



a cura di **Silvia Cauteruccio** e **Monica Civera**

Dipartimento di Chimica
Università di Milano
silvia.cauteruccio@unimi.it
monica.civera@unimi.it

Nanocompositi per la rimozione di contaminanti emergenti nell'acqua potabile

La comunità tecnico-scientifica si sta occupando ormai da diversi anni di sviluppare nuove tecnologie per implementare e migliorare le prestazioni degli impianti di depurazione delle acque, al fine di rimuovere contaminanti non convenzionali dannosi per l'ambiente e per la salute dell'uomo. In particolare, i (micro)contaminanti cosiddetti emergenti stanno suscitando particolare attenzione perché per molti di questi non è stato ancora regolamentato un limite massimo di concentrazione. Sebbene tali composti siano presenti nelle acque in concentrazioni molto basse (da ng/L a µg/L) sono ritenuti responsabili di numerose disfunzioni negli organismi acquatici ma anche nell'uomo, in quanto la gran parte rientra nella categoria degli interferenti endocrini. I contaminanti emergenti provengono principalmente da farmaci, antibiotici ad uso umano e animale, pesticidi, cosmetici o detersivi, e sono rappresentati da alchilfenoli, ftalati, parabeni, difenili, idrocarburi policiclici aromatici, ormoni e steroidi. La messa a punto di processi selettivi e sensibili in grado di rimuovere queste sostanze caratterizzate da proprietà chimico-fisiche molto diverse tra loro e presenti in concentrazioni molto basse è ancora oggi argomento di grande attualità. Un gruppo di ricercatori del CNR di Bologna sta studiando da diversi anni nanocompositi a base di grafene per la rimozione di contaminanti emergenti presenti nell'acqua potabile, la cui rimozione non si realizza mediante trattamenti convenzionali [M. Melucci, *Nanoscale*, 2019, **11**, 22780]. Recentemente hanno sviluppato una famiglia di nano-fogli di ossido di grafene (GO) legati covalentemente a diversi amminoacidi (Fig. 1a) mediante una procedura sintetica efficiente,

scalabile e riproducibile che porta ad un *loading* degli amminoacidi sul grafene tra il 5 e il 15% [M. Melucci, *Environ. Sci.: Water Res. Technol.*, 2023, DOI:[10.1039/d2ew00871h](https://doi.org/10.1039/d2ew00871h)].

Studi di assorbimento effettuati su otto contaminanti emergenti in una matrice costituita da acqua di rubinetto hanno dimostrato che gli OG modificati presentano una maggiore capacità di assorbimento nei confronti, ad esempio, di bisfenolo A, benzofenone-4 e carbamazepina rispetto agli OG non modificati, e tale capacità risulta essere strettamente correlata alla quantità di amminoacido legato al grafene. Studi di simulazione di dinamica molecolare indicano, infatti, un'energia di interazione più alta per gli OG modificati rispetto a quelli non modificati a causa delle maggiori interazioni idrofobiche e di Van der Waals che si vengono a creare tra le catene laterali degli amminoacidi sulla superficie degli OG e i contaminanti. D'altra parte, la presenza degli amminoacidi crea dei siti tridimensionali sulla superficie degli OG che, verosimilmente, migliorano la capacità di rimozione dei contaminanti di questi nanomateriali.

Concludo segnalando un nanocomposito Ni-Fe₂O₄@COF ottenuto a partire da un *covalent organic framework* (Fig. 1b) contenente gruppi ossidrilici e NiFe₂O₄, che è stato preparato ed utilizzato quale nanosistema per il riconoscimento e la rimozione di una serie di bisfenoli presenti in tracce in campioni di acqua utilizzando il metodo di estrazione magnetica in fase solida [S. Zu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2023, **15**, 1827]. In questo caso studi di simulazione suggeriscono che il riconoscimento dei bisfenoli da parte del nanosistema avvenga attraverso interazioni C-H...π e π-π e forze di dispersione a corto raggio.

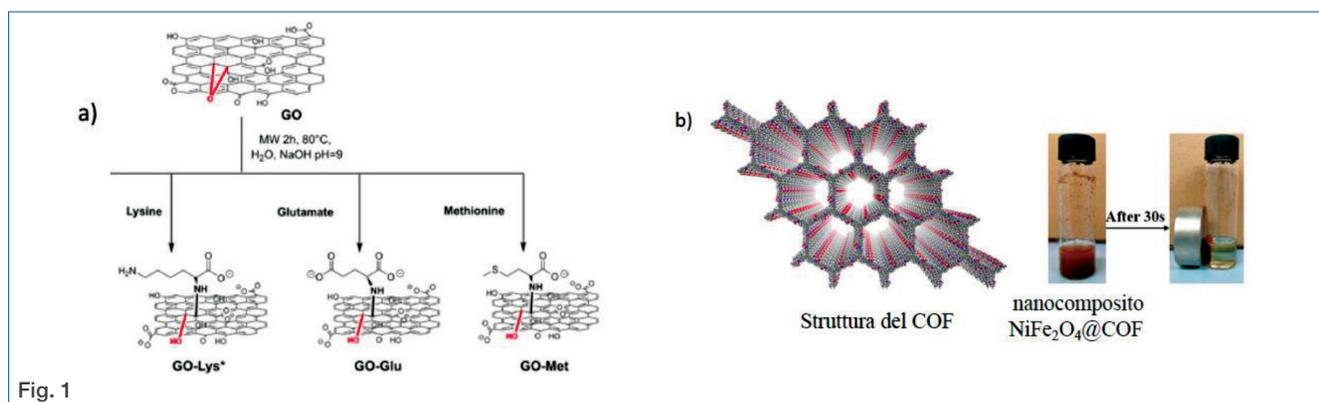


Fig. 1



Alcuni esempi di programmi di pianificazione della sintesi assistita (CASP)

I CASP mirano a replicare ciò che fanno i chimici sintetici quando affrontano una sintesi: iniziano con una molecola e poi lavorano a ritroso per tracciare un percorso sintetico efficiente e realizzabile di reazioni e reagenti. I primi approcci CASP sono stati sviluppati circa cinquant'anni fa e, grazie alle recenti scoperte nel campo del *deep learning* ed all'ampia disponibilità di set di dati di reazione, hanno subito una grande accelerazione.

Un programma CASP ideale dovrebbe generare, a partire da una struttura molecolare, un elenco ordinato di schemi di reazione che colleghi, attraverso una serie di reazioni chimicamente fattibili, quella molecola ad una serie di materiali di partenza acquistabili. Generalmente i tools CASP sono costituiti da cinque componenti principali [C.W. Coley, *Acc. Chem. Res.*, 2018, DOI: [10.1021/acs.accounts.8b00087](https://doi.org/10.1021/acs.accounts.8b00087); Z. Wang, *Chin. J. Chem.*, 2021, DOI: [10.1002/cjoc.202100273](https://doi.org/10.1002/cjoc.202100273)] (Fig. 2): un set di regole per generare le disconnessioni tra atomi; un algoritmo che genera in modo recursivo potenziali reagenti per una molecola target; un database di molecole acquistabili che non possono essere retrosinteticamente espanse; una strategia che guidi la retrosintesi verso questo database ed un metodo per ordinare e filtrare le strategie sintetiche proposte. I primi metodi CASP *knowledge based* si fondavano su regole di reazione euristiche e regole di selettività elaborate da esperti per descrivere possibili disconnessioni retrosintetiche, soffrendo inevitabilmente di incompletezza, suggerimenti irrealizzabili e pregiudizi umani. Al contrario, i recenti CASP *data driven*, ovvero basati sull'intelligenza artificiale, per scoprire percorsi sintetici estraggono automaticamente la conoscenza relativa ai punti di disconnessione di una molecola utilizzando i dati di reazione di un *database*. Il limite di questi metodi sta nell'errore spesso presente nei dati e la loro non omogeneità.

Uno dei primi esempi di CASP è Chematica [B.A. Grzybowski, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2016, DOI: [10.1002/anie.201506101](https://doi.org/10.1002/anie.201506101)],

ora noto come SYNTHIA™, un *tool* ibrido basato sulla conoscenza chimica integrata con l'intelligenza artificiale. Chematica sfrutta la conoscenza 'umana' per suggerire, accanto alle reazioni "popolari" date dall'intelligenza artificiale, anche quelle che, sebbene non abbondanti in letteratura, offrano soluzioni sinteticamente promettenti. In questo recente lavoro [S. Ishida, *J. Chem. Inf. Model.*, 2022, DOI: [10.1021/acs.jcim.1c01074](https://doi.org/10.1021/acs.jcim.1c01074)] gli autori propongono un altro metodo ibrido, ReTReK, capace di integrare ed adattare un approccio CASP *data-driven* al modo di pensare di un chimico. Di solito ci sono più modi possibili per disconnettere una molecola, ciascuno legato al tipo di reazione, e quindi si generano un gran numero di possibili percorsi. Le funzioni di *score* permettono di ordinare i diversi schemi retrosintetici dedotti. Nel caso di ReTReK, si utilizzano quattro *score* che mirano a esplorare la via sintetica ipoteticamente più breve o a selezionare una reazione che idealmente fornisce solo il prodotto desiderato. Questi *score* rappresentano il fattore *knowledge* introdotto durante la fase di ricerca dell'algoritmo MCTS (*Monte Carlo Tree Search*) usato per ottimizzare la retrosintesi.

