione ossidativa del malathion⁸.

3.1.8 DMMP

È stata testata l'attività di tutti i materiali nei confronti di un composto simulante di agenti nervini, dimetil metil fosfonato, DMMP. Le prove sono state condotte con una concentrazione del substrato pari a 350 ppm e nelle medesime condizioni delle prove precedenti. Nella figura 76 sono riportate le curve ottenute delle saponiti e delle argille

pilastrizzate. Dai dati emerge che, indipendentemente dal materiale, non avviene nessuna significativa diminuzione del DMMP presente in soluzione.

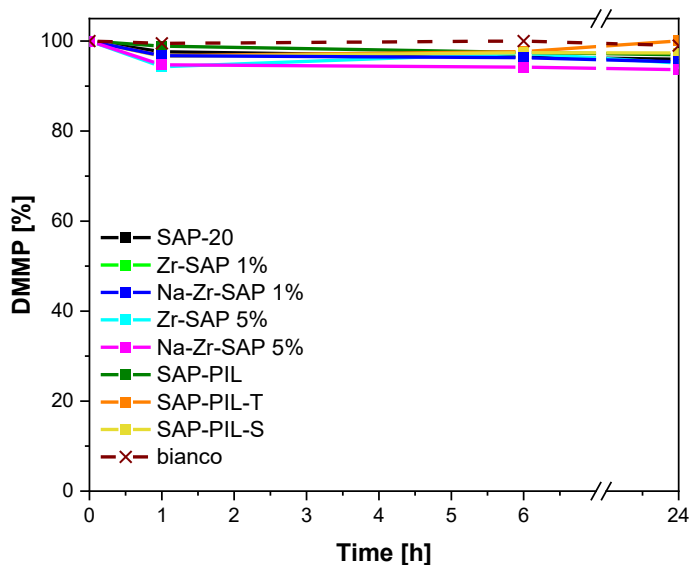


Figura 76: Profili di concentrazione del DMMP durante le prove con: SAP-20, Zr-SAP 1%, Zr-SAP 5%, Na-Zr-SAP 1%, Na-Zr-SAP 5%, SAP-PIL, SAP-PIL-T, SAP-PIL-S e del riferimento senza materiale (bianco).

Nella figura 77 sono riportati a titolo di esempio gli spettri ^{31}P NMR della soluzione madre di DMMP e del surnatante dopo 24 h della reazione con il materiale “SAP-PIL”. Nello spettro della soluzione madre si osserva un solo e intenso picco a 38.48 ppm, attribuito al DMMP²⁰. Come anticipato dalle curve, non si osserva nessuna significativa diminuzione dell’intensità del segnale a 38.8 ppm e nessun nuovo picco dovuto ad eventuali sottoprodotti di degradazione; gli spettri confermano quindi la totale inattività dei materiali nei confronti di questo substrato.

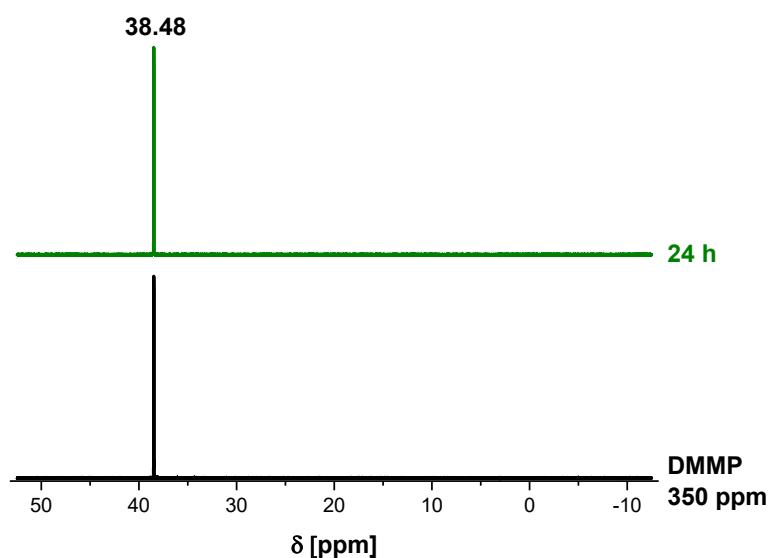


Figura 77: spettri ^{31}P NMR del surnatante dopo 24 di reazione con il materiale SAP-PIL e della soluzione madre di DMMP.

3.2 Studio della reattività in solvente organico

Per valutare il comportamento dei materiali in un solvente aprotico, ma polare, le prove sono state ripetute nelle stesse condizioni, utilizzando come solvente etil acetato (EtOAc) anidro. Le reazioni sono state monitorate analizzando i surnatanti mediante GC-FID.

3.2.1 Paraoxon

Nella figura 78 sono riportate le curve ottenute per le saponiti. Dai dati emerge che il materiale Na-SAP è completamente inattivo nei confronti del substrato; le argille con zirconio invece mostrano tutte un comportamento molto simile, caratterizzato da una debole attività, in quanto la diminuzione del paraoxon rilevata non supera il 40% nell'arco di 24 ore. Si osserva anche un aumento della concentrazione di paraoxon a 24 h: questo è dovuto a fenomeni di successivo desorbimento del substrato, suggerendo un meccanismo di adsorbimento della molecola piuttosto che di degradazione.

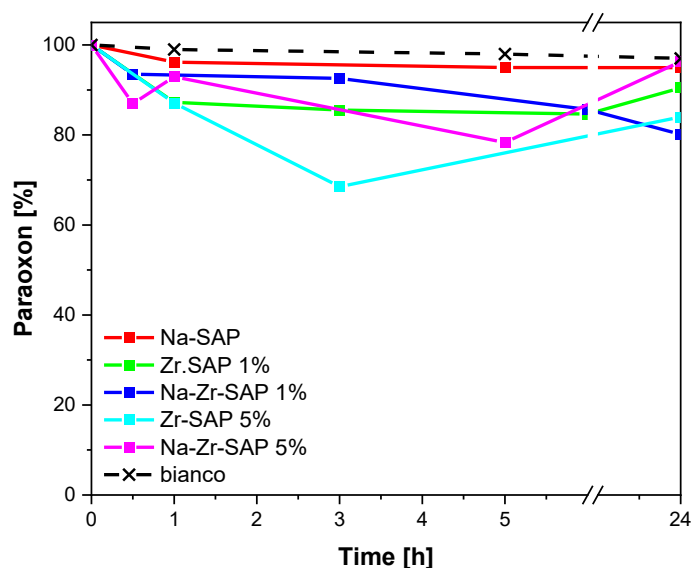


Figura 78: Profili di concentrazione del paraoxon in EtOAc senza solido (bianco) e a contatto con i materiali Na-SAP, Zr-SAP 1%, Na-Zr-SAP 1%, Zr-SAP 5%, Na-Zr-SAP 5%.

Nella figura 79 sono riportati gli andamenti di abbattimento di paraoxon in presenza di argille pilastriate. Anche in questo caso si osserva un andamento altalenante, di forte instabilità, e caratterizzato da una bassa diminuzione del substrato in soluzione a contatto con le argille nel tempo.

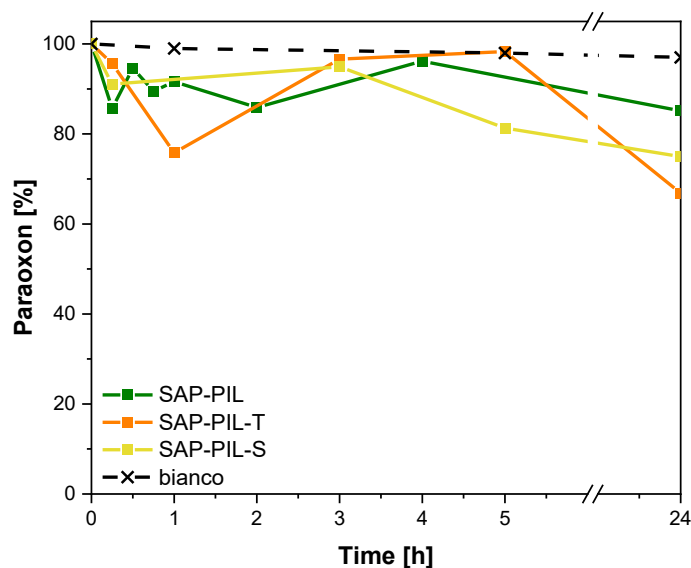


Figura 79: Profili di concentrazione del paraoxon in EtOAc senza solido (bianco) e a contatto con i materiali SAP-PIL, SAP-PIL-T, SAP-PIL-S.

Nella figura 80 sono riportati a titolo di esempio i cromatogrammi dei surnatanti a tempi diversi della reazione con il materiale “SAP-PIL”. Si osserva un intenso picco a 17.6 minuti, dovuto al paraoxon, che cala leggermente nel tempo e un altro debole segnale a 13 minuti dovuto al *p*-nitrofenolo; essendo questo picco molto poco intenso o è ragionevole supporre che non vi sia stata nessuna significativa degradazione. Variando il solvente quindi i materiali perdono la loro attività catalitica e sono solamente in grado di adsorbire piccole quantità dell’agrofarmaco.

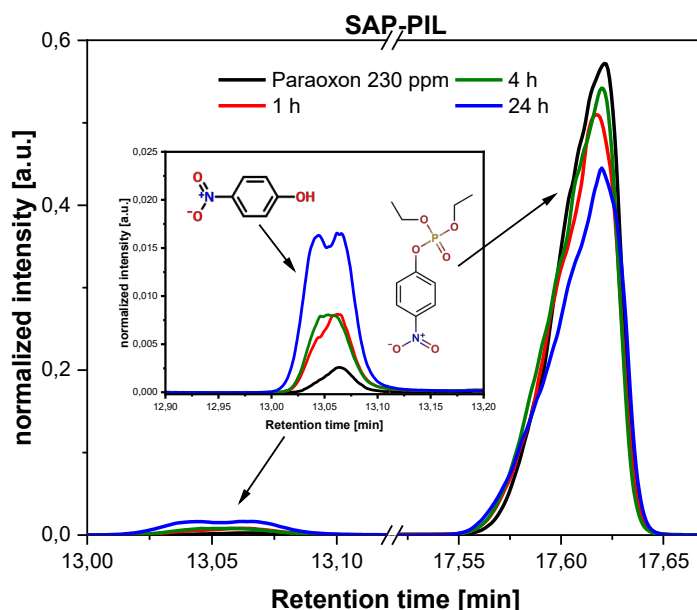


Figura 80: Cromatogrammi a tempi diversi dei surnatanti della reazione fra il materiale SAP-PIL e il Paraoxon in EtOAc.

3.2.2 Abbattimento di paraoxon in miscele di H₂O e EtOH

Viste le grandi differenze nel comportamento dei materiali nei confronti dei substrati variando il solvente, sono state condotte alcune prove di decontaminazione del paraoxon utilizzando come solvente varie miscele di acqua ed etanolo (EtOH). Nella figura 81 sono riportate le curve ottenute in etanolo puro, in acqua pura e in miscele EtOH/H₂O 4:1 e 1:1. Quello che emerge è che maggiore è il quantitativo di acqua presente e maggiore è l’attività nei confronti del substrato. Questo suggerisce che l’acqua giochi un ruolo fondamentale e sinergico con il materiale nella rimozione/degradazione del paraoxon.

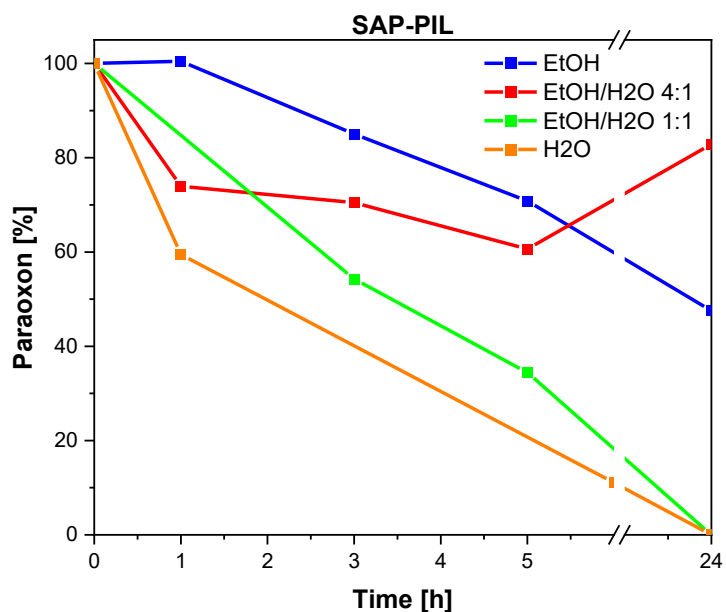


Figura 81: Profili di concentrazione del paraoxon in EtOAc a contatto con il materiale SAP-PIL e il Paraoxon in etanolo puro, in acqua pura e in miscele EtOH/H₂O 4:1 e 1:1.

Analizzando i cromatogrammi emerge che la degradazione avviene solamente quando la percentuale di acqua raggiunge almeno il 50% (1:1). Nella figura 82 sono riportati i cromatogrammi a tempi diversi della reazione con miscela EtOH/H₂O 1:1 e si vede come appaia un chiaro picco a 13.1 min, dovuto alla formazione di *p*-nitrofenolo.

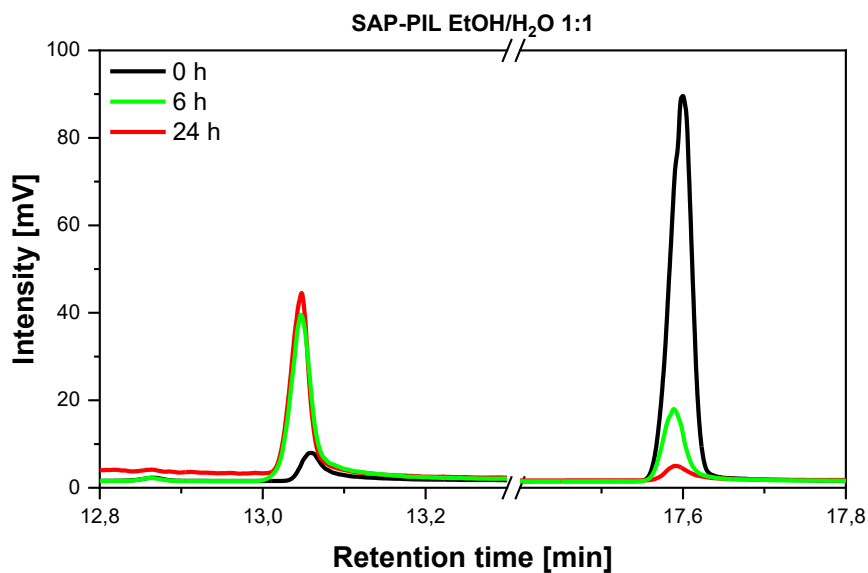


Figura 82: Cromatogrammi a tempi diversi dei surnatanti della reazione fra il materiale SAP-PIL e il Paraoxon in una miscela EtOH/H₂O 1:1.

Questo effetto è probabilmente dovuto al diverso comportamento della saponite in acqua e in solventi organici. In acqua infatti questa tipologia di argille possono subire fenomeni di rigonfiamento e di espansione che ne migliorano la sospensione e l'accessibilità dei siti, favorendo le reazioni catalitiche². Inoltre, i substrati testati hanno una scarsa affinità con l'acqua e questo fa sì che l'adsorbimento nella struttura dell'argilla sia favorito, e questo favorisce ulteriormente il contatto con i siti attivi (Zr-OH) dei materiali². Nei solventi organici, invece, i fenomeni di rigonfiamento sono sfavoriti a causa della loro inferiore polarità e questo preclude l'accesso ai siti dei materiali, limitandone l'attività^{2,21}.

3.2.3 Malathion

Nel caso del malathion le prove sono state condotte aggiungendo 72 μL di H_2O_2 30% (9.8 M). Nella figura 83 sono riportate le curve ottenute per tutti i materiali. Quello che emerge anche in questo caso si ha un comportamento differente da quello osservato in acqua, tutti i materiali mostrano un profilo simile e caratterizzato da una diminuzione del substrato che non supera il 40% e si osservano alcuni fenomeni di ri-desorbimento fino a 24 h.

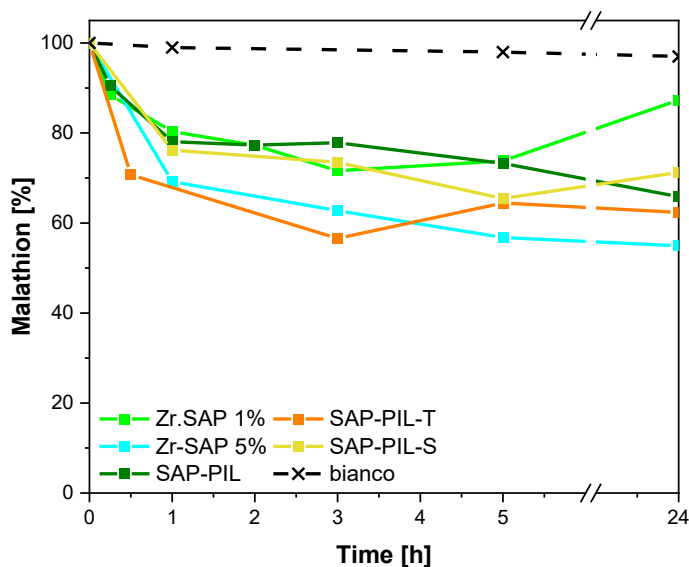


Figura 83: Profili di concentrazione del malathion in EtOAc senza solido (bianco) e a contatto con i materiali Zr-SAP 1%, Zr-SAP 5%, SAP-PIL, SAP-PIL-T, SAP-PIL-S.

Nella figura 84 sono riportati a titolo di esempio i cromatogrammi dei surnatanti a tempi diversi della reazione con il materiale “SAP-PIL”. Si osserva una diminuzione nel tempo del picco de malathion a 18 min e la comparsa di un picco meno intenso a 17.4 min,

dovuto alla formazione di malaoxon. Emerge quindi che è avvenuta una parziale ossidazione del substrato che però non ha portato alla sua completa degradazione, ma ne ha solo convertita una parte a malaoxon¹⁰. Si può quindi affermare che l'attività in EtOAc sia notevolmente minore a quella registrata in acqua.

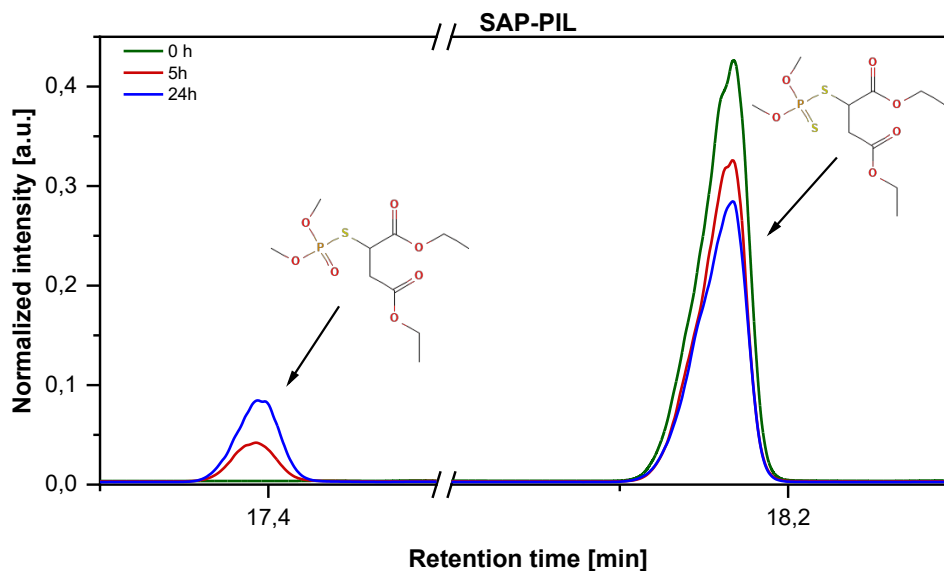


Figura 84: Cromatogrammi a tempi diversi dei surnatanti della reazione fra il materiale SAP-PIL e il malathion in EtOAc.

Vista la scarsa attività in EtOAc, sono state inoltre condotte alcune prove esplorative variando l'ossidante e la sua modalità di utilizzo per valutare se questo avrebbe cambiato l'esito delle reazioni. Sono state condotte due prove con il materiale "SAP-PIL": la prima aggiungendo una seconda aliquota di H₂O₂ dopo 6 h di reazione, mentre la seconda utilizzando come ossidante 100 µL di *ter*-butil idroperossido (TBHP.) Nella figura 85 sono riportati i risultati ottenuti. Per la prima prova si osserva il medesimo andamento, con però una lieve diminuzione del malathion dopo l'aggiunta dell'ossidante. Nella seconda prova, invece, si osserva un calo delle prestazioni. Queste prove sperimentali suggeriscono che la differente attività dipenda dal comportamento dei materiali nel solvente e non dal tipo di ossidante aggiunto.

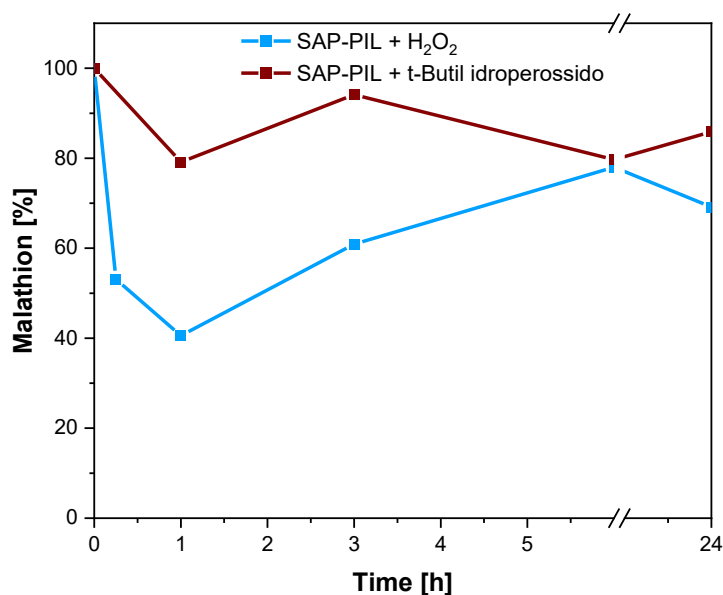


Figura 85: Profili di concentrazione del malathion in EtOAc a contatto con il materiale SAP-PIL e con l'utilizzo di *terz*-butil idroperossido o con l'aggiunta di H₂O₂.

3.2.4 DMMP

Nella figura 86 sono riportate le curve ottenute per le saponiti sodiche e con Zr. Tutti i profili sono caratterizzati da una rapida diminuzione del substrato, seguita da un plateau; emerge però una minore diminuzione de DMMP nel caso delle varianti sodiche delle argille. In questo caso si osserva una discreta diminuzione del substrato nel tempo, a differenza delle prove in acqua nelle quali non si osservava alcuna attività.

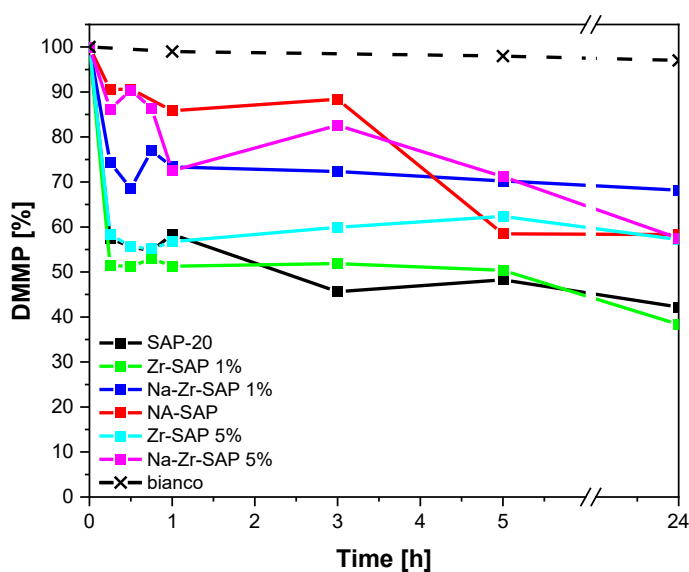


Figura 86: Profili di concentrazione del DMMP in EtOAc senza solido (bianco) e a contatto con i materiali SAP-20, Na-SAP, Zr-SAP 1%, Na-Zr-SAP 1%, Na-Zr-SAP 5%, Zr-SAP 5%.

Nella figura 87 sono riportate le curve ottenute per le saponiti pilastrizzate. Anche in questo caso si osserva una discreta diminuzione del substrato nell'arco di 24 h, soprattutto con il materiale "SAP-PIL-T".

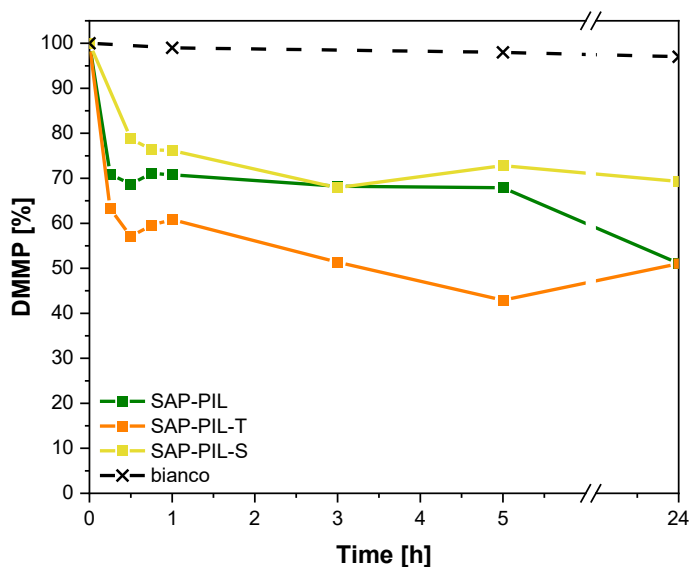


Figura 87: Profili di concentrazione del DMMP in EtOAc senza solido (bianco) e a contatto con i materiali SAP-PIL, SAP-PIL-T, SAP-PIL-S.

Nella figura 88 sono riportati a titolo di esempio i cromatogrammi dei surnatanti a tempi diversi della reazione con il materiale "SAP-PIL" (figura 87, curva verde). Nei cromatogrammi si osserva solamente un picco a 2.1 minuti dovuto a DMMP e non si apprezzano ulteriori segnali dovuti a sottoprodotti, e questo suggerisce che il materiale possa agire solo da adsorbente oppure che eventuali sottoprodotti di degradazione siano rimasti adsorbiti sul solido.

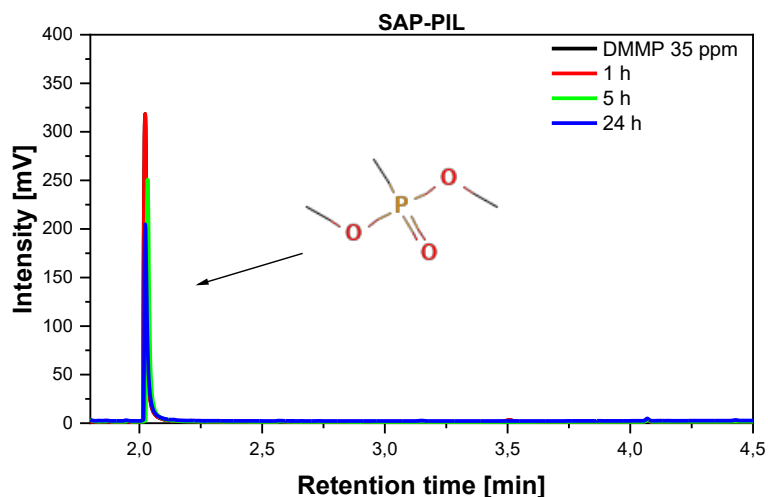


Figura 88: Cromatogrammi a tempi diversi dei surnatanti della reazione fra il materiale SAP-PIL e il DMMP in EtOAc.

La duplice natura di adsorbente e di catalizzatore nella decomposizione del DMMP in EtOAc delle saponiti è già stata documentata in letteratura, per questo il materiale “SAP-PIL” post-catalisi è stato sottoposto ad analisi ^{31}P NMR per verificare la presenza di prodotti di degradazione adesi sulla superficie²². Nella figura 89 è riportato lo spettro ^{31}P MAS ssNMR del materiale “SAP-PIL” dopo la prova di decontaminazione in EtOAc. Nello spettro si osserva un picco bene definito a 35 ppm dovuto al DMMP e una banda più larga nella regione dai 10 ai 30 ppm dovuta ai vari possibili sottoprodotti di degradazione^{22,23}. In questa regione cadono segnali associabili ad acido metilfosfonico (MPA), idrossimetilfosfonico (HMPA), dimetil fosfito (DMP) e vari esteri fosfonati²³. Queste molecole sono tutte prodotti di degradazione del DMMP, e la loro presenza testimonia l’avvenuta degradazione del substrato, che però non è totale, in quanto il catalizzatore viene probabilmente avvelenato dalle specie adsorbite^{22,23}.

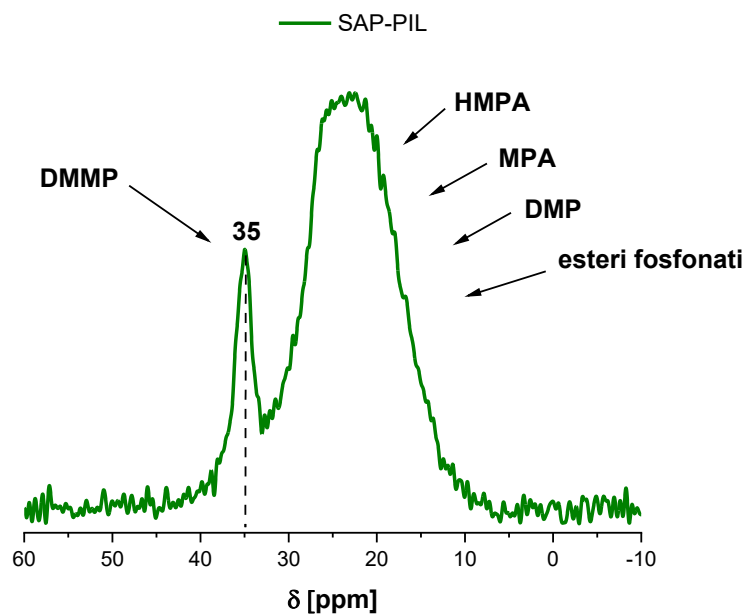


Figura 89: Spettro ^{31}P MAS NMR del materiale SAP-PIL dopo la prova di decontaminazione del DMMP in EtOAc.

3.2.5 Diazinon

Infine, è stata anche testata l'attività dei materiali nei confronti di diazinon. Le prove sono state eseguite in maniera analoga a quelle precedenti, aggiungendo 72 μL di H_2O_2 30% (9.8 M). Nella figura 90 sono riportate le curve ottenute. Tutti i materiali mostrano un andamento altalenante e caratterizzato da scarse diminuzioni del substrato, che solo nel caso dei materiali "Zr-SAP 1%" superano il 40%.

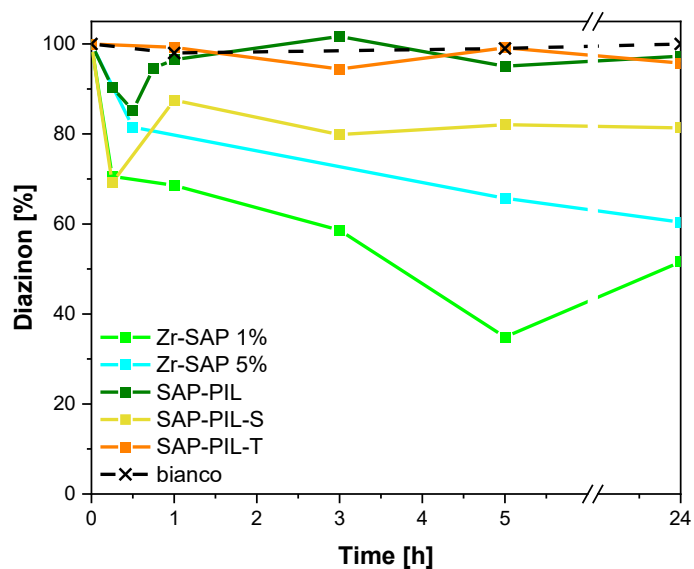


Figura 90: Profili di concentrazione del diazinon in EtOAc senza materiale (bianco) e a contatto con i materiali Zr-SAP 1%, Zr-SAP 5%, SAP-PIL, SAP-PIL-T e SAP-PIL-S.

Nella figura 91 sono riportati a titolo di esempio i cromatogrammi dei surnatanti a tempi diversi della reazione con il materiale “SAP-PIL”. Nel grafico si osserva un intenso picco a 16.4 minuti dovuto a diazinon, questo segnale diminuisce leggermente nel tempo. Si osserva anche un debole picco a 16.1 minuti, probabilmente dovuto alla formazione di piccole quantità di un qualche prodotto di degradazione del substrato. I cromatogrammi confermano che i materiali causano solamente una minima diminuzione del substrato nel tempo e una degradazione trascurabile.

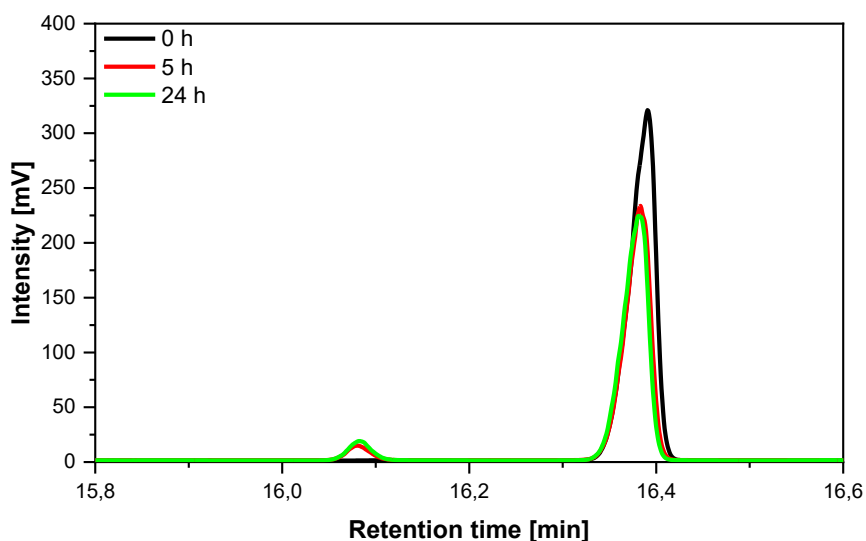


Figura 2: Cromatogrammi a tempi diversi dei surnatanti della reazione fra il materiale SAP-PIL e il Diazinon in EtOAc.

Bibliografia capitolo 3

- (1) Li, B.; Sun, P.; Zhen, J.; Gong, W.; Zhang, Z.; Jia, W.; Liang, G.; Pan, L. pH-Controlled UV–Vis Sensing Strategy for Indirect, Rapid Detection of Paraoxon Based on Molecular Form Conversion. *Sens. Actuators B Chem.* **2021**, *348*, 130715. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130715>
- (2) Marchesi, S.; Econdi, S.; Paul, G.; Carniato, F.; Marchese, L.; Guidotti, M.; Bisio, C. Nb(V)-Containing Saponite: A Versatile Clay for the Catalytic Degradation of the Hazardous Organophosphorus Pesticide Paraoxon under Very Mild Conditions. *Heliyon* **2024**, *10* (21), e39898. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e39898>
- (3) Pavez, P.; Millán, D.; Morales, J. I.; Castro, E. A.; López A., C.; Santos, J. G. Mechanisms of Degradation of Paraoxon in Different Ionic Liquids. *J. Org. Chem.* **2013**, *78* (19), 9670–9676. <https://doi.org/10.1021/jo401351v>
- (4) Saghir, S. A.; Ansari, R. A.; Munir, S. T. Fate of Chemicals Following Exposure III: Metabolism (Biotransformation). In *Encyclopedia of Toxicology (Fourth Edition)*; Wexler, P., Ed.; Academic Press: Oxford, 2024; pp 635–668. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824315-2.00050-6>
- (5) Shin, T.-W.; Kim, K.; Lee, I.-J. Spectrophotometric Determination of the Acid Dissociation Constants for Cacodylic Acid and P-Nitrophenol at Elevated Temperatures. *J. Solut. Chem.* **1997**, *26* (4), 379–390. <https://doi.org/10.1007/BF02767677>
- (6) Klopogge, T.; Ponce, C. Spectroscopic Studies of Synthetic and Natural Saponites: A Review. *Minerals* **2021**, *11*, 1–28. <https://doi.org/10.3390/min11020112>
- (7) Kadam, A. N.; Dhabbe, R. S.; Kokate, M. R.; Gaikwad, Y. B.; Garadkar, K. M. Preparation of N Doped TiO₂ via Microwave-Assisted Method and Its Photocatalytic Activity for Degradation of Malathion. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **2014**, *133*, 669–676. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.06.020>
- (8) Chai, X.; Cui, Y.; Xu, W.; Kong, L.; Zuo, Y.; Yuan, L.; Chen, W. Degradation of Malathion in the Solution of Acetyl Peroxyborate Activated by Carbonate: Products, Kinetics and Mechanism. *J. Hazard. Mater.* **2021**, *407*, 124808. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124808>
- (9) Hitt, D. M.; Belabassi, Y.; Suhy, J.; Berkman, C. E.; Thompson, C. M. Chemoenzymatic Resolution of *Rac*-Malathion. *Tetrahedron Asymmetry* **2014**, *25* (6), 529–533. <https://doi.org/10.1016/j.tetasy.2014.02.013>

- (10) Jensen, I. M.; Whatling, P. Chapter 71 - Malathion: A Review of Toxicology. In *Hayes' Handbook of Pesticide Toxicology (Third Edition)*; Krieger, R., Ed.; Academic Press: New York, 2010; pp 1527–1542. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374367-1.00071-9>
- (11) Schopfer, L. M.; Tacal, O.; Masson, P.; Lockridge, O. Kinetic Analysis Suggests That Malathion at Low Environmental Exposures Is Not Toxic to Humans. *PLOS ONE* **2025**, *20* (10), e0335361. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0335361>
- (12) Bansal, V.; Dohhen, K. C.; Sarin, R.; Sarpal, A. S.; Bhatnagar, A. K. Sulphur-Phosphorus Components in Gear Oils: Part 1, Oxidation Stability Studies by ³¹P-NMR Spectroscopic Techniques. *Tribol. Int.* **2002**, *35* (12), 819–828. [https://doi.org/10.1016/S0301-679X\(02\)00066-X](https://doi.org/10.1016/S0301-679X(02)00066-X)
- (13) Battala, G.; Yadamari, T.; Korivi, S. K.; Gurijala, R. N.; Singhal, R. K. Study on Degradation of Malathion and Phorate in Various Environmental Matrices. *Afr. J. Environ. Sci. Technol.* **2012**, *6* (5), 224–228. <https://doi.org/10.5897/AJEST11.298>
- (14) Casida, J. E.; Quistad, G. B. Organophosphate Toxicology: Safety Aspects of Nonacetylcholinesterase Secondary Targets. *Chem. Res. Toxicol.* **2004**, *17* (8), 983–998. <https://doi.org/10.1021/tx0499259>
- (15) Klein, H.-F. Practical Interpretation of P-31 NMR Spectra and Computer Assisted Structure Verification. Von Louis D. Quin Und Antony J. Williams. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44* (45), 7331–7331. <https://doi.org/10.1002/anie.200485333>
- (16) Pehkonen, S.; Zhang, Q. The Degradation of Organophosphorus Pesticides in Natural Waters: A Critical Review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. - CRIT REV ENV SCI TECHNOL* **2002**, *32*, 17–72. <https://doi.org/10.1080/10643380290813444>
- (17) Maksimchuk, N. V.; Evtushok, V. Yu.; Zalomaeva, O. V.; Maksimov, G. M.; Ivanchikova, I. D.; Chesalov, Y. A.; Eltsov, I. V.; Abramov, P. A.; Glazneva, T. S.; Yanshole, V. V.; Kholdeeva, O. A.; Errington, R. J.; Solé-Daura, A.; Poblet, J. M.; Carbó, J. J. Activation of H₂O₂ over Zr(IV). Insights from Model Studies on Zr-Monosubstituted Lindqvist Tungstates. *ACS Catal.* **2021**, *11* (16), 10589–10603. <https://doi.org/10.1021/acscatal.1c02485>
- (18) Sobańska, K.; Pietrzyk, P.; Sojka, Z. Generation of Reactive Oxygen Species via Electroprotic Interaction of H₂O₂ with ZrO₂ Gel: Ionic Sponge Effect and pH-Switchable Peroxidase- and Catalase-Like Activity. *ACS Catal.* **2017**, *7* (4), 2935–2947. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b00189>

- (19) Christanell, L.; König, K.-J.; Holzinger, J.; Schütz, A. K.; Fingerhut, B. P. Molecular Origin of ^{31}P NMR Chemical Shifts of Phosphate Groups with Bivalent Counterions. *J. Phys. Chem. B* **2026**, *130* (24), 6106–6119. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6c00857>
- (20) Barry, J. A.; McGovern, K. A.; Lien, Y. H. H.; Ashmore, B.; Gillies, R. J. Dimethyl Methylphosphonate (DMMP): A Phosphorus-31 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopic Probe of Intracellular Volume in Mammalian Cell Cultures. *Biochemistry* **1993**, *32* (17), 4665–4670. <https://doi.org/10.1021/bi00068a026>
- (21) Suquet, H.; Iiyama, J. T.; Kodama, H.; Pezerat, H. Synthesis and Swelling Properties of Saponites with Increasing Layer Charge. *Clays Clay Miner.* **1977**, *25* (3), 231–242. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1977.0250310>
- (22) Econdi, S.; Nazarkulova, S.; Marchesi, S.; Bisio, C.; Burkitbayev, M.; Guidotti, M. Fe-Exchanged Natural Bentonites from Kazakhstan as Multifunctional Solids for Decontamination from Hazardous Chemicals: Structure–Reactivity Relationships Under Mild Conditions. *Molecules* **2026**, *31* (10), 1771. <https://doi.org/10.3390/molecules31101771>
- (23) Knagge, K.; Johnson, M.; Grassian, V. H.; Larsen, S. C. Adsorption and Thermal Reaction of DMMP in Nanocrystalline NaY. *Langmuir* **2006**, *22* (26), 11077–11084. <https://doi.org/10.1021/la061341e>

4. Conclusioni

Il presente lavoro di tesi si è proposto di sviluppare e caratterizzare materiali argillosi sintetici (saponiti) modificata con zirconio(IV), e valutandone l'efficacia nella decontaminazione di composti organofosforici (OP) ad elevata tossicità quali fitofarmaci (paraoxon, malathion e diazinon) e simulanti di agenti nervini a uso bellico (DMMP). La scelta dello zirconio quale centro cataliticamente attivo risiede nelle sue spiccate proprietà come acido di Lewis 'duro' (*hard*) e nella sua capacità di promuovere reazioni di idrolisi in ambiente acquoso. L'impiego della saponite, un fillosilicato appartenente al gruppo delle smectiti con struttura 2:1 T-O-T tri-ottaedrica, ha offerto una matrice tridimensionale versatile e termicamente stabile, modulabile sia nella composizione dello strato tetraedrico e ottaedrico, sia nella reattività dello spazio interlamellare.

La preparazione delle saponiti modificate con zirconio ha seguito due strategie di sintesi distinte: da un lato 1) l'incorporazione diretta (*one-pot*) dello zirconio nella struttura cristallina durante la sintesi idrotermale della saponite, dall'altro 2) il processo di pilastrizzazione (*pillaring*) che ha portato alla formazione di pilastri di zirconia (ZrO_2) fra le lamelle dell'argilla, eseguito tramite intercalazione post-sintesi di policationi di Zr nell'interlayer della saponite seguita da trattamento termico in ambiente ossidante. Sono state preparate diverse argille pilastrizzate andando a variare la natura dei policationi intercalati: utilizzando ottameri, tetrameri e policationi con gruppi SO_4^{2-} . La sintesi della saponite non modificata o tal quale, utilizzata come matrice di base per la preparazione dei sistemi pilastrizzati (previo scambio con ioni Na^+), è stata inoltre condotta modificando la procedura idrotermale classica, andando a sostituire la fonte di silicio tradizionalmente usata (silice pirogenica), l'idrossido di sodio e una buona parte dell'acqua di sintesi con il silicato di sodio commerciale.

La caratterizzazione strutturale, tessiturale e spettroscopica dei materiali ottenuti, condotta tramite approccio multi-tecnica, ha fornito importanti informazioni sulle differenti collocazioni del metallo e sul loro diretto impatto sulla reattività del sistema argilloso nei confronti dei substrati organofosforici testati. Nelle saponiti sintetizzate via *one-pot*, lo zirconio si colloca prevalentemente all'interno dello strato ottaedrico del silicato attraverso sostituzione isomorfa; tale configurazione, pur modificando le

proprietà elettroniche e di carica del reticolo, limita l'accessibilità diretta del centro metallico da parte dei substrati indagati. Al contrario, la pilastrizzazione interlamellare consente di introdurre pilastri ossidici di zirconio che mantengono stabilmente separati i foglietti argillosi, generando un'alta porosità e garantendo una maggiore esposizione dei siti attivi. I risultati ottenuti mediante diffrazione di raggi X su polveri, microscopia HR-TEM e analisi di fisisorbimento di N₂ a 77 K hanno confermato che la formazione dei pilastri di zirconio produce una marcata espansione del piano reticolare basale, associato alla distanza dell'interlayer, creando una rete mesoporosa interlamellare accessibile e stabile. Le indagini di spettroscopia UV-Vis DR hanno confermato la natura delle specie di zirconio presenti nelle argille pilastrizzate, mettendo in risalto come nelle argille dove Zr è stato aggiunto direttamente nel gel di sintesi sia presente una piccola quantità di ossido extrareticolare. La riuscita dei processi di pilastrizzazione è stata testimoniata inoltre dal completo scambio dei cationi interlamellari nativi del derivato sodico di partenza usato nella procedura di pilastrizzazione (Na⁺), verificata tramite ²³Na ssNMR.

I materiali preparati sono stati testati per la decontaminazione di dietil (4-nitrofenil) fosfato (paraoxon), dietil 2-[(dimetossifosforotioil)solfanil]butandioato (malathion), *O,O*-dietil *O*-2-isopropil-6-metilpirimidin-4-il fosforotioato (diazinon) e dimetil metilfosfonato (DMMP) in ambiente acquoso e in acetato di etile (AcOEt) in condizioni blande (temperatura e pressione ambientale). Le reazioni condotte in solvente organico aprotico (EtOAc) hanno consentito di approfondire la reattività dei materiali nei confronti dei fitofarmaci in un ambiente controllato, mostrando però che in questo contesto i materiali preparati risultino generalmente inefficaci. La valutazione dell'attività catalitica in ambiente acquoso ha invece evidenziato un comportamento radicalmente diverso. Le saponiti con Zr in struttura hanno mostrato una prevalente capacità adsorbente e non catalitica, quest'ultima dovuta probabilmente alla minore accessibilità dei centri metallici strutturali, come evidenziato dalle analisi di caratterizzazione chimico-fisica. Le saponiti pilastrizzate, invece, hanno esibito un'eccezionale efficienza nell'abbattimento catalitico dei fitofarmaci organofosforici. Nel caso del paraoxon-etile, l'idrolisi eterogenea promossa dalle saponiti pilastrizzate prosegue fino a conversione completa del substrato dopo 24 h, con formazione esclusiva di prodotti di scissione non tossici e senza rilascio di sottoprodotti indesiderati. Analogamente, la degradazione del malathion avviene in maniera completa, portando a sottoprodotti non nocivi senza la formazione del metabolita secondario tossico (malaoxon) e dimostrando la duplice funzionalità dei siti attivi di

zirconio, capaci di operare anche attraverso percorsi di desolforazione ossidativa con aggiunte di H_2O_2 . Un aspetto di fondamentale rilievo emerso da queste prove riguarda quindi il ruolo determinante dell'acqua nel meccanismo di reazione. L'ambiente acquoso favorisce infatti un efficace rigonfiamento (*swelling*) della struttura lamellare e la solvatazione dei canali porosi, facilitando la diffusione delle molecole di substrato verso i centri catalitici di zirconio. La stabilità e la robustezza dei catalizzatori pilastrizzati in acqua sono state confermate da prove di riutilizzo consecutivo con paraoxon, durante le quali il materiale ha mantenuto inalterata la propria reattività per più cicli catalitici senza subire fenomeni significativi di disattivazione o di lisciviazione (*leaching*) del metallo. Inoltre, i test condotti su matrici acquose reali contaminate con paraoxon in laboratorio, prelevate da corsi d'acqua naturali, hanno dimostrato che l'attività catalitica si mantiene elevata anche in presenza di specie ioniche concorrenti e materia organica naturale, confermando l'applicabilità concreta del sistema in contesti ambientali reali. Parallelamente, è stata studiata l'attività decontaminante dei solidi in solvente aprotico nei confronti del simulante di agenti nervini DMMP. Le indagini ^{31}P ssNMR hanno permesso di tracciare le specie intermedie e i prodotti di degradazione adsorbiti alla superficie dei solidi, confermando la degradazione del substrato e la capacità dello zirconio di coordinare saldamente il gruppo fosfonile ($\text{P}=\text{O}$), attivandolo efficacemente verso l'attacco nucleofilo. Le prove con questo substrato in ambiente acquoso, invece, non hanno dato risultati rilevanti in termini di capacità né adsorbente né catalitica dei materiali testati.

In conclusione, il presente lavoro di ricerca di Tesi Magistrale ha dimostrato come la modificazione strutturale della saponite mediante pilastrizzazione con zirconio rappresenti una strategia altamente efficace e versatile per la progettazione di catalizzatori artificiali e sistemi eterogenei avanzati per la decontaminazione ambientale di composti organofosforici tossici. L'integrazione di un'alta area superficiale e mesoporosità accessibile e di centri metallici acidi di Lewis fortemente attivi rende questi materiali degli ottimi candidati di primario interesse per l'impiego in contesti di decontaminazione in condizioni reali. Gli sviluppi futuri di questo filone di ricerca potranno essere rivolti all'ottimizzazione dei processi di pilastrizzazione, alle prove con nuovi supporti e/o a test con substrati differenti.

5. Appendice Strumentale

5.1 Metodi di caratterizzazione chimico-fisica

5.1.1 Diffrazione di raggi X di polveri (PXRD)

Le misure PXRD sono state condotte su un diffrattometro da polveri Bruker D8 Advance Powder Diffractometer (Karlsruhe, Germania), operante in geometria Bragg-Brentano, con un anodo di rame (Cu) dotato di filtro di nichel (Ni) e con un rivelatore ad alta risoluzione Lynxeye XE-T. Le ottiche Trio e Twin/Twin sono montate sul sistema XRD modulare DaVinci.Design. Il tubo a raggi X dello strumento opera con una radiazione monocromatica $\text{Cu-K}\alpha 1 = 1.54062 \text{ \AA}$, con intensità di corrente e differenza di potenziale elettrico di esercizio impostate rispettivamente a 40 mA e 40kV, e con fenditure divergenti primarie a variazione automatica e fenditure di Soller primarie e secondarie da 2.5° . I profili di diffrazione sono stati registrati nell'intervallo 2θ compreso tra 1.5° e 70° a temperatura ambiente con un metodo accoppiato 2θ - θ con modalità di scansione rapida continua PSD, velocità di scansione di 0.200 s/passaggio e ampiezza del passo 2θ (incremento) di 0.01° , sincronizzazione automatica della lama di schermatura dalla diffusione dei raggi X dovuta alle molecole nell'aria (*air scatter knife*) e delle fenditure e con illuminazione fissa del campione impostata a 15 mm.

5.1.2 Determinazione della capacità di scambio cationica (C.E.C)

Le misure di capacità di scambio cationico (CEC) sono state condotte in conformità con la norma ISO 23470:2018¹. In un vial di vetro da 20 mL sono stati dispersi 0.200 g di argilla, precedentemente scambiata con ioni Na^+ (sol. satura di NaCl), in 10 mL di una soluzione 0.02 M di Co^{3+} , precedentemente preparata dissolvendo 52.9 mg di cloruro di esamminocobalto(III) in 10 mL di H_2O ultrapura in un matraccio da 10 mL. La sospensione è stata posta in agitazione a temperatura ambiente (r.t.) per 60 h. Trascorso questo tempo, la sospensione è stata centrifugata a 8500 rpm per 5 minuti per separare il solido dal surnatante, il quale è stato misurato con uno spettrofotometro UV-Vis PerkinElmer LAMBDA 900 UV-Vis-NIR (Waltham, MA, USA) per determinare la quantità di Co^{3+} rimasta in soluzione. È stata misurata l'assorbanza della banda di assorbimento a 475 nm del Co^{3+} (*d-d* spin-allowed Laporte-forbidden electronic transition

of Co^{3+} , $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{T}_{1g}$), e sostituendola nell'equazione della retta di taratura (ottenuta a partire da sol. standard di cloruro di esamminocobalto(III) 0.05-0.03-0.02-0.01-0.005-0.003-0.001 M):

$$Y\{\text{Absorbance}\} = 56.1583 \cdot X\{C\} \quad (y = mx + q, q = 0)$$

È stata calcolata la concentrazione di ioni Co^{3+} rimasti soluzione e, di conseguenza, la quantità di cationi scambiati dal materiale, da cui si ricava la CEC dell'argilla.

5.1.3 Spettrofotometria di fluorescenza di raggi X (XRF)

I valori di composizione elementare sono stati determinati mediante spettroscopia di fluorescenza a raggi X a dispersione di energia (ED-XRF), utilizzando uno spettrometro ED-XRF Rigaku NEX CG II series 3D cartesian geometry (Tokyo, Giappone) dotato di un tubo a raggi X ad alta potenza (50 kV–50 W/ 65kV–100 W) e un rilevatore silicon drift detector (SDD). Lo strumento è dotato di un sistema di spurgo a vuoto/elio, campionatori automatici e un piatto porta-campioni rotante. Le misurazioni sono state eseguite allo stato solido utilizzando apposite coppette porta campioni da 32 mm a doppia apertura dotate di anello e tappo, con un film sottile di Mylar® (PP) da 4 mm.

5.1.4 Microscopia elettronica a trasmissione ad alta risoluzione (HR-TEM)

Le analisi di microscopia elettronica a trasmissione ad alta risoluzione (HR-TEM) sono state eseguite utilizzando un microscopio elettronico a trasmissione JEOL con sorgente a emissione di campo (FEG-TEM), operante a una tensione di accelerazione di 200 kV. I campioni per l'analisi sono stati preparati mediante sospensione in alcool isopropilico e dispersione a ultrasuoni, seguita dal deposito di una goccia della sospensione su un retino in rame con membrana di carbonio forata (300 mesh).

5.1.5 Microscopia elettronica a scansione ad emissione di campo (FE-SEM), accoppiata a Spettroscopia a dispersione di raggi X (EDX)

Le micrografie ottenute mediante microscopia elettronica a scansione ad emissione di campo (FE-SEM) sono state acquisite utilizzando un microscopio elettronico a scansione

GeminiSEM 360 (Zeiss, Oberkochen, Germania), equipaggiato con una sorgente a emissione di campo di tipo Schottky. In modalità di alto vuoto, lo strumento raggiunge una pressione di 10^{-6} mbar nella camera del campione e di 10^{-10} mbar nella colonna elettronica. Prima dell'analisi sui campioni è stato depositato un sottile rivestimento conduttivo di cromo (spessore di alcuni nanometri) mediante deposizione chimica da fase vapore (CVD, Chemical Vapor Deposition), utilizzando uno sputter coater DSCT-F (VacCoat, Londra, Regno Unito). Il controllo dello spessore del rivestimento è stato effettuato mediante una microbilancia al quarzo (FTM – Film Thickness Monitor). Per la generazione del plasma è stato impiegato argon. La pressione all'interno della camera era pari a 4×10^{-5} mbar prima dell'introduzione dell'argon e a 4×10^{-3} mbar dopo la sua immissione. Le mappe elementari ottenute mediante spettroscopia a dispersione di energia dei raggi X (EDX) sono state acquisite utilizzando un rivelatore UltimMax 65 (Oxford Instruments, Abingdon-on-Thames, Regno Unito), dotato di un sensore attivo da 65 mm² di tipo SDD (Silicon Drift Detector) e caratterizzato da una risoluzione energetica di circa 125 eV alla riga K α del Mn (5.9 keV). Il rivelatore di raggi X è raffreddato mediante un sistema di refrigerazione Peltier.

5.1.6 Scattering dinamico di luce (DLS) e Potenziale ζ

L'analisi di scattering dinamico di luce of *dynamic light scattering* (DLS) è stata eseguita in soluzione acquosa utilizzando uno strumento Malvern Zetasizer NanoZS (Malvern Panalytical, Grovewood Road, UK) dotato di un laser He-Ne ($\lambda = 633$ nm). Le misurazioni DLS sono state condotte a pH neutro e a 25 °C. Le sospensioni dei campioni sono state preparate disperdendo 10 mg di composto solido in 10 mL di H₂O ultrapura e sottoponendo a sonicazione a 59 kHz per 10 min a r.t.. Il potenziale ζ superficiale è stato quantificato in acqua a 25 °C e a pH 5.5-6.

5.1.7 Spettroscopia UV-Vis in riflettanza diffusa (DR)

Gli spettri UV-Vis sui campioni liquidi e UV-Vis-NIR in riflettanza diffusa (DR) sono stati registrati a r.t. nell'intervallo spettrale 200–600 nm, con una risoluzione di 1 nm e una velocità di scansione di 100 nm/min, utilizzando uno spettrofotometro a doppio raggio PerkinElmer LAMBDA 900 UV-Vis-NIR (Waltham, MA, USA).

5.1.8 Spettroscopia infrarossa FT-IR

Gli spettri di spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FT-IR) sono stati acquisiti mediante uno spettrometro Nicolet iS50 FT-IR (Thermo Electron Corporation), operante nell'intervallo spettrale $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, con una risoluzione di 4 cm^{-1} . Per ciascun campione sono state effettuate 64 scansioni (così come per il *background*), e le misure sono state effettuate alla temperatura del fascio IR (ca. $35\text{ }^{\circ}\text{C}$). I campioni solidi, preparati sotto forma di pastiglie auto-supportate, sono stati alloggiati in una speciale cella per spettroscopia IR dotata di finestre in bromuro di potassio (KBr), collegata a una linea da vuoto (10^{-4} mbar). Prima della misura i campioni sono stati pretrattati a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ per 3 h; durante la prima ora di trattamento sono stati inviati circa 50 mbar di O_2 (per ossidare eventuali impurezze organiche adsorbite) che successivamente sono stati rimossi, e il sistema è stato mantenuto in vuoto per il tempo restante e durante le misure FT-IR. Nella figura 92 è riportata una foto dell'apparato utilizzato.



Figura 92: Apparato utilizzato per il pretrattamento dei materiali prima delle misure FT-IR.

5.1.9 Analisi termogravimetrica (TGA)

Le analisi termogravimetriche (TGA) sono state condotte su uno strumento Setaram Setzys Evolution, utilizzando crogioli di allumina. Le misure sono state eseguite in in

flusso di O₂ (20 mL/min), nell'intervallo di temperatura da 30 a 1100 °C con una velocità di riscaldamento di 10 K/min.

5.1.10 Fisisorbimento di N₂ a 77 K

Le misure di fisisorbimento di N₂ sono state effettuate alla temperatura di 77 K, nell'intervallo di pressione relativa compreso tra 10⁻⁶ e 1 P/P₀, utilizzando un Autosorb 1MP/TCD (Quantachrome Instruments, Florida, USA). Prima dell'analisi, i materiali sono stati trattati a 523 K per 3 h. L'area superficiale specifica è stata determinata mediante il metodo di Brunauer–Emmett–Teller (BET), utilizzando i dati acquisiti nell'intervallo di pressione relativa 0.01–0.1 P/P₀. La distribuzione dimensionale dei pori è stata determinata mediante il metodo NLDFT (Non-Local Density Functional Theory).

5.1.11 Spettroscopia NMR a stato solido (ssNMR)

Gli spettri NMR dei campioni solidi sono stati acquisiti utilizzando uno spettrometro Bruker Avance III 500 Spectrometer (Rheinstetten, Germania) dotato di un magnete da 11.74 T e una sonda a tripla risonanza da 4 mm in modalità doppia risonanza. I campioni in polvere sono stati inseriti in un rotore di ZrO₂, sigillato con un tappo in Kel-F e fatto ruotare con un angolo di 54.74° (Magic Angle Spinning – MAS) ad una velocità di 15 KHz per i nuclei di ²⁷Al, ¹H e ²³Na; 10 KHz per il ²⁹Si e 15 KHz per ³¹P. Tutti gli spettri sono stati acquisiti a 300 K.

5.1.12 Spettroscopia NMR in fase liquida

Le misure NMR sui campioni liquidi sono state condotte con uno spettrometro Bruker Avance III Spectrometer (Rheinstetten, Germania) dotato di un magnete da 11.7 T. Lo spettrometro è equipaggiato con una sonda a banda larga a doppia risonanza da 5 mm con gradiente lungo l'asse Z, la cui bobina interna è ottimizzata per l'osservazione di nuclei compresi tra ³¹P, ¹⁵N e ¹⁹F, e con un'unità Bruker BVT-3000 per il controllo della temperatura. Tutti gli spettri sono stati acquisiti a 300 K. Le analisi sono state condotte con solvente acquoso, aggiungendo a 540 µL di soluzione 60 µL di D₂O. Gli spettri ³¹P sui campioni contenenti DMMP o Paraoxon sono stati acquisiti con i seguenti parametri: O1P fissato a 20 ppm, apertura spettrale di 65 ppm, 28000 punti di campionamento del FID e 2048 scansioni. Gli spettri ³¹P dei campioni contenenti malathion sono stati

acquisiti con i seguenti parametri: O1P fissato a 60 ppm, apertura spettrale di 145 ppm, 64000 punti di campionamento del FID e 2048 scansioni.

5.1.13 Analisi elementale CHNS

Le analisi elementari prima e dopo le prove catalitiche sono state performate su un CHNS FlashSmart V CHNS/O (+ MVC, *master valve control*), dotato di fornaci per analisi di CHNS e O separate. Lo strumento opera alla temperatura di 950 °C e con flussi di He e O pari a 140 mL/min e 250 mL/min. Per le analisi sono stati inseriti in un crogiolo di stagno 4-5 mg di materiale, ai quali sono stati aggiunti circa 8-10 mg di V_2O_5 nel caso fosse necessario misurare anche S. Prima delle analisi lo strumento è stato calibrato utilizzando BBOT (2,5-bis(5-tert-butyl-benzoxazol-2-yl)thiophene)) come standard per la retta di taratura.

5.2 Prove catalitiche di degradazione di fitofarmaci organofosforici

5.2.1 Prove in acqua

Le prove di degradazione dei diversi substrati sono state eseguite aggiungendo 10 ml di soluzione madre dell'agrofarmaco disciolto in acqua ultrapura (paraoxon 240 ppm, malathion 120 ppm e DMMP 350 ppm) in un pallone, poi sono stati aggiunti 40 mg di materiale e il tutto è stato mantenuto in agitazione a r.t. per 24 h, prelevando delle aliquote a tempi prestabiliti per le analisi. Per le aliquote analizzate mediante spettroscopia UV-Vis sono stati prelevati 650 μ L di sospensione, la quale è stata posta in una eppendorf e centrifugata a 14000 rpm per 1 min. Sono stati poi prelevati 550 μ L del surnatante, i quali sono stati trasferiti in una cuvetta di quarzo aggiungendo 2500 μ L di acqua ultrapura e sottoposti all'analisi. Per le aliquote analizzate mediante ^{31}P NMR sono stati prelevati 650 μ L di sospensione, la quale è stata posta in una eppendorf da 1.5 mL e centrifugata a 14000 rpm per 1 min. Successivamente sono stati prelevati 540 μ L del surnatante, trasferiti in un tubo NMR da 5 mm di vetro e conservati in frigo fino al momento dell'analisi. Poco prima delle misure NMR sono stati aggiunti 60 μ L di D_2O in ogni tubo.

5.2.2 Prove in EtOAc

Sono state preparate le diverse soluzioni madre (50 mL) di agrofarmaci (paraoxon 240 ppm, malathion 240 ppm, DMMP 350 ppm e diazinon 260 ppm) disciogliendo in EtOAc anidro il precursore e aggiungendo 500 µL di una soluzione 1% v/v di dodecano (standard interno) in EtOAc anidro. Anche in questo caso le prove sono state condotte aggiungendo in un reattore 10 mL di soluzione madre, 40 mg di catalizzatore e nelle reazioni con il Malathion anche 72 µL di H_2O_2 al 35 %. La miscela è stata mantenuta in agitazione a r.t. prelevando delle aliquote di 80 µL a tempi prestabiliti per le analisi. Le aliquote sono state analizzate iniettando 2 µL di surnatante in un GC-FID Agilent 6890 equipaggiato con una colonna HP5 (30 m), iniettore split/splitless e come gas carrier He ad una pressione di 150 Kpa. Per analizzare i prelievi delle reazioni con paraoxon, malathion e diazinon, il metodo utilizzato consisteva in 60 secondi a 40 °C, seguiti da una rampa di temperatura di 10 °C/min fino a 280 °C e per finire un'isoterma di 5 minuti a 280 °C. Per le reazioni con il DMMP invece il metodo prevedeva: 20 secondi a 60 °C, una rampa di 10 °C/min fino a 90 °C, seguita da un riscaldamento di 50 °C/min fino a 290 °C, temperature che è stata poi mantenuta per un minuto.

5.2.3 Prove di riciclo in acqua

Il materiale testato anche con prove di riciclo (SAP-PIL) è stato recuperato dopo ogni prova tramite filtrazione in vuoto su Büchner e lavato con circa 10 mL di una soluzione 0.05 M di KOH, EtOH ed H_2O ultrapura fino alla completa rimozione del *p*-nitrofenolo. Al termine del lavaggio il solido è stato fatto asciugare in stufa a 80 °C per 24 h e poi riutilizzato nelle prove di abbattimento.

Bibliografia appendice strumentale

- (1) Marchesi, S.; Carniato, F.; Guidotti, M.; Botta, M.; Marchese, L.; Bisio, C. Synthetic Saponite Clays as Promising Solids for Lanthanide Ion Recovery. *New J. Chem.* **2020**, *44* (24), 10033–10041. <https://doi.org/10.1039/c9nj05983k>

Ringraziamenti

Volevo ringraziare tutti coloro che mi hanno seguito in questo percorso e mi hanno trasmesso con pazienza le loro conoscenze.

Un grande ringraziamento va anche alla mia famiglia e a Giulia per tutto l'affetto e il supporto che costantemente mi dimostrano.

Ringrazio anche tutti i miei amici per il supporto e i bei momenti che mi hanno accompagnato in questi anni.