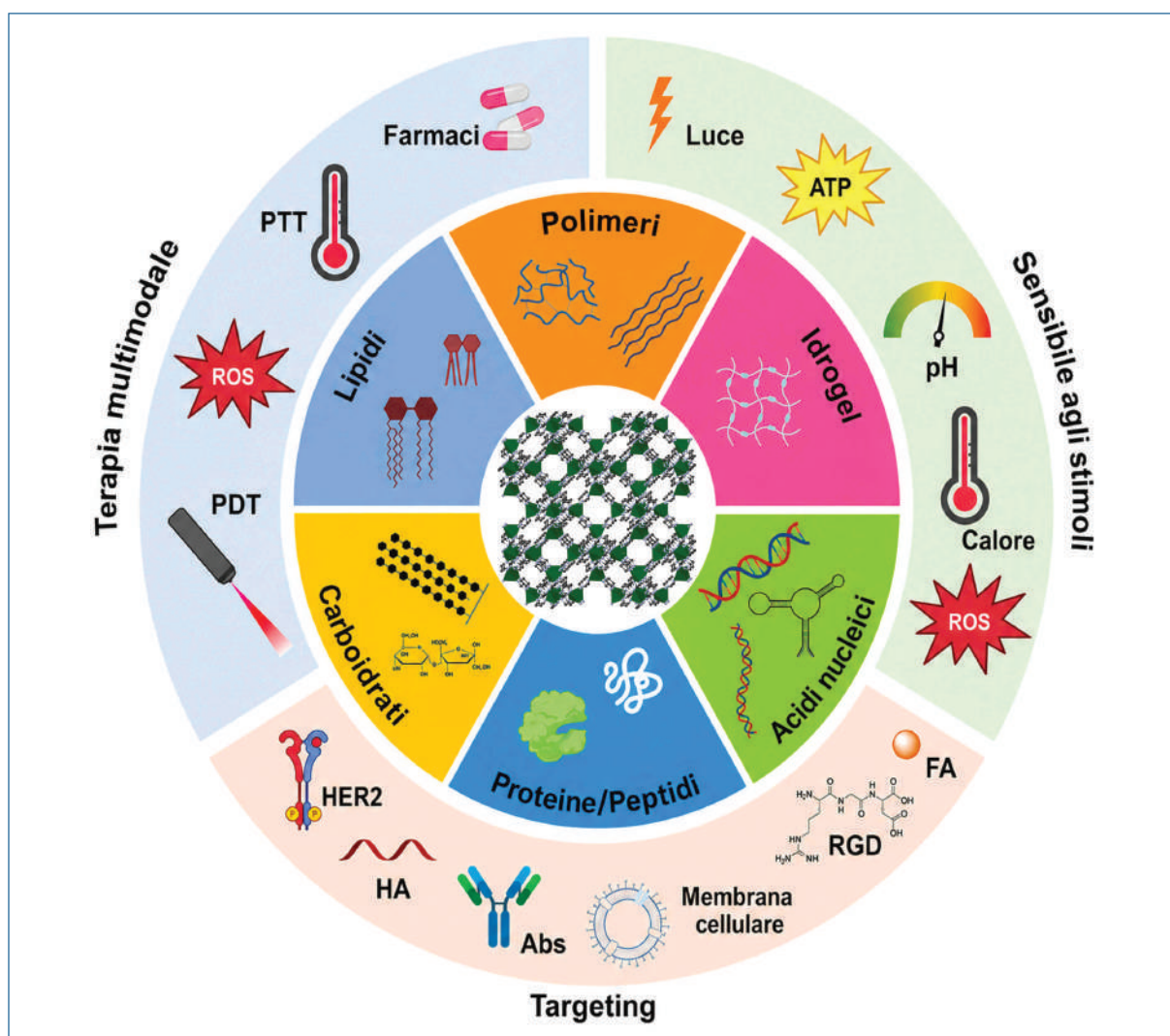




I MOF in applicazioni di interesse industriale



REACH

ConSORZI, Registrazioni,
Supporto Tecnico-Amministrativo-Legale

POLIMERI

Microplastiche, Nanomateriali

KAHLBERG
CONSULTING

VALUTAZIONE INTERFERENTI ENDOCRINI (ED)
VALUTAZIONE DI PERSISTENZA / BIOACCUMULO
MOBILITÀ / TOSSICITÀ
PRODUCT SAFETY

Regolamento CLP, SDS, Notifiche PCN e SCIP, SVHC

KKDIK – REACH Turco
UK REACH

K-REACH – Corea
UA-REACH – Ucraina

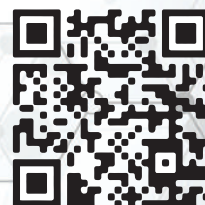
**UNA VISIONE STRATEGICA,
OLTRE LA NORMATIVA**

New Approach Methodologies
Grouping, Read Across, QSAR, OMICS

Costruire insieme una strategia di testing che mira a ridurre
i test, i tempi e i costi grazie a un team tecnico altamente
qualificato composto da esperti in:

Chimica - Biologia - Tossicologia Umana e Ambientale
- Valutazione del Rischio

EUROPA - TURCHIA - UK - COREA - UCRAINA
www.kahlbergconsulting.com





DALLA STRUTTURA ALLA FUNZIONE: I MOF TRA RICERCA FONDAMENTALE E INDUSTRIA

Negli ultimi trent'anni i *Metal-Organic Frameworks* (MOF) hanno trasformato il modo di concepire i materiali cristallini porosi. La loro storia, tuttavia, non nasce improvvisamente da un acronimo fortunato, ma affonda le proprie radici nella chimica di coordinazione, nella cristallografia strutturale e nell'idea che complessi metallici e leganti organici potessero organizzarsi non solo in entità molecolari finite, ma anche in architetture estese: catene, strati e reticoli tridimensionali. Questo sviluppo si è inserito in un panorama più ampio di studi sui materiali porosi, dialogando con la lunga tradizione, accademica e industriale, maturata nel campo delle zeoliti e dei materiali micro e mesoporosi affini. Alla fine degli anni Ottanta Richard Robson diede nuovo impulso a questa visione, proponendo reti di coordinazione nelle quali geometria e connettività diventavano veri strumenti di progetto. Quelle strutture, talvolta descritte come mineralomimetiche, ad esempio diamantoidi, aprivano un campo in cui il cristallo non era più soltanto un oggetto da determinare, ma un'architettura da concepire. La lettura dei lavori di Robson ispirò Gianfranco Ciani a mettere in dialogo la competenza sintetica di Lucia Carlucci con la tradizione cristallografica del gruppo milanese, anche grazie al contributo di Davide M. Proserpio nell'analisi e razionalizzazione topologica delle strutture. A partire dal 1994 nacque una stagione di studi sui polimeri di coordinazione che avrebbe anticipato molti dei temi centrali della moderna *crystal engineering* e di quella che oggi definiamo *topological crystal chemistry*. La complessità delle reti di coordinazione - interpenetrazione, policatenazione, intrecci e chi-

ralità emergente - poteva finalmente essere letta attraverso il linguaggio rigoroso della topologia, consentendo di comprendere in profondità il rapporto tra struttura e funzione [1]. Successivamente, lo sviluppo e la diffusione di strumenti come il programma ToposPro, grazie al lavoro di Vladislav Blatov e collaboratori [2], hanno fornito alla comunità internazionale un lessico computazionale condiviso per l'analisi di reti cristalline sempre più complesse [3].

Negli stessi anni, Omar M. Yaghi contribuiva in modo decisivo a spostare l'attenzione verso la costruzione di framework robusti, stabili sia chimicamente sia meccanicamente, potenzialmente porosi e funzionalizzabili: i MOF, appunto. Il Premio Nobel per la Chimica 2025 assegnato a Susumu Kitagawa, Richard Robson e Omar M. Yaghi ha riconosciuto, anche sul piano simbolico, l'impatto profondo che questa rivoluzione ha avuto sulla chimica contemporanea.

A differenza di quanto avvenuto nel caso delle zeoliti, dove ricerca accademica e industriale si sono sviluppate parallelamente fin da subito, nel caso dei MOF le attività iniziali sono maturate quasi esclusivamente in ambiente accademico. Occorre attendere la fine degli anni 2000 per vedere comparire i primi MOF commercialmente disponibili nel catalogo Sigma-Aldrich, con la serie Basolite® (licenza BASF). Il panorama sta tuttavia cambiando rapidamente e oggi si contano numerose iniziative industriali, spesso nate come spin-off di laboratori di ricerca, tra cui MOF Technologies/Nuada, Immaterial, novoMOF, SquairTech, ACSYNAM, ProfMOF.

Oggi i MOF rappresentano una delle piattaforme più versatili della chimica dei materiali funzionali. La loro peculiarità risiede nella possibilità di progettare lo spazio vuoto. Nodi metallici e linker organici definiscono cavità, canali, superfici interne e siti funzionali: la porosità diventa così un parametro chimico, ricco di conseguenze per l'energia, l'ambiente, la salute e la trasformazione industriale e non più un semplice accidente strutturale. Nelle cavità è possibile adsorbire gas, separare molecole quasi indistinguibili, trasportare carica o ioni, ospitare molecole biologicamente attive, riconoscere analiti e catturare contaminanti.

Questo numero de *La Chimica e l'Industria* propone un percorso, dalle basi strutturali della chimica reticolare alle sue prospettive tecnologiche, ponendo particolare attenzione al dialogo tra ricerca fondamentale e applicata. Al centro vi è il contributo della comunità scientifica italiana, con l'auspicio che queste competenze possano accrescere l'interesse nel mondo imprenditoriale, promuovendo investimenti e un efficace trasferimento tecnologico. Pur nella consapevolezza che questa raccolta non possa essere esaustiva, la varietà dei contributi, consente di apprezzare la diversificazione delle competenze, la vivacità e la maturità scientifica raggiunta dal settore nel nostro Paese.

Il contributo di Ferdinando Costantino, Paolo Pelagatti e Marco Taddei affronta una questione cruciale: come produrre MOF in modo sostenibile e su larga scala. La transizione dal grammo di laboratorio al chilogrammo, fino alla tonnellata, impone infatti di ripensare il costo dei precursori, il recupero dei solventi, la sicurezza dei processi e le vie sintetiche alternative, incluse le sintesi *solvent-free* e gli approcci mecanochimici.

La comprensione della risposta strutturale è invece il tema sviluppato da Bartolomeo Civalleri, Angiolina Comotti, Simona Galli, Claudio Pettinari e Matteo Signorile. I MOF non sono solidi immobili: respirano, modificano localmente la propria geometria e interagiscono con molecole ospiti e stimoli esterni. Diffrazione di raggi-X, spettroscopie NMR e IR, modellizzazione teorica e approcci

integrati permettono oggi di collegare l'ordine a lungo raggio con la struttura locale, rivelando ciò che accade quando la struttura diventa funzione. Valentina Colombo, Valentina Crocellà, Erica Montanari e Caterina Rizzo ci conducono poi nel cuore di una delle applicazioni più rilevanti per l'industria chimica: la cattura e la separazione di piccole molecole. Separare molecole con dimensioni e polarità molto simili è spesso un processo ad elevato consumo energetico ed i MOF possono offrire soluzioni estremamente efficaci.

Andrea Lazzarini e Bernard Fioretti ampliano l'orizzonte verso salute e ambiente. La modularità dei MOF consente di immaginare materiali per diagnostica per immagini, terapie antitumorali e rilascio controllato di farmaci, ma anche per la rimozione di contaminanti da acque e matrici complesse. È un ambito nel quale la promessa tecnologica deve procedere insieme alla valutazione di biocompatibilità, destino ambientale e sicurezza. Maria Laura Mercuri, Alessandro Piovano e Andrea Rossin mostrano come i MOF stiano ormai superando la loro originaria identità di materiali per adsorbimento e separazione. Sensori luminescenti per il monitoraggio ambientale, conduttori ionici per batterie di nuova generazione e conduttori misti di elettroni e protoni per dispositivi intelligenti delineano una nuova frontiera, nella quale struttura, dinamica e proprietà elettroniche si intrecciano. Dalla Milano dei primi polimeri di coordinazione alla dimensione globale dei MOF, la chimica costruisce relazioni tra metalli e leganti, tra topologia e funzione, tra laboratorio e impianto, tra ricerca fondamentale e bisogni della società. Questo numero vuole essere un invito a leggere i MOF come un nuovo modo di progettare la materia: una grammatica della struttura che, organizzando il vuoto, apre nuovi spazi alla chimica e all'industria.

BIBLIOGRAFIA

- [1] [http://dx.doi.org/10.1016/S0010-8545\(03\)00126-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0010-8545(03)00126-7)
- [2] <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/cg500498k>
- [3] <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5c01054>



27|28 OCT. 2026 | PARMA | ITALY

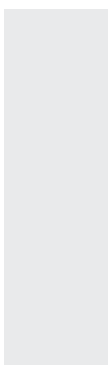
LA FIERA ITALIANA PER IL LABORATORIO E L'ANALISI

labotec.one | info@labotec.one  





12



30

EDITORIALE

- 3 DALLA STRUTTURA ALLA FUNZIONE: I MOF TRA RICERCA FONDAMENTALE E INDUSTRIA**
Silvia Bordiga, Davide M. Proserpio, Paolo Vacca

FOCUS SULL'INDUSTRIA CHIMICA

- 9 PRODUZIONE INDUSTRIALE DI MOF E LORO UTILIZZO**
Ferruccio Trifirò

ATTUALITÀ

- 12 INNOVAZIONI DEL PROSSIMO FUTURO PER L'INDUSTRIA ITALIANA: IL VALORE ABILITANTE DI "CHIMICA E MATERIALI"**
Andrea Porcari, Rinaldo Psaro

CHIMICA & MATERIALI

- 18 PRODUZIONE GREEN E SU LARGA SCALA DI MOF**
Ferdinando Costantino, Paolo Pelagatti, Marco Taddei
- 24 SVELARE LA RISPOSTA STRUTTURALE DEI MOF**
Bartolomeo Civalieri, Angiolina Comotti, Simona Galli, Claudio Pettinari, Matteo Signorile

- 30 SEPARARE L'INSEPARABILE: MOF PER LA CATTURA E LA SEPARAZIONE DI PICCOLE MOLECOLE**
Valentina Colombo, Valentina Crocellà, Erica Montanari, Caterina Rizzo

- 38 MOF TRA SALUTE E AMBIENTE**
Andrea Lazzarini, Bernard Fioretti

- 46 MOF COME SENSORI LUMINESCENTI E CONDUTTORI NELLE TECNOLOGIE SOSTENIBILI DEL FUTURO**
Maria Laura Mercuri, Alessandro Piovano, Andrea Rossin

CHIMICA & AMBIENTE

- 52 WILL BIO-JET AND E-KEROSENE REALLY DECARBONIZE AVIATION?**
Carlo Perego, Roberto Millini

CHIMICA & ELETTROCHIMICA

- 58 MATERIALI AVANZATI PER SEMICONDUTTORI: NITRURO DI GALLIO**
Ciro Napoletano

CHIMICA & TRASFERIMENTO TECNOLOGICO

- 62 RECUPERO DEL LITIO DA BATTERIE ESAUSTE: STATO DELL'ARTE E PROSPETTIVE DI INVESTIMENTO**
Francesco De Michelis, Massimiliano Granieri

CHIMICA & PREMIO LEVI

- 66 DISPOSITIVI WIRELESS PER RISOLUZIONE CHIRALE**
Sara Grecchi

- 70 MICROPLASTICHE, RENI & URINE**
Sara Massardo

PAGINE DI STORIA

- 74 L'EDTA E LE SUE APPLICAZIONI: DALLA TINTURA DEI TESSUTI ALLA FUNZIONALIZZAZIONE DEI MOF**
Franco Calascibetta, Matteo Paolieri, Nicola Vecchini

- 80 ESPLOSIONI DI POLVERI COMBUSTIBILI: UN PO' DI STORIA**
Paolo Cardillo

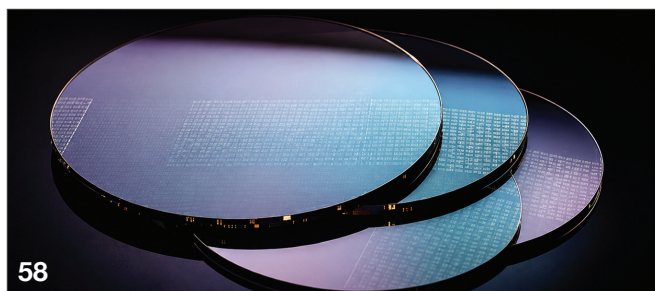
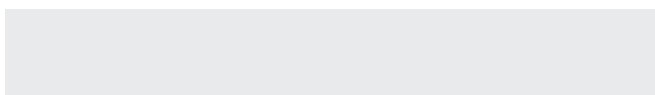
- 84 DALLA LETTERATURA**
a cura di Silvia Cauteruccio e Monica Civera

LA CHIMICA ALLO SPECCHIO

- 86 UNA NUOVA OCCASIONE, NON SPRECHIAMOLA!**
Claudio Della Volpe

AIDIC

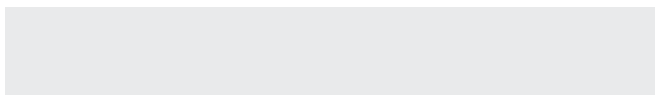
- 88 LA TRANSIZIONE ENERGETICA E IL RUOLO DELLA CINA**
Giuseppe Bellussi



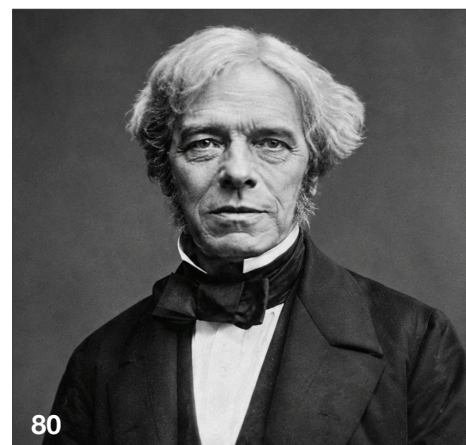
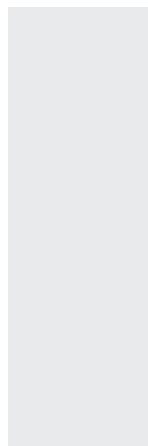
58



74



62



80



DIRETTORE RESPONSABILE

Matteo Guidotti

VICE-DIRETTORE

Mario Marchionna

REDAZIONE SCIENTIFICA

Anna Simonini

Piazzale R. Morandi, 2 - 20121 Milano - tel. +39 345 0478088
anna.simonini@soc.chim.it

COMITATO DI REDAZIONE

Laura Alessandroni, Catia Arbizzani, Tiziano Bandiera,
Silvia Bordiga, Franco Calascibetta, Martino Di Serio,
Matteo Guidotti, Mario Marchionna, Carmela Maria Montone,
Anna Simonini, Adalgisa Sinicropi, Paolo Vacca

COMITATO SCIENTIFICO

Stefano Alcaro, Luigi Campanella, Alessandro Casnati,
Dario Compagnone, Mario Chiesa, Silvia Colombo, Claudio Gerbaldi,
Gaetano Guerra, Cristina Leonelli, Alessandra Magistrato,
Moreno Meneghetti, Paola Minghetti, Paola Montoro, Nadia Mulinacci,
Michele Pavone, Anna Maria Raspolli Galletti, Raffaele Riccio,
Margherita Venturi, Elisabetta Zendri

DIRETTORE ONORARIO

Ferruccio Trifirò

HANNO COLLABORATO

Claudio Della Volpe,
Silvia Cauteruccio, Monica Civera

PROGETTO GRAFICO E IMPAGINAZIONE

Sara Moscardini

CONCESSIONARIA DI PUBBLICITÀ

Agicom Srl

Viale Caduti in Guerra, 28 - Castelnuovo di Porto (Roma)

Tel. +39 06 9078285, fax +39 06 9079256

domenicacipriani@agicom.it

Skype: agicom.advertising

EDITORE

PAS-SCI Srl

Roma

Reg. Tribunale di Milano n. 134 del 11/04/2017

ISSN 2283-544X

<https://www.societachimica.it/it/la-chimica-e-l-industria>

41 Convegno Nazionale AIM

il futuro tra ricerca e innovazione

Brescia 9-11 settembre 2026

organizzato da



ASSOCIAZIONE
ITALIANA DI
METALLURGIA



Università
di Brescia

iscrizioni e programma su

www.aimnet.it/nazionaleaim

partners

enti patrocinatori



sponsor



media partners



1946
2026

Ferruccio Trifirò

Professore Emerito Università di Bologna

ferruccio.trifiro@unibo.it

PRODUZIONE INDUSTRIALE DI MOF E LORO UTILIZZO

I MOF, materiali cristallini con pori di dimensioni nanometriche e con un'elevata area superficiale, sono di grande interesse anche in ambito industriale. La loro rilevanza industriale è ancora in una fase embrionale, ma in costante crescita e consolidamento, soprattutto da quando sono emerse strategie di sintesi che limitano o eliminano l'uso di solventi organici e permettono produzioni in continuo.

Nella conferenza di Stoccolma, in occasione del conferimento del Premio Nobel per la Chimica, Susumu Kitagawa ha citato la presenza di 55 start-up nel mondo nel periodo 2011-2025, dedite alla sintesi di MOF su larga scala per svariate applicazioni, soprattutto nei settori della purificazione, della cattura e del rilascio controllato di molecole di interesse energetico, ambientale e sanitario. Al momento sono disponibili molte analisi tecnico-economiche che prevedono per questi materiali un rapido sviluppo e un solido posizionamento nel panorama industriale del prossimo decennio [1].

In questo breve articolo si riportano alcune note su alcune delle principali industrie produttrici di MOF.

BASF e i MOF

La BASF (azienda tedesca) è stata la prima al mondo ad avviare su scala commerciale la produzione di MOF [2], in quantità di diverse centinaia di tonnellate all'anno, oltre a vendere su larga scala i più comuni leganti usati per la loro sintesi. Alcuni dei MOF prodotti sono utilizzati come assorbenti solidi per la cattura e la rimozione della CO₂ emessa da attività industriali.

Un esempio di successo è quello sviluppato dall'azienda canadese Svante, specializzata nella produzione di materiali adsorbenti per la decarbonizzazione delle attività industriali in diversi settori, tra cui la produzione di idrogeno, carta, cellulosa, cemento, acciaio, alluminio e vari prodotti chimici. Uno dei MOF utilizzati è il CALF-20 [3], a base di [Zn₂(1,2,4-triazolato)₂(ossalato)].

Framergy e i MOF

Framergy, azienda americana, ha utilizzato i MOF per purificare il metano presente nel gas naturale, intrappolando le altre paraffine tramite adsorbimento selettivo e ottenendo metano puro al 100%. La tecnologia sfrutta la loro struttura unica a "gabbia", con un'area superficiale ultra elevata e porosità permanente, per massimizzare la cattura delle altre componenti del gas naturale [4].

L'azienda ha impiegato grandi cristalli singoli del MOF AYRSORB F250 [5], una struttura metallorganica prodotta per reazione di gruppi Ti₈O₈(OH)₄ con acido amminotereftalico e leganti organici a base di acido azobenzenetetracarbossilico (ABTC). Utilizzando questo MOF, Framergy ha eliminato etano, propano e butano presenti nel gas naturale, per poi bruciare il metano per ottenere energia, producendo meno CO₂.

MOFapps e i MOF

MOFapps è un'azienda americana [6] che ha utilizzato i MOF per:

- sistemi di raffreddamento e deumidificazione, sostituendo materiali come gel di silice o zeoliti;
- rimozione diretta della CO₂ dall'atmosfera (DAC);
- raccolta dell'acqua dall'aria anche a valori di umidità molto bassi - una tecnologia potenzialmente salvavita, considerando che oltre 2 miliardi di persone soffrono per la carenza di acqua;
- eliminazione di gas tossici in ambienti civili e in presenza di armi chimiche.

L'azienda ha sviluppato un MOF speciale della famiglia UiO-66(Zr) ossia Zr₆O₄(OH)₄(CO₂)₁₂ [7], una struttura connessa con leganti a base di 1,4-benzenedicarbossilato (BDC). Questo MOF è utilizzato anche in medicina [8].

Mosaic Materials e i MOF

Mosaic Materials è un'azienda americana [9] che ha utilizzato i MOF per catturare la CO₂ da vari flussi di gas emessi da diverse tipologie di industrie,

oltre a occuparsi della cattura diretta della CO₂ dall'aria (DAC). L'azienda è stata recentemente acquisita da Baker Hughes [10].

Come adsorbente è stato utilizzato un MOF a base di diammine di Mg₂(dobpdc) [11], dove (dobpdc) è [4,4'-diossido-bifenile-3,3'-dicarbossilato], funzionalizzato con le seguenti ammine: *N,N'*-dimetiletilenediammina (m-2-m); tetraetilenepentammina (TEPA); poli(etileneimmina) (PEI).

MOF Technologies e i MOF

MOF Technologies (azienda inglese), acquisita da NUADA, ha sviluppato diversi utilizzi dei MOF [12], tra cui:

- tecnologie di adsorbimento a pressione variabile e sotto vuoto, abbinate a un filtro a base di MOF progettato per catturare e rimuovere la CO₂ prodotta da lavorazioni industriali, ideale per settori difficili da decarbonizzare come quello del cemento [13];
- cattura di gas tossici ed esplosivi in modo più efficiente;
- nuovi livelli di protezione respiratoria contro gas tossici;
- un impianto pilota per l'adsorbimento di CO₂ ottenuta in un impianto di produzione di biocombustibili da biomasse [14];
- abbattimento della CO₂ nella produzione di acciaio.

Strem Chemicals e i MOF

Strem Chemicals è un'azienda americana attiva nella produzione di MOF e dei relativi leganti [15], utilizzati principalmente per:

- l'immagazzinamento di idrogeno e metano;
- la deumidificazione e il trasporto di acqua potabile in zone remote [15].

Alcuni dei MOF utilizzati sono a base di [Fe₂M(μ₃-O)(CH₃COO)₆], dove M = Co²⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, Zn²⁺, denominati (Fe MOF), di cui ne sono stati sintetizzati 34 [16]; e [zinco-2-metilimidazolo], chiamato ZIF-8 [16], impiegato in un'ampia gamma di applicazioni: dallo stoccaggio e separazione di gas/liquidi, alla catalisi eterogenea per reazioni organiche, alla produzione di sensori elettrochimici e alla somministrazione di farmaci [17].

BIBLIOGRAFIA

- [1] "Global Market for Metal-Organic Frameworks (MOFs) 2025-2035" Top 10 Companies in the Metal-Organic Frameworks (MOF) Industry (2025) <https://www.businesswire.com/news/home/20250506432808/en/Metal-Organic-Frameworks-MOFs-Global-Market-Report-2025-2035-with-Detailed-Profiles-of-45-Active-Companies-in-the-MOF-Space-Including-Start-ups-Established-Manufacturers-and-End-users---ResearchAndMarkets.com>
- [2] BASF commercially produces metal-organic frameworks for CO₂ capture in world first
- [3] A scalable metal-organic framework as a durable physisorbent for carbon dioxide capture
- [4] Framergy purifies methane from natural gas streams using MOFs and Coriolis mass flow meters
- [5] Framergy - AYRSORB T125
- [6] Applications - MOFapps - Application Services
- [7] Recent advancements in UiO-66(Zr) MOFs and their derivatives: Designing water-stable membranes for water applications
- [8] UiO-66 metal-organic frameworks in biomedicine: From structural tunability to bioimaging, photodiagnostics, and photodynamic cancer therapy
- [9] Mosaic Materials | C&EN Global Enterprise
- [10] Baker Hughes Acquires Mosaic Materials to Advance Next-Generation Carbon Dioxide Capture Technology
- [11] Amine-dependent CO₂ sorption on amine-impregnated Mg₂(dobpdc) MOF under humid conditions
- [12] MOF Technologies Rebrands to Nuada
- [13] MOF Technologies backed by industry leaders in drive to enable low-carbon cement - Renewable Carbon News
- [14] Nuada expands ultra efficient carbon capture to bioenergy
- [15] Chemical Manufacturer | Specialty Chemicals | High Purity
- [16] The Strem product line Metal Organic
- [17] Porous Zeolitic Imidazolate Frameworks (ZIFs)

Da più di cento anni la rivista per chi si occupa di **Chimica in Italia**

La **Chimica e l'Industria** è un periodico di scienza e tecnologia e di informazione per i chimici.

Fondata nel 1919 con lo scopo di promuovere lo studio e la diffusione della chimica e delle sue applicazioni, La Chimica e l'Industria è da allora l'organo di stampa ufficiale della Società Chimica Italiana.

La rivista ospita articoli su argomenti di interesse rilevante per tutti coloro che operano in questo settore e propone approfondimenti scientifici di carattere applicativo, tecnologico e informativo nei molteplici ambiti della chimica.

**Scarica la app gratuita per leggere
La Chimica e l'Industria
sui tuoi dispositivi elettronici**



Per proposte pubblicitarie
contattare domenicacipriani@agicom.it



Andrea Porcari^a, Rinaldo Psaro^b

^aAIRI, Associazione Italiana per la Ricerca Industriale
porcari@airi.it

^bCNR Istituto di Scienze e Tecnologie Chimiche “Giulio Natta”
rinaldo.psaro@scitec.cnr.it

INNOVAZIONI DEL PROSSIMO FUTURO PER L'INDUSTRIA ITALIANA: IL VALORE ABILITANTE DI “CHIMICA E MATERIALI”

Il rapporto di AIRI Le Innovazioni del Prossimo Futuro affronta il tema della collaborazione pubblico-privato in dieci settori industriali strategici per l'Italia - tra cui Chimica e Materiali - proponendosi come strumento di orientamento per imprese, istituzioni e investitori. Giunto alla sua undicesima edizione, lo studio rappresenta un unicum nazionale per attività di technology assessment e foresight. In questo articolo analizziamo i risultati emersi per il settore Chimica e Materiali.

Oggi più che mai, tecnologia e innovazione sono al centro dello sviluppo industriale e condizionano in modo decisivo le traiettorie di crescita e autonomia strategica delle imprese e del sistema Paese. L'impegno e gli investimenti in ricerca e innovazione sono uno strumento essenziale per adattarsi alle rapide dinamiche del contesto socio-economico e ai mutamenti della domanda.

La capacità di innovare è legata alla combinazione di una molteplicità di fattori sia organizzativi sia di sistema, tra i quali formazione, competenze e risorse, collaborazione e capacità di previsione e anticipazione.

Queste sono le ragioni che hanno portato alla pubblicazione della collana *Le Innovazioni del prossimo futuro*, che raccoglie le previsioni tecnologiche elaborate da oltre 270 professionisti della ricerca e

innovazione, provenienti da imprese, enti di ricerca ed università della rete AIRI (Fig. 1).

Sono 132 gli scenari tecnologici individuati, su dieci settori applicativi: Ambiente e transizione circolare, Costruzioni, Chimica e materiali, Energia e decarbonizzazione, Farmaceutica, Meccatronica, Microelettronica e semiconduttori, Tecnologie digitali, Trasporti e mobilità, Spazio.

Scenari che sono stati selezionati in quanto strategici per l'economia nazionale, con ricadute nel medio-breve periodo sul sistema produttivo e sui servizi avanzati, come crescita occupazionale e

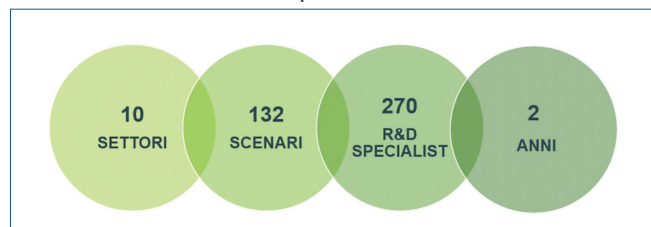


Fig. 1 - I numeri della XI edizione dello studio AIRI *Le Innovazioni del prossimo futuro*



Fig. 2 - I criteri di scelta dei 132 scenari tecnologici identificati dallo studio *Le innovazioni del prossimo futuro*



Fig. 3 - AIRI, *Le innovazioni del prossimo futuro*, XI Edizione 2025, Volume Chimica e Materiali (pp. 184, maggio 2025, ISBN 978-88-98935-73-4)

incremento delle esportazioni. In alcuni ambiti ad alta specializzazione, si prevede che tali ricadute si consolidino ulteriormente nel lungo periodo (Fig. 2). Ognuno degli scenari presenti nel volume è accompagnato da una panoramica sullo stato dell'arte, da un'analisi degli impatti socio-economici attesi e dalle opportunità di investimento.

Lo studio propone un'analisi di tipo verticale (per settore), integrata da una valutazione complessiva (orizzontale) di sinergie, convergenze e trasversalità delle tecnologie selezionate lungo tutti i settori produttivi. Emerge un insieme di fattori tecnici che stanno già orientando - e orienteranno sempre più - le scelte industriali e scientifiche o a cui viceversa gli scenari tecnologici settoriali analizzati rispondono. Tali aspetti sono di riferimento per la definizione di priorità e strategie di innovazione da parte della ricerca pubblica e privata, in primo luogo in un settore ad alta capacità di innovazione, quale la

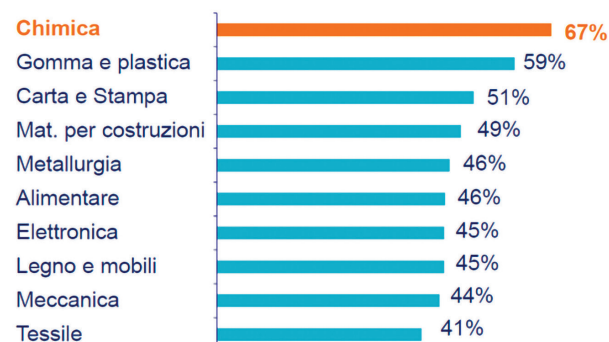
chimica e materiali (Fig. 3). E chimica e materiali, oltre ad essere uno dei settori analizzati, sono un ambito di innovazione abilitante e trasversale che si ritrova nella grande maggioranza degli altri settori e scenari settoriali.

La chimica in Italia oggi

L'industria chimica rappresenta un settore essenziale e strategico per lo sviluppo del Paese. Il 95% dei beni manufatti incorpora componenti chimici, che si tratti di beni di uso quotidiano o abilitanti per lo sviluppo industriale. A livello nazionale, il settore chimico rappresenta la quinta industria per fatturato; a livello europeo, l'industria chimica italiana è la terza per valore della produzione (oltre 67 miliardi di euro) e numero di addetti (oltre 113 mila). Con oltre 2.800 siti produttivi e quasi 113 mila addetti altamente qualificati, l'Italia è la terza industria chimica europea per produzione e occupazione. Il suo contributo alla creazione di valore per il Paese consente di generare sia direttamente che indirettamente, per via degli effetti moltiplicativi, un volume di affari pari a 3,32 volte l'investimento iniziale (dati Federchimica per il volume Chimica e Materiali).

La chimica è un fattore abilitante per la transizione ecologica (Fig. 4). Da un lato, il settore ha già raggiunto importanti traguardi nell'adozione di processi ecologici e nella riduzione degli impatti ambientali. Dall'altro permette la realizzazione di processi e prodotti più sostenibili. Si pensi a produzione e

Quota di imprese che investono in prodotti e tecnologie eco-sostenibili (% , anni 2019-2023)



Fonte: Fondazione Symbola – Rapporto Greenitaly 2024

Fig. 4 - Quota di imprese che investono in prodotti e tecnologie eco sostenibili. Fonte: Dati Fondazione Symbola in *L'industria chimica in cifre*, 2025)

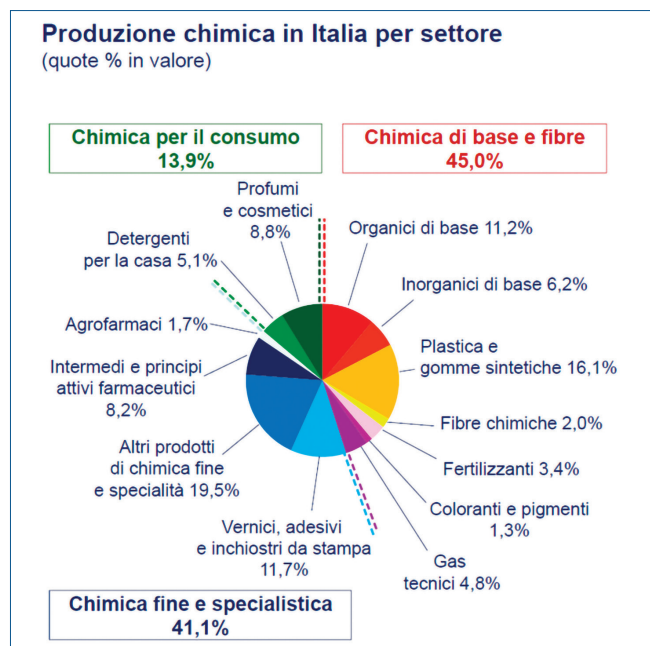


Fig. 5 - Produzione chimica italiana per settore (elaborazione Federchimica su dati Istat 2022, ultimo anno disponibile).
Fonte: L'Industria chimica in cifre, 2025)

stoccaggio di energia, con prodotti quali pale eoliche, pannelli solari e batterie, all'industria biotecnologica e all'utilizzo delle biomasse quali alternative ai prodotti di sintesi del petrolio, allo sviluppo di processi di riciclo e riutilizzo di materie prime e seconde, chiave di volta per l'eco progettazione e la realizzazione di una economia circolare.

Le sfide per l'innovazione nella chimica

La sfida della chimica oggi è di mantenere competitività, in un contesto geopolitico incerto e in continuo mutamento, che implica difficoltà nelle catene di fornitura e distribuzione, crescita dei costi di materie prime ed energia, e che vede una competizione internazionale che può beneficiare di un contesto socio-economico e normativo più vantaggioso. Il settore chimico è tra i più energivori, rappresentando il principale consumatore di gas naturale e il secondo, dopo le costruzioni, per il consumo di energia elettrica. La sfida consiste quindi nel ridurre gli impatti ambientali in modo da generare benefici per le filiere a valle e sostenerne la competitività.

Il settore chimico (Fig. 5) è da sempre caratterizzato da un ampio portafoglio di prodotti, dalle *commodities* (grandi volumi, margini bassi), ai prodotti per mercati di nicchia (volumi limitati, margini più alti).

La sfida consiste in una continua innovazione, che permetta da un lato di efficientare i processi (e quindi ridurre i costi), dall'altro sviluppare soluzioni nuove e migliorate ad alto valore aggiunto (accrescere la domanda). Efficienza, valore economico e sociale, sostenibilità sono elementi fondamentali per la crescita dell'industria chimica di oggi, strettamente collegati all'impegno e all'investimento in ricerca e innovazione. La competitività, tuttavia, dipende anche da fattori esterni quali il contesto normativo, le politiche industriali e le strategie europee. Le competenze rivestono un ruolo cruciale: secondo Federchimica, la quota di personale laureato nel settore è del 27%, quasi il doppio rispetto alla media industriale (15%). L'occupazione giovanile è cresciuta del 19% tra il 2015 e il 2022, ben al di sopra del +8% dell'industria manifatturiera. La sfida futura è reperire personale con competenze digitali e green.

Gli scenari tecnologici della chimica e materiali

Nella vastità delle applicazioni della chimica, sono state selezionate alcune aree tematiche dove l'innovazione rappresenta un aspetto imprescindibile e che risultano essenziali per affrontare le sfide del momento: migliorare l'uso delle risorse, garantire un maggior controllo delle catene del valore, creare valore aggiunto e, quindi, sostenere la competitività delle imprese. Esse riguardano l'efficientamento e sostenibilità di processi, materiali e prodotti, e la circolarità e riciclabilità e coinvolgono tutto il ciclo di vita del prodotto, dalla progettazione, allo sviluppo, ingegnerizzazione, uso e fine vita. Alla sezione dedicata a "Chimica e materiali" hanno contribuito realtà d'eccellenza come FAST e CNR-SCITEC, in collaborazione con Federchimica, Archa, Clariant Prodotti Italia, CNR-ISSMC, ENI Istituto Donegani, Innovhub-SSI, Mapei, Pirelli, Politecnico di Milano, Politecnico di Torino, Università di Pisa e Versalis.

Si nota che diversi degli scenari identificati negli altri nove settori analizzati integrano importanti sviluppi relativi a chimica e materiali, che per brevità non è stato possibile riportare nell'articolo (si rimanda alla pubblicazione degli altri nove volumi per dettagli).

Efficientamento e sostenibilità dei processi

Questa area tematica è centrale per l'industria chimica, sempre più orientata verso modelli di economia circolare e responsabilità ambientale. Si

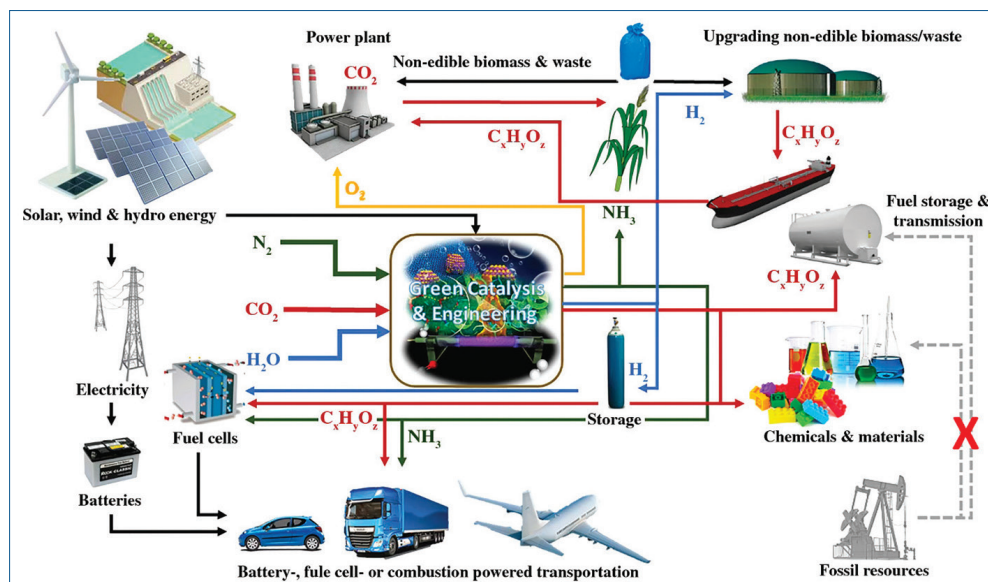


Fig. 6 - Scenario techno-economic avente come cuore pulsante i processi elettrochimici per la conversione di CO₂ e specie azotate a prodotti con alto valore aggiunto (fonte: K.M. Van Geiem, B.M. Weckhuysen, *MRS Bulletin*, 2021, 46, 1186, volume Chimica e Materiali)

focalizza sull'ottimizzazione delle modalità con cui vengono condotte le reazioni chimiche e i cicli produttivi, con l'obiettivo di incrementare le rese, ridurre i consumi e minimizzare l'impatto ambientale.

Innovazione nella produzione elettrochimica di composti da CO₂, azoto e acqua: tecnologia passata negli ultimi anni da una fase prettamente accademica a una fase di maturazione avanzata, con la nascita di spin-off e aziende innovative impegnate verso l'industrializzazione. A livello globale, il settore è fortemente trainato dalla crescente pressione per la decarbonizzazione dei processi industriali e dalla necessità di sviluppare soluzioni sostenibili nei settori della chimica e dell'energia (Fig. 6).

Innovazione di prodotto, l'acido fenolico e i suoi esteri: innovazione con un impatto industriale atteso importante sia per la natura bio-based dei composti, sia per l'ampio spettro di potenziali applicazioni. In particolare nei comparti dei polimeri bio-based, come policarbonati, poliesteri, resine epossidiche e benzoxaziniche, ma anche in ambiti quali la cosmetica, la concia delle pelli e la produzione di ritardanti di fiamma.

Abbattimento catalitico di N₂O: tra i principali processi industriali responsabili dell'emissione di pro-

tossido di azoto (N₂O) come sottoprodotto figurano la produzione di acido nitrico e acido adipico. Lo sviluppo di tecnologie per l'abbattimento catalitico del N₂O da questi impianti chimici può generare benefici ambientali significativi e migliorare la sostenibilità complessiva del settore. In questo ambito, l'Italia si distingue per lo sviluppo e l'implementazione di soluzioni tecnologiche avanzate (si veda ad esempio Fig. 7).

Tecnologie per la conversione diretta della CO₂

con idrogeno rinnovabile: nel settore chimico consentono la sintesi sostenibile di composti a basso impatto ambientale (*green chemicals*) e, in ambito energetico, la generazione di combustibili a emissioni nette zero di carbonio (*carbon-neutral fuels*), leva strategica per la transizione energetica e sempre più supportati dalle normative europee.

Efficientamento e sostenibilità di materiali e prodotti

In questo ambito si affrontano la progettazione, la produzione e l'utilizzo di materiali e beni finiti con un approccio che mira a ridurre l'impatto ambientale lungo l'intero ciclo di vita. Si pone attenzione anche al miglioramento delle prestazioni (durata, leggerezza, funzionalità) e alla possibilità di riciclo o riutilizzo.

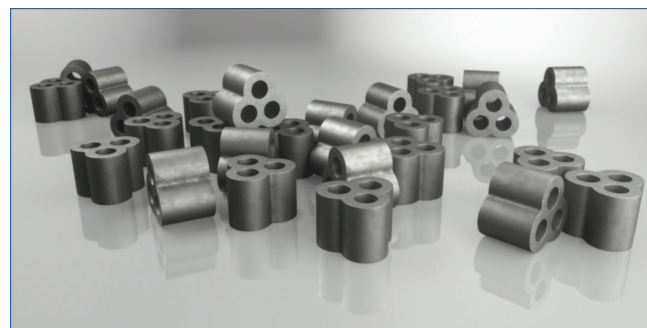


Fig. 7 - Catalizzatori per la decomposizione di N₂O (Envicat-N₂O-S®), volume Chimica e Materiali

Sensori intelligenti funzionalizzati chimicamente: in rapida evoluzione, grazie all'impiego di materiali innovativi e all'integrazione di tecnologie multidisciplinari come la microfluidica e la biosensoristica. Nonostante i rilevanti progressi compiuti, il settore deve ancora affrontare sfide importanti, tra cui il miglioramento della stabilità a lungo termine dei dispositivi, la riduzione dei costi di produzione, l'ottimizzazione dell'elaborazione dei dati e la semplificazione dell'interfaccia utente.

Innovazione nel settore batterie: una delle principali sfide è il potenziamento delle prestazioni, al fine di garantire una maggiore autonomia per veicoli elettrici e dispositivi portatili. Le attività di R&S si concentrano non solo sulla selezione di nuovi materiali, ma anche sull'innovazione dei processi produttivi, con l'obiettivo di migliorare l'efficienza energetica e la sostenibilità del ciclo di vita.

Resine termo-responsive: rappresentano una promettente alternativa alle tradizionali resine termoidurenti in molteplici ambiti applicativi. Questi materiali avanzati sono in grado di rispondere agli stimoli termici e soddisfano sia i requisiti prestazionali che quelli ambientali imposti dalla crescente domanda di soluzioni sostenibili, contribuendo in modo significativo allo sviluppo di un'economia circolare.

Additivi chimici innovativi per i materiali da costruzione: la chimica dei materiali gioca un ruolo strategico nella transizione dal calcestruzzo tradizionale a quello sostenibile (Fig. 8). I nuovi cementi a bassa impronta carbonica, caratterizzati da un ridotto contenuto di clinker e da un'elevata per-

centuale di materiali cementizi supplementari, richiedono lo sviluppo di additivi chimici innovativi in grado di garantire prestazioni comparabili a quelle del cemento Portland. I "Low Carbon Concrete Admixtures" sono progettati per soddisfare le esigenze di sostenibilità e di efficienza prestazionale del calcestruzzo di nuova generazione.

Circolarità e riciclabilità di processi e prodotti

Si tratta di un tema chiave nell'ambito della chimica industriale, che promuove la progettazione e la gestione di materiali e processi affinché le risorse non vengano disperse, ma possano essere continuamente riutilizzate, recuperate o riciclate.

Riciclo chimico delle plastiche: è essenziale implementare soluzioni tecnologiche in grado di garantire un riciclo pressoché totale della plastica a fine vita. I processi di riciclo chimico si basano su diverse tecnologie, la pirolisi - sia nella sua forma termica che catalitica - risulta attualmente la più diffusa. L'introduzione di questi nuovi processi potrà generare effetti positivi non solo in termini occupazionali e di avanzamento tecnologico, ma anche nel miglioramento delle attività di raccolta e selezione dei rifiuti plastici.

Gestione degli pneumatici a fine vita: la produzione di pneumatici richiede grandi quantità di risorse naturali il cui sfruttamento ha un impatto ambientale significativo. Le principali difficoltà tecnologiche legate al loro recupero riguardano l'efficiente separazione dei componenti (gomma, acciaio e fibre tessili) e il miglioramento della qualità dei materiali riciclati per renderli competitivi rispetto alle materie prime vergini. La R&S si concentra oggi su tecnologie avanzate di pirolisi, micronizzazione e devulcanizzazione, mirate alla produzione di materiali ad alte prestazioni.

Sostenibilità nella filiera degli pneumatici: oggi, ogni nuovo prodotto di alta gamma lanciato sul mercato europeo deve includere una percentuale crescente di materiali bio-based, in linea con gli obiettivi di decarbonizzazione definiti nei piani industriali delle

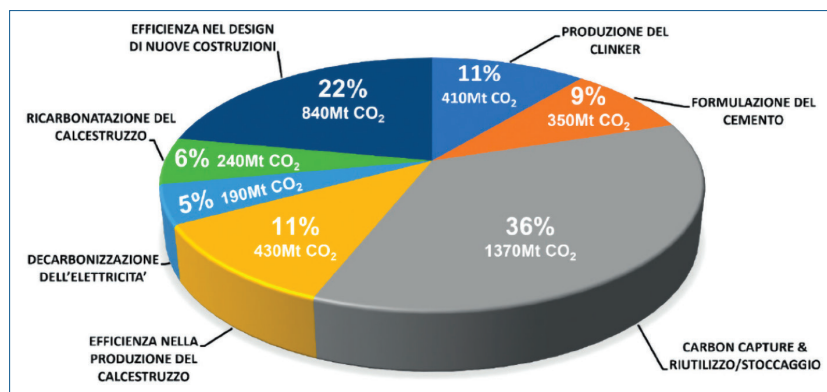


Fig. 8 - Azioni per la "carbon neutrality" dell'industria del cemento/calcestruzzo



Fig. 9 - Riutilizzo creativo del silverskin

aziende produttrici. I biopolimeri rappresentano una fonte estremamente interessante di materie prime ad alte prestazioni, anche se il loro impiego nella tecnologia dello pneumatico non è ancora pienamente maturo.

Innovazione nel packaging e coating: il mercato globale dei coating per imballaggi è in costante evoluzione, spinto dalla crescente richiesta di prestazioni elevate, quali: durabilità, resistenza meccanica, compatibilità con il contatto alimentare e sostenibilità del fine vita. Lo sviluppo di packaging compostabili, funzionalizzati con principi attivi derivati da biomasse di scarto, rappresenta una delle frontiere più promettenti, con ricadute positive sia dal punto di vista ambientale che tecnologico.

Valorizzazione degli scarti agroindustriali: l'agroindustria genera una vasta gamma di scarti: dai residui in campo e quelli di produzione, fino ai rifiuti della distribuzione e del consumo. L'identificazione di principi attivi e di altri componenti presenti nella biomassa residua permette la loro valorizzazione, aprendo la strada alla progettazione di percorsi di simbiosi industriale. Un esempio è rappresentato dal silverskin, sottoprodotto della tostatura del caffè: la raccolta, l'estrazione dei principi attivi e la loro valorizzazione tramite processi di funzionalizzazione costituiscono una innovazione tecnologica (Fig. 9).

Conclusioni

Il settore chimico costituisce uno dei pilastri dell'industria nazionale, svolgendo un ruolo strategico

nella transizione ecologica, nell'innovazione tecnologica e nella competitività delle filiere produttive. In un contesto globale segnato da rapide trasformazioni tecnologiche, ambientali e geopolitiche, è fondamentale adottare politiche industriali e strumenti di supporto capaci di sostenere e accelerare l'innovazione nel comparto.

La ricerca richiede sempre più modelli di innovazione aperta e una collaborazione strutturata tra pubblico e privato. L'*open innovation* implica per le imprese la gestione di processi complessi,

con ritorni incerti e diluiti nel tempo, che richiedono una solida pianificazione finanziaria e un costante monitoraggio dei risultati. Parallelamente, la ricerca pubblica deve adottare un approccio più proattivo verso il sistema produttivo, ad esempio rafforzando il proprio presidio non solo nella chimica di sintesi e nei polimeri, ma anche nel campo delle formulazioni.

Il volume *Le Innovazioni del Prossimo Futuro* si propone come uno strumento di orientamento per queste scelte strategiche. Le tecnologie individuate rappresentano ambiti già maturi e operativi, in grado di rafforzare la competitività della filiera e creare valore per i mercati nazionali e internazionali. Solo attraverso investimenti in innovazione, capitale umano e visione sistemica, il settore della chimica e dei materiali potrà continuare a rappresentare un motore di crescita e competitività per il Paese.

Innovations on the Horizon for Italian Industry: the Transformative Power of Chemistry and Materials

The AIRI report *Innovations of the Near Future* examines the theme of public-private collaboration across ten industrial sectors of strategic importance to Italy - including Chemistry and Materials - and serves as a guide for businesses, institutions and investors. Now in its eleventh edition, the study is the only one of its kind in Italy in the field of technology assessment and foresight. In this article, we analyze the outcomes of the study on the Chemistry and Materials sector.



PRODUZIONE GREEN E SU LARGA SCALA DI MOF

Il trasferimento tecnologico dei MOF dalla scala di laboratorio a quella industriale comporta la considerazione di diversi fattori, quali il costo dei precursori metallici e molecolari, la selezione di solventi green ad alta riciclabilità e l'impiego di percorsi sintetici alternativi, quali le sintesi senza solventi o meccanochimiche. Alcuni esempi significativi di trasferimento industriale dei MOF sono qui riportati.

Introduzione

Il trasferimento dei MOF dall'accademia all'industria è un processo in atto già da qualche anno e che passa necessariamente dalla capacità di produrli in grandi quantità, mantenendo le loro proprietà strutturali, tessiturali e chimico-fisiche caratteristiche. Seppur in numero relativamente limitato, l'ultimo decennio ha visto sia l'interesse di multinazionali sia la nascita di numerose start-up e piccole realtà industriali che hanno operato un efficace trasferimento tecnologico nella sintesi a larga scala di numerosi MOF con potenzialità applicative. Tra queste si annoverano BASF (Germania), Framergy (USA), Nua-da (Regno Unito, precedentemente nota come MOF Technologies), MOFapps (Norvegia), Promethan Particles (Regno Unito) e novoMOF (Svizzera), mentre aziende come Sigma Aldrich (Germania) o Strem Chemicals Inc. (USA) operano esclusivamente come distributori di MOF destinati alla ricerca accademica su scala più ridotta.

Una delle maggiori sfide nell'ambito dell'industrializzazione e della commercializzazione dei MOF riguarda la loro sostenibilità ambientale ed economica. Il passaggio dalle sintesi alla scala di laboratorio, nella quale per fini di ricerca le quantità prodotte sono nell'ordine dei grammi o dei milligrammi, a produzioni su larga scala, dove le quantità sono nell'ordine dei quintali o tonnellate di prodotto, ha fatto emergere nel corso degli anni una serie di criticità affrontate sia in ambito di ricerca di base sia in ambito di sviluppo e strategie industriali. In questo contesto, la resa spazio temporale (*space time*

yield), intesa come la quantità di prodotto utile ottenuta per unità di volume di reattore e per unità di tempo, la disponibilità e l'accessibilità economica delle materie prime, la sostenibilità e le operazioni di purificazione ed attivazione del prodotto finale sono considerati parametri chiave da prendere in considerazione prima dell'ottimizzazione della produzione su larga scala [1].

Lo sviluppo dei principi della green chemistry come requisito di sostenibilità ha reso necessaria un'intensa attività di ricerca al fine di ridurre le criticità

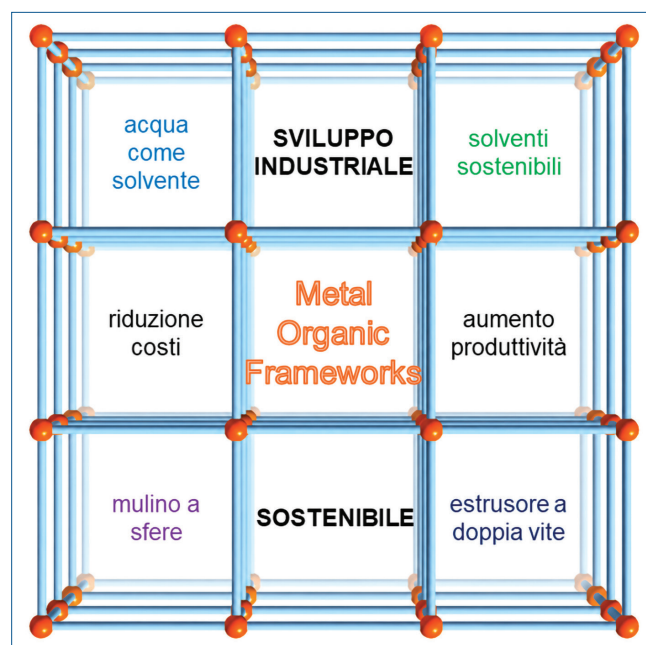


Fig. 1 - Fattori chiave per uno sviluppo industriale sostenibile dei MOF



normalmente rilevate nelle sintesi di laboratorio (Fig. 1). L'uso di strumenti di valutazione innovativi come Life Cycle Analysis (LCA) e Techno-Economic Analysis (TEA) ha permesso, negli ultimi anni, di ottimizzare i processi riducendo sensibilmente i costi e valorizzando gli aspetti di sostenibilità ambientale più critici (uso limitato di materie prime critiche, filiere corte, riciclo delle materie prime ecc.). In particolare, LCA permette di valutare gli impatti ambientali associati a un prodotto, processo o servizio lungo tutto il suo ciclo di vita considerando: estrazione delle materie prime, produzione e trasformazione, distribuzione, uso e smaltimento/riciclo.

Storicamente, i MOF sono stati sintetizzati principalmente per via solvotermale, ovvero utilizzando solventi organici a temperature spesso superiori al loro punto di ebollizione normale. Il principale vantaggio offerto dalla sintesi solvotermale è indubbiamente la possibilità di isolare dei materiali altamente cristallini adatti alla risoluzione strutturale tramite diffrazione di raggi-X su cristallo singolo, tecnica di caratterizzazione necessaria per determinare le complesse architetture molecolari che non di rado caratterizzano i MOF. Tuttavia, questo approccio sintetico è affetto da una serie di svantaggi, quali temperature elevate, tempi di reazione lunghi, rese relativamente basse e l'utilizzo di solventi organici, come *N,N*-dimetilformammide (DMF) o *N*-metilpirrolidone (NMP), molto spesso scelti per la loro capacità di solubilizzare una vasta gamma di sali metallici e leganti organici, ma che presentano un elevato grado di tossicità sia intrinseca sia nei loro prodotti di decomposizione, tanto da essere soggetti a regolamentazione sulla base di una recente normativa europea [2]. Un altro fattore importante è anche la scelta dei precursori metallici: sali come cloruri e nitrati, comunemente utilizzati per sintesi in scala di laboratorio, non sono desiderabili su scala industriale a causa della loro natura corrosiva ed ossidante, rispettivamente, che causa problemi legati sia all'usura della strumentazione che in termini di rischi associati alle operazioni, generando scarichi corrosivi che rendono necessari dei post-trattamenti normalmente costosi. Da qui la necessità di sviluppare approcci più semplici, a minor impatto ambientale e più facilmente scalabili.

Sintesi in mezzo acquoso o con solventi derivati da biomasse

L'acqua è senz'altro il solvente più desiderabile per un processo di sintesi su larga scala, essendo facilmente disponibile in grandi quantità e a costo bassissimo, oltre a porre minori problemi in termini di rischi connessi al suo utilizzo e smaltimento. Chiaramente, l'uso di acqua come solvente implica la condizione necessaria che il MOF che si intende preparare sia stabile verso l'idrolisi. Posto che questa condizione sia verificata, l'ostacolo principale all'utilizzo dell'acqua per la sintesi di MOF è la scarsa solubilità di molti leganti organici in essa, che può portare a numerose difficoltà nel traslare su larga scala una sintesi che su piccola scala viene condotta in condizioni solvotermali.

Nel caso di leganti di natura carbosilica, che sono i più comunemente utilizzati, una possibilità è quella di combinarli con quantità stechiometriche di una base per deprotonarli ed aumentarne quindi la solubilità. La presenza del legante in forma deprotonata ha un impatto sulla cinetica di cristallizzazione, che viene sensibilmente accelerata. Se da un lato questo può essere un vantaggio, permettendo anche di effettuare reazioni a temperature inferiori al punto di ebollizione dell'acqua in tempi brevi [3], in alcuni casi la reazione può avvenire talmente velocemente da fornire solidi nanocristallini o amorfi con proprietà non corrispondenti a quelle del prodotto microcristallino desiderato.

In alternativa, l'uso di condizioni idrotermali o addirittura supercritiche, quindi combinando l'effetto di alte temperature (oltre 200 °C) e alte pressioni (nell'ordine di decine o centinaia di bar), può portare ad incrementare la disponibilità dei leganti organici in soluzione e quindi alla formazione accelerata del prodotto. Questo genere di sintesi richiede però la disponibilità di strumentazione in grado di sopportare le condizioni molto drastiche nelle quali la reazione viene condotta, oltre ad un notevole dispendio energetico legato all'alta temperatura di reazione. Una possibile soluzione è rappresentata da reattori in flusso continuo, in cui il volume di miscela di reazione da mantenere nelle condizioni richieste è molto più piccolo che in una classica sintesi in batch [4].

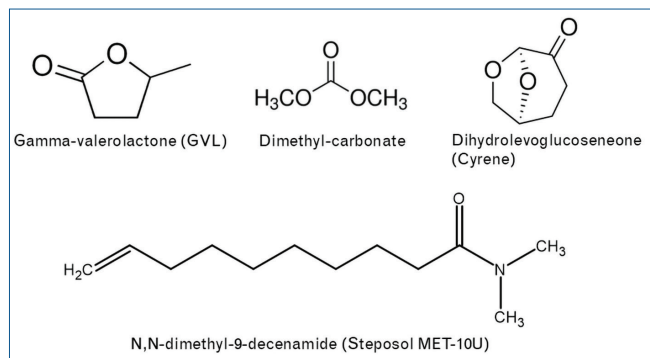


Fig. 2 - Formule di struttura di alcuni solventi sostenibili considerati come alternativi ai classici solventi dipolari aprotici

Un ultimo approccio per aggirare il problema della solubilità del legante organico è quello di partire da precursori che possano generarlo *in situ* tramite reazioni di idrolisi od ossidazione. Un esempio è l'utilizzo di esteri di acidi carbossilici, in particolare dell'acido tereftalico, uno dei leganti in assoluto più comuni perché commercialmente disponibile in grandi quantità a bassissimo costo, ma praticamente insolubile in acqua. Combinando condizioni di reazione blande (90 °C, 2 ore) e le giuste quantità di acido cloridrico e acetico, è possibile controllare le cinetiche di idrolisi dell'estere e di cristallizzazione del prodotto (in questo caso UiO-66, basato su zirconio) in maniera da evitare la segregazione di acido tereftalico non reagito [5].

Anche solventi organici derivanti dalla valorizzazione delle biomasse aventi caratteristiche chimico-fisiche simili a quelle di solventi polari aprotici comunemente usati nella sintesi di MOF di riferimento hanno mostrato ottimi risultati (Fig. 2). Il gamma-valerolattone (GVL), ad esempio, è un solvente polare aprotico termicamente stabile, che non mostra fenomeni di decomposizione fino a 150 °C in assenza di acqua. Il GVL può essere facilmente ottenuto su scala industriale dal processo di idrogenazione dell'acido levulinico estratto da biomasse lignee (cellulosa o emicellulosa) in condizioni di elevata pressione, risultando quindi accessibile a partire da biomasse non destinate all'alimentazione. Un confronto con i solventi organici polari comunemente utilizzati ha mostrato che il GVL è significativamente meno pericoloso per la salute umana rispetto a solventi quali NMP o DMF, offrendo al contempo livelli di ecotossicità comparabili o addirittura inferiori [6].

Altri solventi a basso profilo di ecotossicità recentemente usati nelle sintesi green di MOF sono il cyrene (dihydrolevoglucosenone), il dimetilcarbonato (DMC) e lo steposol MET-10U (*N,N*-dimetil-9-decenammide). Il cyrene viene prodotto su scala semi-industriale tramite pirolisi di cellulosa a fornire levoglucosenone, che viene quindi idrogenato cataliticamente. Il dimetilcarbonato, prodotto anche per applicazioni in batterie al litio, può essere ottenuto per gassificazione di biomasse lignocellulosiche da cui si ottiene metanolo rinnovabile che per reazione con CO₂, anch'essa ottenuta da fonti rinnovabili, permette la formazione del DMC. Steposol è una famiglia di solventi surfattanti ottenuti da feedstock rinnovabili a base di oli vegetali tramite reazioni di metatesi. Il prodotto a 10 atomi di carbonio, commercializzato come MET-10U è quello più utilizzato nella sostituzione di ammidi tossiche nei processi industriali.

In generale, tali solventi hanno permesso di sostituire la DMF e di ottenere diversi MOF di interesse applicativo come UiO-66, HKUST-1, ZIF-8, NU-1000 in alta resa ed elevato grado di cristallinità [7, 8]. Da notare come il costo di molti di questi solventi al momento sia ancora superiore a quello dei classici solventi organici, tuttavia una loro adozione su scala industriale dovrebbe contribuire a renderli più economicamente accessibili.

Sintesi meccanochimica

La sintesi meccanochimica offre degli indubbi vantaggi rispetto alla sintesi solvotermale, potendo essere condotta in totale o quasi totale assenza di solvente (Fig. 3). Una reazione meccanochimica avviene per trasferimento di energia meccanica tramite un'azione di macinazione dei reagenti solidi. La macinazione viene comunemente condotta con dei mulini a sfere (*ball-mill*): i reagenti solidi vengono introdotti in un contenitore (giara) costituito da un materiale duro (acciaio, agata, zirconia) insieme ad alcune sfere dello stesso materiale. La giara, una volta chiusa, viene scossa attraverso un moto oscillatorio (vibromulino) o posta in veloce rotazione (mulino planetario). L'energia necessaria ad innescare la reazione, modulabile attraverso la scelta dell'opportuna frequenza e dei materiali costituenti la giara e le sfere, deriva da urti e frizioni in grado di promuovere reazioni all'interfaccia dei solidi rea-

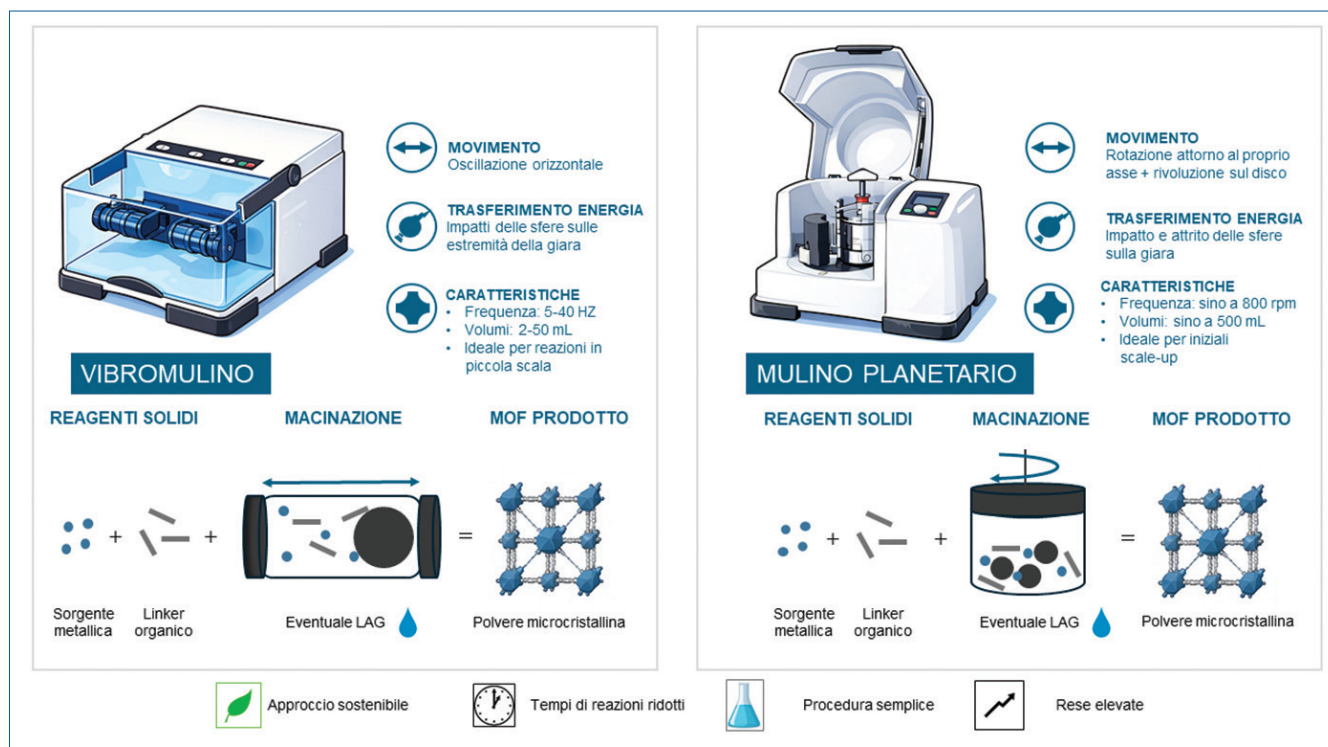


Fig. 3 - Vibromulino e mulino planetario a confronto per la sintesi mecanochemica di MOF con evidenziate le diverse dinamiche di macinazione che interessano i reagenti solidi all'interno della giara

genti. Se la macinazione avviene in totale assenza di solvente si parla di *neat grinding*, mentre l'utilizzo di un volume ristretto di solvente, dell'ordine di μL per mg di solidi, definisce il *liquid assisted grinding* (LAG). Il LAG offre il vantaggio di accelerare la cinetica della reazione e di portare alla formazione di specie più cristalline. Spesso si dimostra fondamentale nella sintesi di MOF, specialmente se flessibili, in quanto la conformazione dell'impalcatura cristallina può dipendere fortemente dal tipo di solvente incluso.

Dal punto di vista operativo, la sintesi è decisamente semplice ed i vantaggi rispetto alla sintesi solvotermale sono particolarmente evidenti sul piano della sostenibilità. La drastica riduzione del solvente e la possibilità di evitare temperature di reazione elevate comportano meno rifiuti, minori costi di gestione ed un profilo più favorevole in termini di sicurezza, salute e ambiente [9]. Anche i tempi risultano solitamente ridotti: reazioni che in autoclave richiedono ore, se non addirittura giorni, possono essere completate in pochi minuti. La quasi totale assenza del solvente semplifica notevolmente l'isolamento del prodotto, ottenendo polveri microcristalline che

possono essere velocemente caratterizzate attraverso diffrazione di raggi X.

È solo a partire dagli anni 2000 che la mecanochemica diviene sistematicamente utilizzata per la sintesi di MOF, e, ad oggi, sono noti protocolli mecanochimici per la maggior parte dei MOF iconici [10], come HKUST-1, ZIF-8, IRMOF-1 e UiO-66, caratterizzati da aree superficiali simili, se non più alte, rispetto ai prodotti ottenuti in soluzione. È importante sottolineare come l'ambiente di reazione mecanochimico possa portare a profili reattivi diversi da quelli in soluzione, potendo quindi produrre materiali non accessibili, o non facilmente accessibili, per via convenzionale. In letteratura sono riportate fasi polimorfe o transienti non osservate nelle sintesi in soluzione [11]. Questo rende il *ball-milling* ancora più interessante per la scoperta di nuovi MOF. Pur essendo un ambiente di reazione intrinsecamente eterogeneo, la stechiometria della reazione può essere controllata in modo efficace, dirigendo la sintesi verso il prodotto desiderato, anche attraverso processi *multi-step* basati sull'accrescimento dimensionali dei *framework* cristallini, da polimeri 1D a MOF 3D [12].

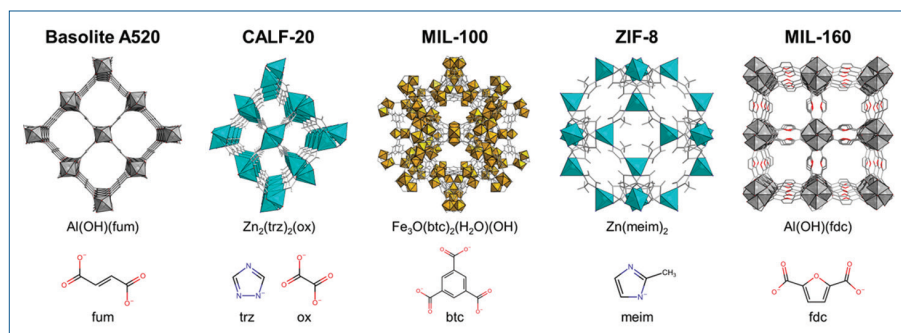


Fig. 4 - Alcuni esempi di MOF prodotti su larga scala: struttura cristallina, formula chimica e leganti organici utilizzati

Sintesi su larga scala: esempi rappresentativi

Diversi MOF di interesse applicativo sono stati prodotti su larga scala con successo negli ultimi 15 anni mettendo in pratica le strategie sintetiche sopra descritte. In questa sezione vengono presentati alcuni esempi rilevanti (Fig. 4).

La BASF è storicamente l'azienda che si è maggiormente impegnata nella produzione di MOF in scala industriale. Uno degli esempi di MOF prodotti su scala di tonnellate è il fumarato di alluminio (Basolite A520), ottenuto in condizioni di pressione ambiente, utilizzando acqua come solvente e solfato di alluminio come precursore metallico. Il MOF è stato ottenuto con una resa spazio temporale estremamente elevata, pari a $3000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{giorno}^{-1}$ [13]. Negli ultimi anni, BASF si è anche spesa per la produzione su scala di tonnellate del CALF-20, basato su Zn, 1,2,4-triazolo e acido ossalico e, ad oggi, il MOF di riferimento per cattura di CO_2 in ambito industriale, sviluppando un processo condotto a pressione ambiente in miscela di acqua ed etanolo usando zinco carbonato basico come precursore metallico, con un costo stimato del prodotto finito sui 20-30 \$ kg^{-1} , prossimo a quello di alcune zeoliti comunemente usate in industria.

Anche in ambito accademico sono stati sviluppati processi di sintesi con potenziale per la produzione su larga scala. Il MOF MIL 100(Fe), basato su acido 1,3,5-benzentricarbossilico, è stato sintetizzato in acqua senza la necessità di utilizzare HF, originariamente presente nella sintesi su piccola scala. Tuttavia, per ottenere un MOF caratterizzato da porosità migliorata, è stato necessario un processo di purificazione in due fasi, comprendente una doppia estrazione con solvente (mediante una miscela di acqua ed etanolo) e un successivo trattamento chi-

mico con NH_4F [14]. Un reattore a flusso continuo è stato adottato per la sintesi idrotermale alla pressione di 240 bar del ZIF 8, 2-metilimidazolato di zinco microporoso e idrofobico, ottenuto con una velocità di produzione pari a $27 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$ su scala di laboratorio e $810 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$ su scala pilota, raggiungendo una resa spazio temporale record di $210.000 \text{ kg m}^{-3} \text{ giorno}^{-1}$ [15]. La produzione

di MOF su larga scala tramite meccanochimica è stata dimostrata tramite estrusori a doppia vite, che permettono di operare in continuo sia in condizioni *neat* che LAG, fornendo prodotti di qualità comparabile a quelli ottenuti per via solvotermale con rese spazio-temporali altissime, in virtù dell'altissima concentrazione dei reagenti [16]. Più recentemente Serre e co-autori hanno riportato la sintesi scalabile del MOF MIL-120 di alluminio, basato sull'acido 1,2,4,5-benzenetetracarbossilico, selezionando i diversi precursori metallici in base al costo e al loro basso grado di corrosività e riuscendo a ottenere il MOF ad elevata purezza con solvente acquoso e a pressione ambiente. I precursori di alluminio selezionati sono stati idrossiacetato di alluminio o alluminio di sodio e hanno portato alla sintesi sulla scala del kg di 60 e 100 $\text{kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$, rispettivamente, come resa spazio temporale [17].

Conclusioni

La scalabilità dei MOF rappresenta un presupposto essenziale per il loro trasferimento tecnologico verso applicazioni industriali. I casi analizzati nel presente articolo evidenziano come il superamento dei limiti delle sintesi solvotermali convenzionali richieda l'adozione di approcci più sostenibili, basati sull'impiego di acqua o solventi organici derivanti da biomassa, precursori meno critici e tecnologie ad alta efficienza e basso impatto ambientale, quali meccanochimica e processi continui basati sull'uso di estrusori. In tale contesto, resa spaziotemporale, costi di processo, e metriche quali LCA e TEA costituiscono parametri determinanti per lo sviluppo di processi produttivi competitivi e sostenibili. Il Nobel per la Chimica 2025 rappresenta quindi un riconoscimento della maturità scientifica di questi



BIBLIOGRAFIA

- [1] D. Chakraborty *et al.*, *Adv. Funct. Mater.*, 2024, **34**, 2309089.
- [2] eur-lex.europa.eu/eli/reg/2006/1907/oj/eng
- [3] M. Sánchez- Sánchez *et al.*, *Green Chem.*, 2015, **17**, 1500.
- [4] P.A. Bayliss *et al.*, *Green Chem.*, 2014, **16**, 3796.
- [5] P. Agola *et al.*, *RSC Sustainability*, 2026, **4**, 466.
- [6] D. Morelli Venturi *et al.*, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2020, **8**, 17154.
- [7] J. Zhang *et al.*, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2016, **4**, 7186.
- [8] P. Marino *et al.*, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2021, **9**, 16356.
- [9] S.L. James *et al.*, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 413.
- [10] J.M. Marrett *et al.*, *Adv. Mater.*, 2025, **37**, 2418707.
- [11] J. Beamish-Cook *et al.*, *Cryst. Growth Des.*, 2021, **21**, 3047.
- [12] G. Cagossi *et al.*, *RSC Mechanochem.*, 2026, **3**, 280.
- [13] M. Gaab *et al.*, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2012, **157**, 131.
- [14] Y.K. Seo *et al.*, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2012, **157**, 137.
- [15] A.S. Munn *et al.*, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 12811.
- [16] D. Crawford *et al.*, *Chem. Sci.*, 2015, **6**, 1645.
- [17] B. Chen *et al.*, *Adv. Sci.*, 2024, **11**, 2401070.

Green and Large Scale Production of MOFs

The technological transfer of MOFs from laboratory to industrial scale involves several factors such as the cost and availability of metal and molecular precursors, the choice of green solvents with high recyclability and the employment of alternative synthetic paths such as solvent-free or mechanochemical syntheses. Some important examples of successful industrial transfer of MOFs are here reported.

RIDEFINISCI LE TUE PERFORMANCE

DETECTION POTENZIATA. MENO INTERRUZIONI. OLTRE LA SCOPERTA.



- Analizza con sicurezza un'ampia gamma di composti critici.
- Raggiungi limiti di rilevazione ancora più bassi con una sensibilità a livello di picogrammi.
- Massimizza la redditività prolungando le prestazioni del metodo e la durata della colonna.



RESTEK



SVELARE LA RISPOSTA STRUTTURALE DEI MOF

Mediante alcuni casi di studio si intende evidenziare il ruolo di tecniche di indagine avanzata - quali diffrazione di raggi X, spettroscopie di risonanza magnetica nucleare e infrarossa e modellizzazione teorica - per caratterizzare la risposta strutturale dei MOF a corto e lungo raggio e ottenere informazioni chiave per razionalizzare le loro prestazioni funzionali e promuoverne le applicazioni.

Introduzione

Grazie a natura modulare, eccezionale versatilità chimica nonché cristallinità e porosità elevate, i *framework* metallorganici (MOF) hanno suscitato un interesse crescente come materiali funzionali. La loro caratterizzazione strutturale a lungo e corto raggio presenta tuttavia diversi livelli di complessità: i) anche in virtù delle librerie di unità costruttive secondarie (SBU) in costante espansione, i MOF sintetizzati o ipotizzati superano oggi le 100.000 unità; ii) le dimensioni del sistema possono variare considerevolmente, da MOF con meno di 30 atomi a MOF con migliaia di atomi per cella unitaria; e, in particolare, iii) le molteplici combinazioni possibili di SBU portano a un'ampia varietà di architetture 3D e a loro "varianti supramolecolari", dovute e.g. a fenomeni di interpenetrazione o all'insorgenza di interazioni tra adsorbente e adsorbato. La complessità del sistema MOF è ulteriormente accresciuta dalla presenza di difetti strutturali o dalla capacità di reagire a stimoli esterni attraverso una risposta meccanica. Tale scenario rappresenta un'interessantissima sfida per le odierne tecniche di indagine avanzata. Nel seguito verrà illustrato come la diffrazione di raggi X da polveri, la spettroscopia di risonanza magnetica nucleare dello stato solido, la spettroscopia nella regione degli infrarossi e la modellizzazione teorica permettano di comprendere e razionalizzare le relazioni struttura-proprietà nei MOF, con particolare riferimento alla flessibilità strutturale, alla dinamica reticolare e alle interazioni adsorbente-adsorbato, aspetti fon-

damentali per ottimizzarne le prestazioni funzionali e promuoverne le applicazioni.

Diffrazione da polveri: le proprietà strutturali dei MOF in condizioni ambientali e *in situ*

La diffrazione di raggi X da cristallo singolo e da polveri [1] rappresenta il metodo di caratterizzazione non distruttivo più utilizzato per studiare le proprietà strutturali di materiali funzionali quali i MOF. Esperimenti di diffrazione da polveri in condizioni ambientali vengono eseguiti routinariamente con strumentazione da laboratorio per determinare la struttura cristallina dei MOF e per effettuare studi *ex situ* successivi alla loro esposizione a stimoli esterni. Tra le applicazioni *ex situ* più comuni rientra la valutazione della stabilità cristallochimica dei MOF dopo averli sottoposti a condizioni operative che simulino quelle dell'applicazione di interesse. Si tratta di un approccio versatile, di immediata applicabilità ed estendibile anche a MOF in forme funzionali: in seguito a *pellettizzazione*, il MOF superidrofobico $\text{Ag}_2[\text{Ag}_4\text{Tz}_6]$ [HTz = 3,5-bis(trifluorometil)-1,2,4-triazolo] conserva le caratteristiche strutturali anche dopo un'esposizione di 70 giorni a un'atmosfera satura di umidità (Fig. 1a) [2]. La diffrazione da polveri *ex situ* possiede in realtà una versatilità applicativa più ampia, come dimostrato da $\text{Zn}(\text{BPE})$ [H_2BPE = (1*H*-pirazol-4-il)etino]. In seguito alla sospensione del MOF in soluzioni acquose di HgCl_2 a diverse concentrazioni, è stato possibile investigare alcuni aspetti del processo di adsorbimento, tra cui: i) la transizione da una fase

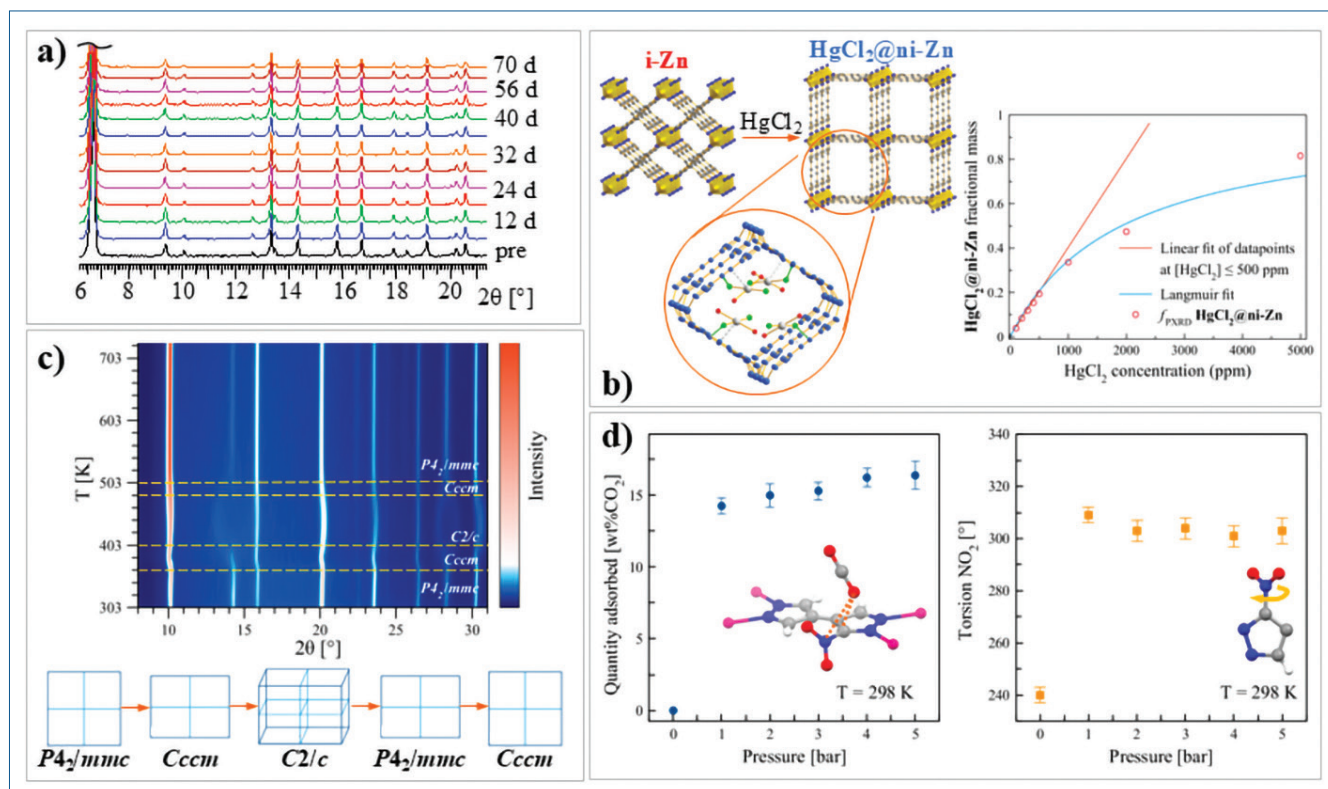


Fig. 1 - a) $\text{Ag}_2[\text{Ag}_4\text{Tz}_6]$: figure di diffrazione da polveri acquisite su una pastiglia del MOF esposta a un'atmosfera saturata di umidità per 70 giorni (adattato da [2]); b) $\text{Zn}(\text{BPE})$: a sinistra, transizione di fase indotta dalla cattura di HgCl_2 ; in evidenza le interazioni MOF- HgCl_2 per $[\text{HgCl}_2] = 200$ ppm e, a destra, modellizzazione della quantità di inquinante catturata in funzione della concentrazione della soluzione iniziale (adattato da [3]); c) $\text{Zn}(\text{BPz})_{0.6}(\text{BPzNO}_2)_{0.4}$: in alto, figure di diffrazione da polveri acquisite sul MOF al variare della temperatura; in evidenza le transizioni di fase, la cui sequenza è schematizzata in basso (adattato da [4]); d) $\text{Zn}(\text{BPzNO}_2)$: a sinistra, quantificazione della CO_2 adsorbita dal MOF; l'inserito mostra le interazioni MOF- CO_2 a $P_{\text{CO}_2} = 2$ bar e, a destra, variazione dell'angolo torsionale del gruppo NO_2 durante l'adsorbimento. Adattato da [6]

interpenetrata a una non-interpenetrata, con inevitabile rottura dei legami metallo-legante - fenomeno inatteso per un MOF stabile in acqua - e la formazione, modulata dall'inquinante, di una nuova architettura 3D porosa; ii) i siti di adsorbimento; iii) le interazioni MOF-inquinante; iv) la quantità di inquinante adsorbito (Fig. 1b) [3].

La diffrazione da polveri offre un portfolio di approcci all'avanguardia anche per osservare la risposta strutturale dei MOF *in situ*, durante l'esposizione a stimoli esterni. Esperimenti *in situ* che non richiedano condizioni operative complesse possono essere condotti con strumentazione da laboratorio. Esempificativo in questo senso lo studio *in situ* del MOF a leganti misti $\text{Zn}(\text{BPz})_{0.6}(\text{BPzNO}_2)_{0.4}$ ($\text{H}_2\text{BPz} = 1H\text{-}4,4'$ -bipirazolo; $\text{H}_2\text{BPzNO}_2 = 1H\text{-}3\text{-nitro-}4,4'$ -bipirazolo), che ne ha rivelato la flessibilità strutturale: i canali del materiale si deformano temporaneamente durante la desolvatazione in-

dotta dall'aumento della temperatura, con diminuzione della simmetria cristallografica ma ritenzione dell'architettura 3D (Fig. 1c) [4].

L'accoppiamento tra diffrazione da polveri *in situ* e radiazione di sincrotrone [5], che garantisce maggiore brillantezza, miglior rapporto segnale/rumore, tempi di misura inferiori ed esecuzione di esperimenti a maggior complessità, può essere estremamente vantaggioso per la caratterizzazione approfondita dei MOF su scala atomica, anche se è di accessibilità non immediata. L'acquisizione di dati di diffrazione da polveri ad alta risoluzione dosando *in situ* CO_2 su $\text{Zn}(\text{BPzNO}_2)$ ha permesso di: i) verificare la stabilità strutturale del MOF che, nelle condizioni adottate, non collassa né è oggetto di perdita di cristallinità o transizioni di fase; ii) localizzare i siti di adsorbimento, osservando per la prima volta un'interazione MOF-adsorbato che coinvolge l'atomo di azoto del gruppo funzionale NO_2 e un atomo di os-

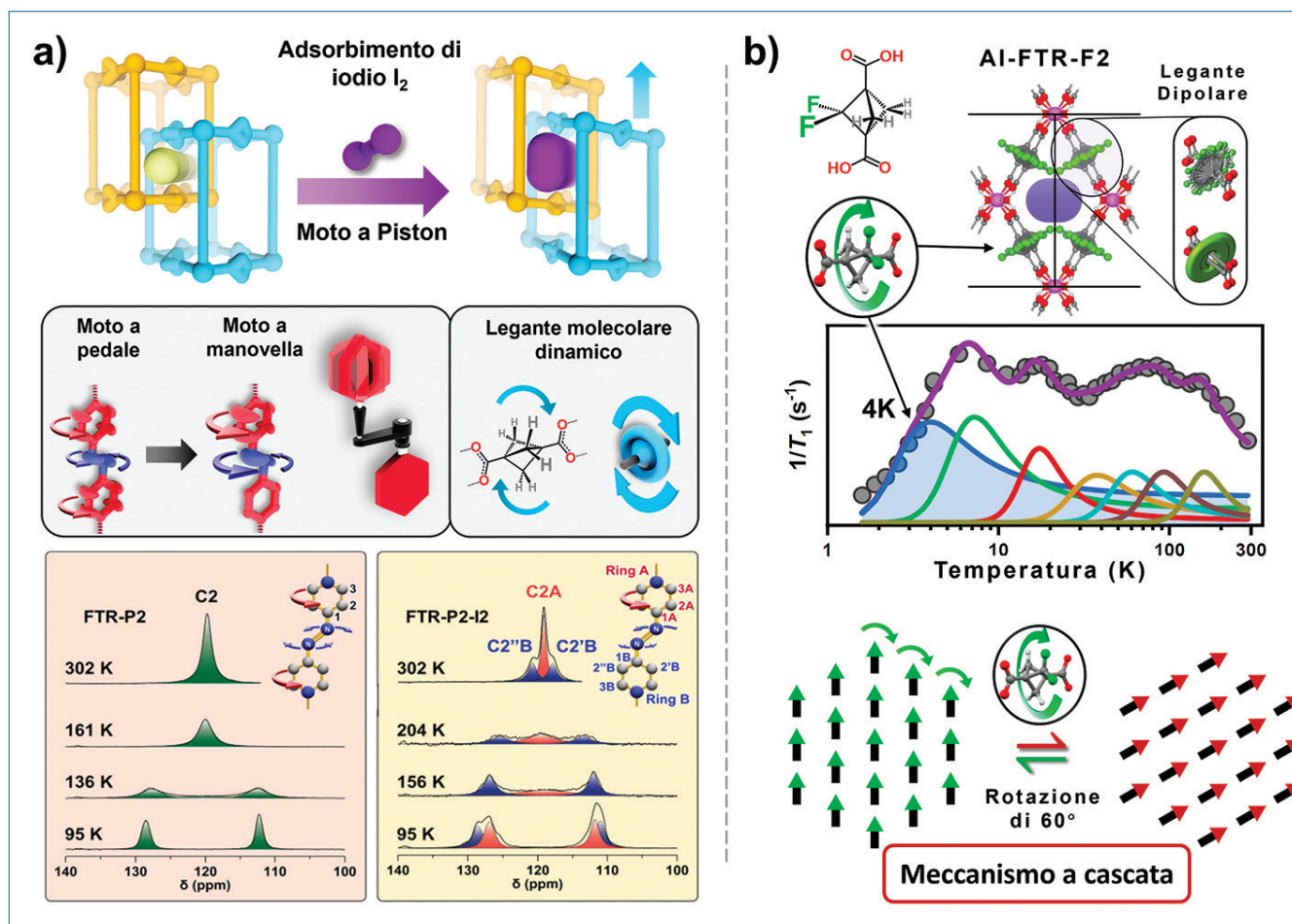


Fig. 2 - a) Flessibilità strutturale di FTR-P2 indotta dall'adsorbimento di I_2 (in alto). Moto "a pedale" e "a manovella" del legante azobipiridinico in FTR-P2 e FTR-P2- I_2 , rispettivamente, e moto del rotore biciclopentano (nel mezzo). Spettri ^{13}C CP MAS del carbonio C2 del legante azobipiridinico (in basso). b) Struttura del legante e cristallina di Al-FTR-F2 (in alto). Velocità di rilassamento 1H $1/T_1$ in funzione della temperatura (nel mezzo). Rappresentazione degli strati contenenti i rotori dipolari e del loro meccanismo di rotazione a cascata (in basso)

sigeno di CO_2 ; iii) quantificare il gas adsorbito; iv) evidenziare la cooperazione del *framework* al processo di adsorbimento (Fig. 1d) [6]. Acquisire dati di diffrazione *in situ*, nelle stesse condizioni operative, ad alta risoluzione e ad alta energia, è una strategia vincente per effettuare osservazioni altamente complementari. Per un MOF a cristallinità limitata come $Fe_2(BPEB)_3$ [H_2BPEB = 1,4-bis(1*H*-pirazol-4-iletinil) benzene], le informazioni strutturali locali estratte mediante un approccio di *total scattering* sui dati misurati ad alta energia sono state fondamentali per fornire una visione cristallografica completa sul sistema [7]: l'insorgenza di interazioni tra adsorbato e densità elettronica π del legante in un MOF rigido e privo di ulteriori gruppi funzionali a decorazione dei pori razionalizza l'inattesa capacità di adsorbimento

di CO_2 in condizioni blande, tra le migliori all'epoca dello studio [8].

I casi di studio presentati concorrono a dimostrare che, nell'ambito di un approccio multi-tecnica, la diffrazione da polveri in condizioni ambientali, *ex situ* o *in situ* dà accesso a dettagli cristallografici indispensabili per razionalizzare il comportamento funzionale del MOF in esame e ottimizzare, nel contesto applicativo investigato, MOF di nuova generazione.

Risonanza Magnetica Nucleare dello stato solido: riconoscimento della struttura e dinamica nei MOF

La spettroscopia mono- e bi-dimensionale di risonanza magnetica nucleare (NMR) dello stato solido ad alta risoluzione applicando tecniche di *Magic*

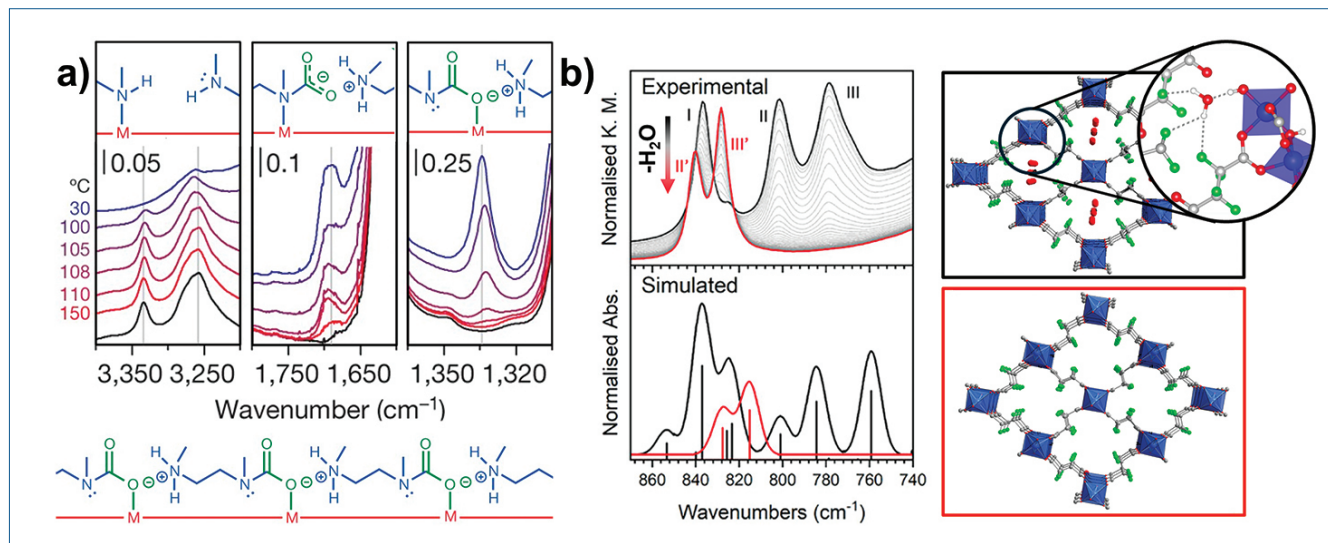


Fig. 3 - a) Spettri IR di $Mg_2(dobpdc)$ acquisiti in atmosfera contenente CO_2 e a diverse temperature (adattato da [15]); b) spettri IR di Al-TFS acquisiti durante il desorbimento di acqua e spettri IR simulati per le fasi idrata (traccia nera) e anidra (traccia rossa), le cui strutture cristalline sono mostrate nei riquadri a destra con lo stesso codice colore (adattato da [16])

Angle Spinning (MAS) e *Cross-Polarization* (CP) è uno strumento che fornisce informazioni importanti su connettività chimica, simmetria strutturale e difetti chimici o cristallografici. Ottenere tali informazioni è possibile mediante l'osservazione di nuclei "spin attivi", quali ^{13}C , 1H , ^{19}F , ^{15}N per la componente organica dei MOF e ^{27}Al , ^{113}Cd e ^{91}Zr per quella metallica [9]. Inoltre, è possibile studiare la dinamica dei singoli elementi molecolari e la flessibilità della struttura osservando i tempi di rilassamento [10] o effettuando analisi del profilo spettrale di 2H NMR [11] e ^{13}C MAS NMR in funzione della temperatura [12].

Un esempio interessante in questo senso è il MOF a struttura pilastrata FTR-P2 in cui, in condizioni operative differenti, sono stati osservati il movimento coordinato di due leganti, dotati di due tipi diversi di mobilità, e lo scorrimento delle due architetture 3D interpenetrate. Prendendo come riferimento l'atomo di carbonio C2 del pilastro azobipiridinico, che risente sia della simmetria cristallografica, sia della mobilità dei *framework* interpenetrati, la presenza di due segnali distinti nello spettro ^{13}C NMR a bassa temperatura indica l'esistenza di due ambienti chimici non equivalenti (Fig. 2a). La coalescenza osservata a temperatura ambiente (anche mediante ^{15}N MAS NMR) evidenzia l'insorgenza di una dinamica locale veloce, nel regime dei 10^5 Hz, degli anelli piridinici del pilastro, consisten-

te con un movimento "a pedale" del gruppo azo. L'adsorbimento di vapori di I_2 (a dare FTR-P2-I2) provoca un cambiamento strutturale imputabile a uno scorrimento concertato "a pistone" dei *framework* interpenetrati, evidenziato dallo sdoppiamento dei tre segnali dell'anello piridinico e dalla complessa modulazione in funzione della temperatura. Uno dei due anelli bipiridinici perde gradi di libertà rispetto all'altro, che viene coinvolto dal gruppo azo in un movimento "a manovella". Il MOF presenta ulteriori elementi mobili (rotori) nel legante biciclopentano, che concorre alla formazione degli strati 2D pilastrati: a 85 K, tale legante raggiunge una velocità di rotazione di 10^7 Hz, con una dinamica modulata dalla presenza di CO_2 adsorbita nei pori, come dimostrato dai tempi di rilassamento spin-reticolo (T_1) dello spettro 1H NMR in funzione della temperatura [12].

La presenza di dipoli orientabili nei MOF offre la possibilità di produrre materiali responsivi a campi elettrici statici e oscillanti. L'inserimento di funzionalità dipolari, come CF_2 , sul legante cicloalifatico di un MOF di Al^{III} ha permesso di generare un moto concertato di dipoli innescato dalle interazioni con i leganti vicini caratterizzato da una barriera energetica estremamente bassa (17 cal/mol) (Fig. 2b). Questo risultato dimostra l'estrema facilità di riorientazione dei dipoli allo stato solido e con una minima dissipazione dell'energia [13].

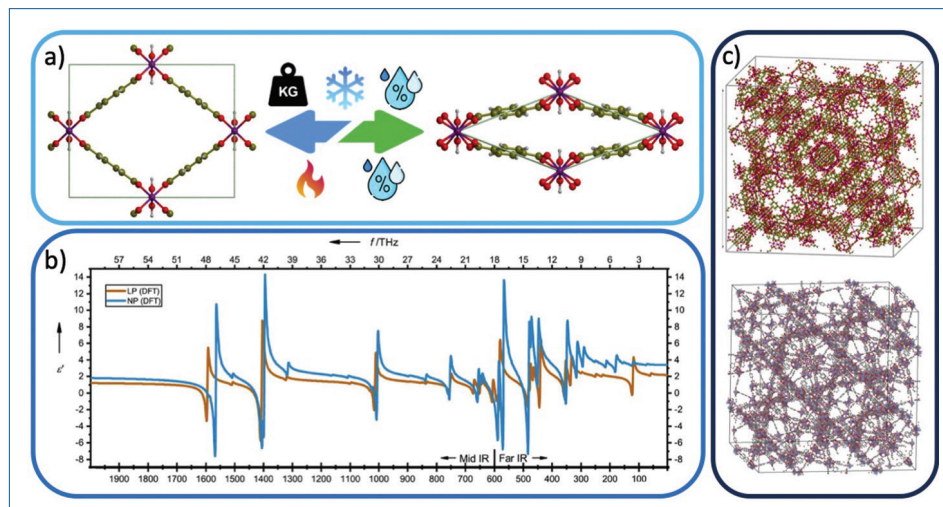


Fig. 4 - a) Transizione di fase di MIL-53(Al) da pori aperti a pori chiusi; b) parte reale della funzione dielettrica di MIL-53(Al) calcolata per la fase a pori aperti (in arancio) e quella a pori chiusi (in blu) (adattata da [19]); c) struttura di MIL-100 (in alto) e MIL-101 (in basso)

La spettroscopia infrarossa: un occhio sulle interazioni MOF-adsorbato

La spettroscopia infrarossa (IR) è uno strumento di notevole utilità nella caratterizzazione delle proprietà di adsorbimento nei MOF, grazie alla sua ampia disponibilità, semplicità di utilizzo e specificità verso le interazioni adsorbato-adsorbente [14]. Casi di applicazione tipici della spettroscopia IR sono lo studio di siti metallici accessibili a opportune molecole sonda o l'indagine dei meccanismi di adsorbimento di molecole di interesse.

In un caso studio sulla cattura di CO_2 in un MOF di formula $\text{Mg}_2(\text{dobpdc})$ ($\text{dobpdc}^{4-} = 4,4'$ -diidrossobifenil-3,3'-dicarbossilato) modificato con N,N' -dimetiletildiammina, la spettroscopia IR ha fornito prove decisive per chiarire il meccanismo di adsorbimento di CO_2 (Fig. 3a) [15]. Raffreddando il MOF in atmosfera contenente CO_2 , la scomparsa delle bande associate ai gruppi amminici è simultanea alla crescita di modi caratteristici dei gruppi ammonio e carbammato. Rilevante è il ritardo tra la formazione della banda caratteristica dei carbammati "liberi" e quella dovuta a carbammati in interazione con il sito metallico, che porta a ipotizzare un meccanismo di adsorbimento cooperativo con formazione di catene unidimensionali di carbammato di ammonio. Questo processo destabilizza progressivamente i legami metallo-ammina, favorendo l'inserzione di CO_2 nei siti vicini e causando un repentino aumento della quantità di gas adsorbita.

In un altro esempio, la spettroscopia IR accoppiata a simulazioni DFT ha permesso di chiarire la natura di una transizione di fase in un MOF a base di Al^{III} e acido tetrafluorosuccinico (Al-TFS) [16]. Il confronto di dati sperimentali e teorici ha consentito l'identificazione di bande diagnostiche dei gruppi carbossilato e della loro interazione con H_2O . Durante il desorbimento di quest'ultima, la scomparsa o lo spostamento di tali bande hanno evidenziato la modifica dell'ambiente locale dei gruppi carbossilato dovuta alla presenza di due fasi distinte (Fig. 3b). I risultati IR hanno quindi dimostrato l'insorgenza di una transizione di fase attivata e reversibile legata a un'alterazione conformazionale del *linker* indotta dall'interazione con l'acqua adsorbita.

Questi casi di studio dimostrano come la spettroscopia IR non solo fornisce informazioni dirette sull'adsorbato, ma restituisce anche una visione sulla risposta dell'adsorbente in relazione alle specifiche interazioni *host-guest* che si realizzano.

Modellizzazione teorico-computazionale di MOF

Le tecniche di simulazione dei MOF sono sempre più utilizzate sia a supporto dell'attività di caratterizzazione sperimentale, sia come strumento predittivo [17]. Occorre però una scelta appropriata del livello di teoria da adottare. A questo riguardo, le metodologie di calcolo spaziano dalla meccanica quantistica alla meccanica molecolare e a modelli "coarse-graining", attraverso approcci statici e dinamici di esplorazione della superficie di energia potenziale e dello spazio delle fasi.

Esemplificativo è lo studio computazionale della flessibilità strutturale dei MOF, ovvero della capacità del sistema di rispondere a stimoli esterni attraverso transizioni di fase solido-solido. L'esempio più noto è quello relativo a MIL-53(Al) (Fig. 4a), che subisce una transizione di fase per effetto della temperatura, passando da una struttura a pori chiusi ad una a pori aperti. I calcoli quanto-mecca-



nici hanno permesso di chiarire il meccanismo chimico-fisico che innesca la transizione di fase [18] mostrando che, a bassa temperatura, la struttura è stabilizzata da interazioni di tipo van der Waals che concorrono alla chiusura dei pori; al crescere della temperatura, i modi vibrazionali di reticolo contribuiscono a un aumento dell'entropia che porta all'apertura dei pori. Questa risposta meccanica ha conseguenze significative su altre proprietà del materiale. In un altro caso di studio, calcoli teorici sono stati combinati con esperimenti di riflessione speculare IR per studiare la variazione della risposta dielettrica di MIL-53(Al) in funzione della pressione [19]. Il passaggio dalla struttura aperta a quella chiusa, accompagnato da riduzione della porosità, provoca una progressiva diminuzione del *band gap* e un aumento della costante dielettrica (Fig. 4b), dimostrando la possibilità di modulare le proprietà del materiale.

Nonostante la loro complessità strutturale, fin dove si può spingere la modellizzazione di MOF? Recentemente, con lo sviluppo di metodi quantistici a basso costo [20], è stato possibile studiare MOF "giganti" come MIL-100 [21] e MIL-101 [17] (Fig. 4c). Per quest'ultimo, la predizione della struttura cristallina ha permesso un confronto puntuale tra il valore sperimentale dell'asse di cella, 88,87 Å, e quello calcolato, 88,83 Å. Anche l'energia di interazione di CO₂ con i centri metallici del MOF è in ottimo accordo con il dato sperimentale: -40 vs -44 kJ/mol. Nell'insieme, i risultati ottenuti sono di grande rilevanza se si tiene conto della complessità della struttura, della presenza di un metallo di transizione come il Cr e che il calcolo quanto-meccanico è stato realizzato su un singolo nodo di calcolo equipaggiato con 80 CPU.

Gli esempi riportati dimostrano che la modellizzazione teorica permette di caratterizzare materiali complessi come i MOF e, in prospettiva, evidenziano la capacità predittiva dei moderni metodi di calcolo per la progettazione *in-silico* di MOF con struttura e proprietà definite.

BIBLIOGRAFIA

- [1] H. Petersen *et al.*, *Inorg. Chem. Front.*, 2022, 94244.
- [2] S. Galli *et al.*, *Adv. Funct. Mater.*, 2019, 1904707.
- [3] M. Moroni, *et al.*, *Chem. Mater.*, 2023, **35**, 2892.
- [4] R. Vismara *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, **11**, 26956.
- [5] B.T.W. Lo *et al.*, *Chem*, 2018, **4**, 1778.
- [6] N. Mosca *et al.*, *Chem. Eur J.*, 2018, **24**, 13170.
- [7] C. Giacobbe *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, 2017, **5**, 16964.
- [8] S. Galli *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**, 12208.
- [9] A. Rigamonti *et al.*, *Chem. Mater.*, 2026, **38**, 4038.
- [10] J. Perego *et al.*, *Nat. Chem.*, 2020, **12**, 845.
- [11] J. Perego *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2021, **143**, 13082.
- [12] J. Perego *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2024, **63**, e202317094.
- [13] J. Perego *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023, **62**, e202215893.
- [14] S. Bordiga *et al.*, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 4885.
- [15] T.M. McDonald *et al.*, *Nature*, 2015, **519**, 303.
- [16] V. Guiotto *et al.*, *Chem. Eur. J.*, 2025, **31**, e202500130.
- [17] L. Donà *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 2022, **156**, 094706.
- [18] A.M. Walker *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **49**, 7501.
- [19] K. Titov *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2017, **8**, 5035.
- [20] L. Donà *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 2019, **151**, 121101.
- [21] M. D'Amore *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, 2019, **123**, 28677.

Unveiling the Structural Response of MOFs

Through selected case studies, we aim to highlight the key role of advanced investigation techniques - such as X-ray diffraction, nuclear magnetic resonance and infrared spectroscopy, and theoretical modelling - in characterising the short- and long-range structural response of MOFs, a basket of key information to understand their functional performance and promote their applications.



SEPARARE L'INSEPARABILE: MOF PER LA CATTURA E LA SEPARAZIONE DI PICCOLE MOLECOLE

La separazione di piccole molecole è alla base di numerosi processi industriali, ma richiede spesso tecnologie ad alto consumo energetico. Grazie alla possibilità di progettare dimensione dei pori e chimica della superficie interna, i Metal-Organic Frameworks (MOF) rappresentano una piattaforma promettente per sviluppare materiali adsorbenti altamente selettivi per la cattura e separazione di gas, idrocarburi leggeri e piccole molecole.

Separare molecole: una sfida energetica e tecnologica

Separare molecole è uno dei gesti più comuni della chimica industriale, ma anche uno dei più costosi dal punto di vista energetico. Molti processi fondamentali si basano infatti sulla capacità di distinguere specie che, agli occhi di un materiale poco selettivo, appaiono quasi identiche: gas con dimensioni simili, molecole con polarizzabilità confrontabile, idrocarburi che differiscono soltanto per un doppio legame o per una minima variazione di forma. È il caso, ad esempio, della separazione della CO₂ da miscele contenenti N₂, CH₄ o H₂, oppure della separazione tra olefine e paraffine leggere, come etilene/etano e propilene/propano. Questi processi sono alla base di filiere industriali essenziali, dalla produzione di combustibili e intermedi petrolchimici alla purificazione di emissioni gassose e alla decarbonizzazione di processi energetici. Non sorprende quindi che lo sviluppo di tecnologie di separazione meno dipendenti dal calore sia stato indicato come una delle sfide chiave per ridurre consumi energetici ed emissioni associate all'industria chimica [1]. In questo scenario, i Metal-Organic Frameworks (MOF) rappresentano una classe di materiali particolarmente affascinante. Non perché possano risolvere qualunque problema di separazione, ma perché offrono qualcosa di raro nel mondo de-

gli adsorbenti: la possibilità di progettare, quasi a livello molecolare, lo spazio in cui la separazione avviene. Dimensione e forma dei pori, natura delle loro aperture, polarità della superficie interna, siti metallici esposti e gruppi funzionali possono infatti essere modulati per favorire l'interazione con una molecola specifica rispetto ad altre.

Il vero potenziale dei MOF emerge quindi proprio nei casi più difficili: quando le molecole da separare sono molto simili e quando anche piccole differenze di dimensione, geometria o affinità chimica possono essere amplificate dalla struttura del materiale. In questo senso, i MOF non vanno considerati una soluzione universale, ma una piattaforma razionale per affrontare alcune separazioni strategiche, in cui selettività, efficienza energetica e controllo strutturale diventano strettamente collegati tra loro.

Progettare la selettività nei MOF per separare l'inseparabile

http://chim.it/sites/default/files/chimind/pdf/2020_5_30_ca.pdf

La capacità dei MOF di separare selettivamente piccole molecole deriva dalla possibilità di controllare a livello molecolare sia la geometria dei pori sia la chimica della loro superficie interna. A differenza di molti adsorbenti tradizionali, nei quali la selettività è spesso una proprietà intrinseca e difficilmente modi-





ficabile, nei MOF il poro può essere pensato come un microambiente chimico progettato per riconoscere, trattenere o escludere determinate molecole. Questa selettività può essere ottenuta attraverso diversi meccanismi, spesso combinati tra loro: il setacciamento molecolare (*molecular sieving*), in cui dimensione e forma delle aperture dei pori controllano l'accesso delle molecole; le interazioni ospite-struttura (*host-guest*), dominate dalla chimica della superficie interna del MOF; la flessibilità strutturale (e.g., *breathing*, *swelling*, *linker rotation*), in cui il materiale modifica reversibilmente la propria architettura molecolare in risposta alla molecola adsorbita. Questi tre meccanismi non devono essere considerati categorie rigidamente separate. Al contrario, molti dei materiali più interessanti devono le loro prestazioni proprio alla combinazione di più effetti: una finestra di poro ottimizzata, un sito chimicamente attivo e una risposta strutturale selettiva possono concorrere insieme a generare una separazione efficiente.

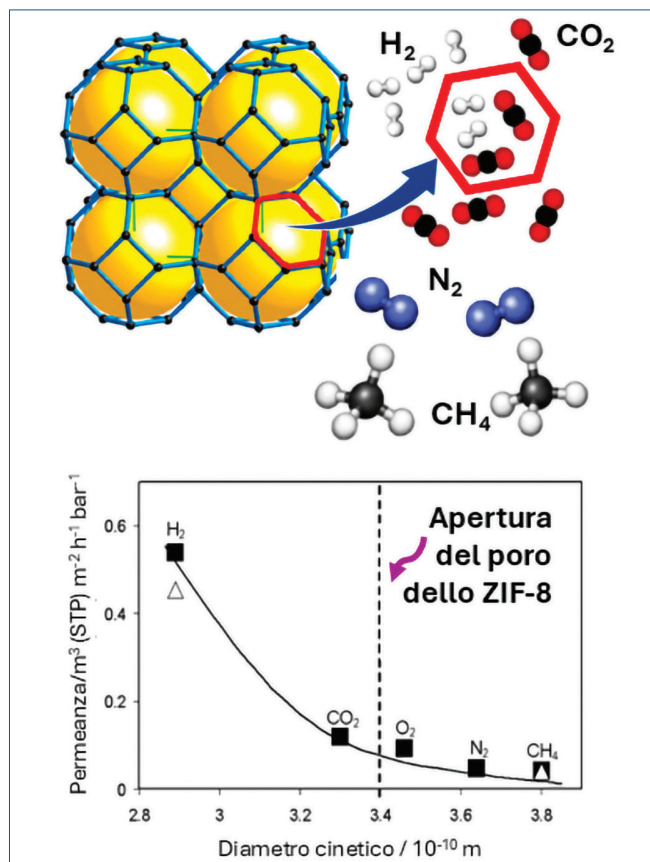


Fig. 1 - Meccanismo di selettività tipo “setaccio molecolare” dello ZIF-8. L'apertura massima del poro è 3,4 Å - diametro che permette il passaggio di CO₂ e H₂ ma non di O₂, N₂ o CH₄. Adattata da [3]

Selettività dimensionale: il ruolo della geometria dei pori

Nel caso del *molecular sieving* il MOF funziona come un setaccio nanometrico: la dimensione e la forma delle aperture dei pori permettono il passaggio di alcune molecole, mentre altre leggermente più grandi vengono bloccate.

Un esempio emblematico è lo ZIF-8 (*Zeolitic Imidazolate Framework-8*), uno dei materiali più studiati in questo ambito. Gli ZIF devono il loro nome alla somiglianza topologica con le zeoliti [2]. Nel caso dello ZIF-8, ioni Zn(II) sono collegati da leganti 2-metilimidazolato formando una struttura a topologia sodalitica, costituita da grandi cavità interne connesse da aperture molto più strette. Questa combinazione tra cavità ampie e accessi ridotti è alla base del suo comportamento da setaccio molecolare. Uno dei primi lavori che ne ha mostrato le potenzialità nella separazione di piccole molecole risale al 2009: una membrana di ZIF-8 mostrò selettività verso H₂ e CO₂ rispetto a CH₄, dimostrando sperimentalmente il ruolo della geometria dei pori nel controllo della diffusione molecolare (Fig. 1) [3]. Grazie a questa architettura e alla robustezza chimica tipica degli ZIF, lo ZIF-8 è ancora oggi uno dei MOF più studiati per separazioni basate su diffusione selettiva.

Un esempio ancora più sofisticato è rappresentato dal Fe₂BDP₃, un MOF a base di ferro caratterizzato da pori di forma triangolare che mostrano una marcata selettività di forma (*shape selectivity*) [4]. In questo caso il materiale non discrimina le molecole soltanto in base alle dimensioni, ma anche in funzione della loro geometria. Nel lavoro pubblicato su *Science* nel 2013 è stato dimostrato che il Fe₂BDP₃ può essere infatti utilizzato per affrontare una separazione industriale particolarmente complessa: quella degli isomeri dell'esano. Grazie alla forma dei suoi canali porosi, il materiale adsorbe preferenzialmente le molecole lineari rispetto a quelle più ramificate, separando progressivamente gli isomeri in funzione del grado di ramificazione. Questo risultato rappresenta uno degli esempi più efficaci di come i MOF possano essere progettati per realizzare separazioni estremamente selettive sfruttando non solo la dimensione dei pori, ma anche la loro geometria tridimensionale.

Un approccio analogo è stato osservato anche in altri MOF con selettività di forma, nei quali aper-

ture dei pori estremamente rigide e uniformi permettono di discriminare molecole con differenze geometriche minime [5]. In questi materiali, anche piccole variazioni nell'ingombro sterico influenzano significativamente diffusione e adsorbimento all'interno dei canali porosi. Questo concetto è stato applicato con successo alla separazione selettiva di idrocarburi lineari/ramificati e di olefine/paraffine leggere, due classi di separazioni tra le più energivore dell'industria petrolchimica [6].

Interazioni host-guest: quando la chimica fa la differenza

In molti casi la selettività nei MOF non dipende solo dalla dimensione e dalla forma dei pori, ma anche dalla chimica della loro superficie interna. Alcuni MOF, dopo opportuni processi di attivazione, espongono all'interno dei canali porosi siti di coordinazione vacanti, spesso indicati come *open metal sites*. Si tratta di centri metallici non completamente saturati nella loro sfera di coordinazione, che possono interagire direttamente con le molecole ospiti. In questi casi il MOF non si comporta soltanto come un setaccio, ma come un materiale capace di "riconoscere" chimicamente alcune molecole rispetto ad altre. Un esempio emblematico è rappresentato dalla famiglia MOF-74/CPO-27, costituita da catene metallo-ossigeno collegate da leganti derivati dall'acido 2,5-diidrossitereftalico [7]. Dopo attivazione, la rimozione delle molecole coordinate al metallo lascia siti accessibili all'interno dei canali porosi. Questi centri metallici possono interagire in modo selettivo con molecole come la CO₂, che, pur essen-

do globalmente neutra, possiede una distribuzione di carica tale da renderla sensibile alla presenza di siti metallici esposti (Fig. 2a). La variante contenente magnesio, Mg-MOF-74 mostra un'eccezionale capacità di interagire con la CO₂, evidenziando come la scelta del metallo possa modulare profondamente le proprietà di adsorbimento (Fig. 2b) [8]. Al tempo stesso, proprio la presenza di siti di coordinazione vacanti rende questi materiali sensibili all'umidità: l'acqua può competere per gli stessi siti e ridurre progressivamente le prestazioni del materiale. Un'evoluzione importante di questo approccio è stata ottenuta nel 2015 da Jeffrey Long e collaboratori modificando Mg-MOF-74 con molecole contenenti gruppi amminici [9]. In particolare, l'ancoraggio di *N,N'*-dimetiletilendiammina ai siti di Mg(II) ha portato a un materiale capace di catturare CO₂ attraverso un meccanismo definito *cooperativo* (http://chim.it/sites/default/files/chimind/pdf/2020_5_30_ca.pdf). Invece di una crescita graduale dell'adsorbimento, l'isoterma mostra un "gradino" netto: la cattura delle prime molecole di CO₂ facilita l'adsorbimento delle successive. Il materiale può così adsorbire quantità significative di CO₂ anche a basse pressioni e rigenerarsi con variazioni relativamente modeste di temperatura o pressione, riducendo il costo energetico del processo e aumentando la sua *working capacity*, ovvero la quantità di gas che il materiale riesce a catturare e poi rilasciare in un ciclo operativo. Per questo motivo, i MOF funzionalizzati con ammine sono oggi considerati tra i sistemi più promettenti per la cattura selettiva dell'anidride carbonica.

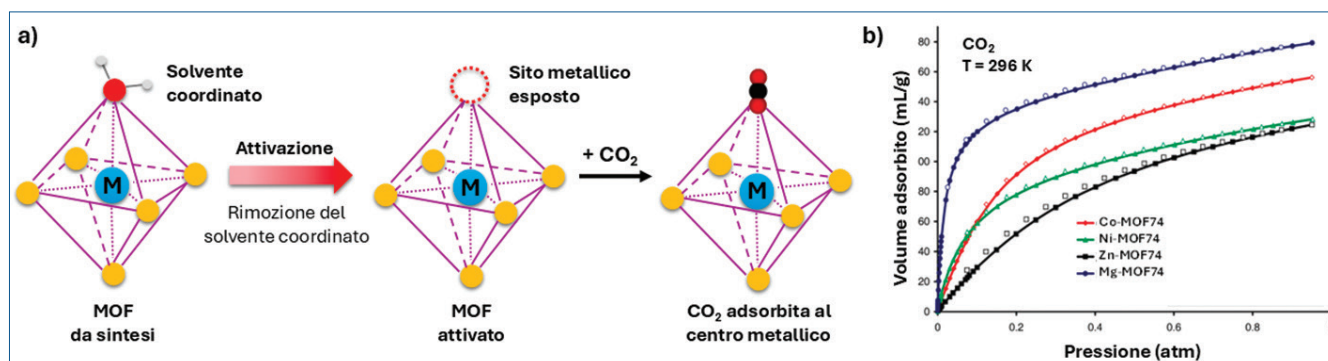


Fig. 2 - a) Schema semplificato di adsorbimento mediato da siti metallici aperti (*open metal sites*). La molecola di solvente coordinata al centro metallico viene rimossa durante l'attivazione del MOF, lasciando un sito di coordinazione vacante accessibile all'adsorbimento selettivo di molecole come la CO₂; b) isoterme di adsorbimento della CO₂ a 296 K e 1 bar per la serie M-MOF-74 (M = Co, Ni, Zn, Mg). La diversa pendenza delle curve a basse pressioni riflette la differente forza di interazione tra CO₂ e centro metallico. Adattata da [8]



Flessibilità strutturale: selettività indotta

Per molti anni i materiali porosi sono stati immaginati come strutture rigide, con pori di dimensione fissa. Nei primi anni 2000, però, i lavori pionieristici del gruppo di Susumu Kitagawa (Nobel Laureate 2025, https://www.societachimica.it/sites/default/files/chimind/2025/6/2025_6_8_ca.pdf) mostrarono che alcuni MOF possono comportarsi come materiali dinamici: il *framework* modifica reversibilmente dimensione e forma dei pori in risposta all'ingresso di molecole ospiti. In questi casi la selettività non dipende solo dalle dimensioni delle molecole, ma anche dalla loro capacità di indurre una trasformazione strutturale.

Uno dei primi esempi di flessibilità indotta fu riportato proprio da Kitagawa nel 2003: al superamento di una determinata pressione, il MOF passava da una forma “chiusa” a una “aperta”, generando le tipiche isoterme di adsorbimento a gradino [10]. Pochi anni dopo, Gérard Férey introdusse il MIL-53(Al) [11], uno dei MOF flessibili più noti e più studiati ad oggi. In questo materiale, costituito da catene di ottaedri di alluminio collegate da leganti tereftalato, i canali possono espandersi o contrarsi in funzione delle molecole adsorbite, dando origine al fenomeno noto come *breathing*. La CO_2 , ad esempio, induce una chiusura dei pori a basse pressioni seguita da una riapertura a pressioni più elevate (Fig. 3), mentre altre molecole non provocano la stessa risposta. Il *breathing* è estremamente sensibile alla composizione del MOF e può essere modulato modificando il metallo, il legante o le funzionalità esposte nei pori. Tra i numerosi esempi in letteratura, un esempio chiaro è dato dalla famiglia Al-MIL-53-X, in cui l'introduzione di diversi gruppi funzionali sul legante tereftalato ($\text{X} = -\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{NO}_2$, $-(\text{OH})_2$) mantiene la flessibilità della struttura, ma modifica in modo significativo la risposta all'adsorbimento di N_2 , CO_2 e H_2O [12]. In modo analogo, una versione fluorurata del MIL-53(Al) ha evidenziato come la presenza di atomi di fluoro sul legante possa alterare il *breathing*: l'interazione con la CO_2 induce, infatti, un'espansione progressiva, in più stadi, dalla fase chiusa a quella aperta [13]. Questi risultati mostrano come piccole variazioni nella chimica del poro possano cambiare profondamente l'equilibrio tra forme a poro stretto e poro largo, e quindi il comportamento del materiale.

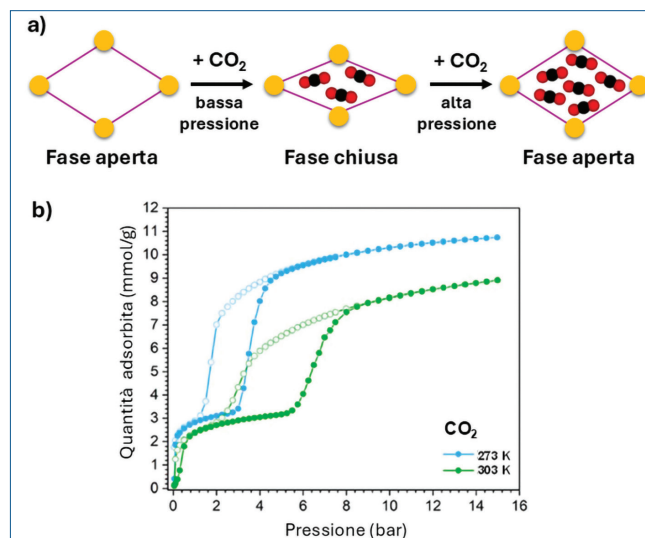


Fig. 3 - a) Schema semplificato del fenomeno di *breathing* indotto dall'adsorbimento di CO_2 a pressioni crescenti, b) isoterme di adsorbimento della CO_2 del MIL-53(Al) a 273 K (azzurro) e 303 K (verde), caratterizzate da un tipico comportamento “a gradino”, nell'intervallo di pressione 0-16 bar. Adattata da [11]

Un altro esempio recente è F4_MIL-140A(Ce) [14], un MOF fluorurato a base di cerio in cui coesistono siti aperti di Ce(IV) e flessibilità strutturale. In questo caso, la CO_2 induce una rotazione cooperativa degli anelli aromatici fluorurati; solo oltre una certa soglia di pressione il materiale “apre” l'accesso ai siti di adsorbimento, generando un'isoterma a gradino e un'elevata selettività verso CO_2 rispetto a N_2 o CH_4 . Questi esempi mostrano come la flessibilità strutturale possa trasformare il MOF da semplice adsorbente poroso a materiale capace di rispondere dinamicamente alla molecola ospite, amplificando differenze di interazione anche molto piccole.

Oltre le separazioni: la cattura di acqua dall'aria

La possibilità di controllare il riconoscimento molecolare nei MOF non riguarda soltanto le separazioni gas-gas più tradizionali. In alcuni casi, la stessa logica può essere estesa alla cattura selettiva di molecole presenti in concentrazioni estremamente basse o in condizioni ambientali difficili. Un esempio particolarmente evocativo è rappresentato dalla raccolta di acqua dall'atmosfera.

Alcuni MOF hanno caratteristiche tali da poter essere usati per catturare acqua allo stato vapore direttamente dall'aria, anche in climi desertici, cioè dove l'umidità dell'aria è particolarmente bassa e la possibilità di aver accesso ad acqua potabile è

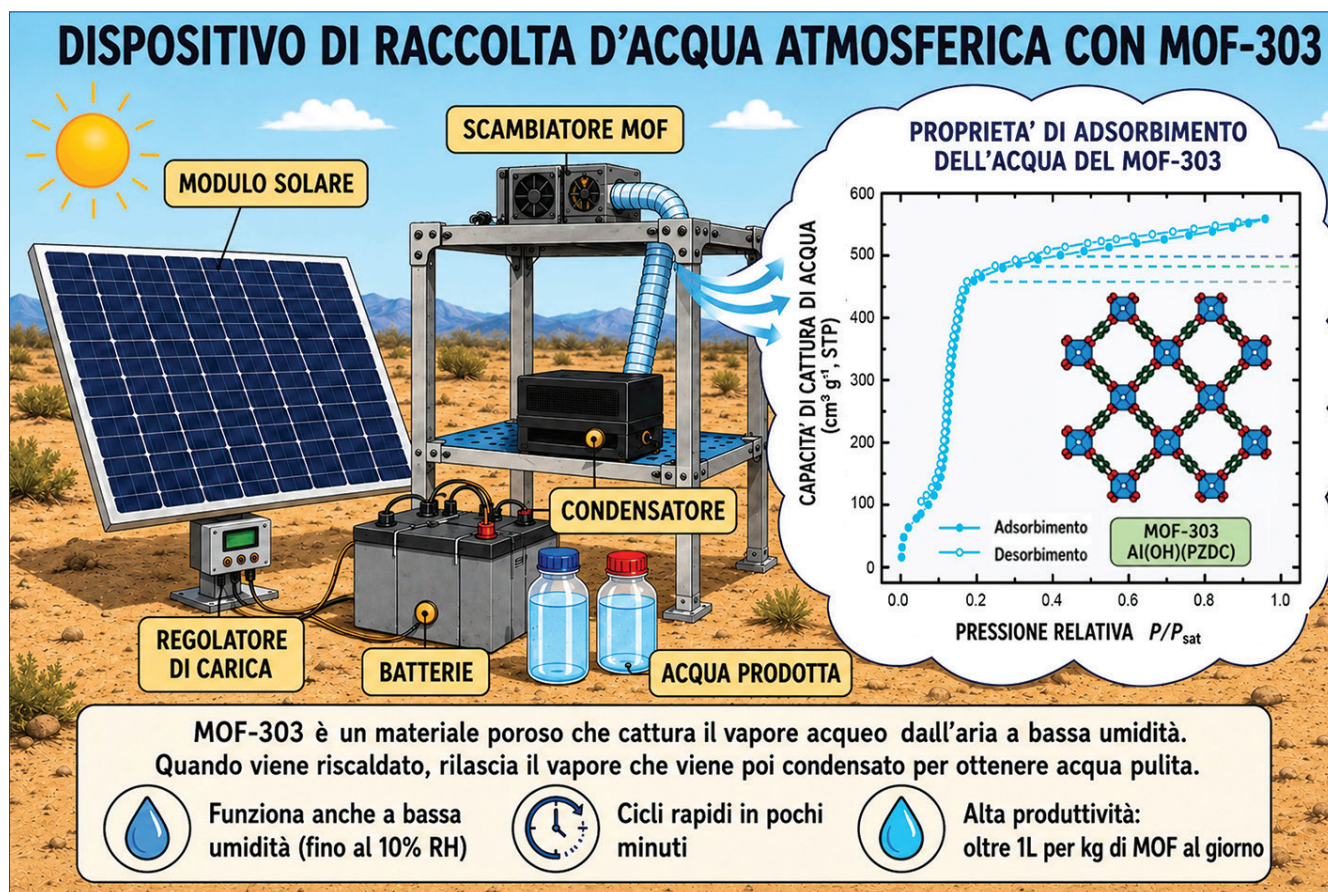


Fig. 4 - Il MOF-303 per la raccolta di acqua dall'atmosfera: struttura cristallografica del materiale, isoterma di adsorbimento dell'acqua e schema di funzionamento del dispositivo sviluppato dal gruppo di Omar M. Yaghi. Adattato da [15]

scarsa. Uno dei materiali più studiati è il MOF-303, costituito da centri di alluminio collegati da un legante pirazolo-3,5-dicarbossilato (PZDC), che generano una struttura porosa tridimensionale estremamente stabile e ricca di siti in grado di interagire con le molecole d'acqua [15]. Questo materiale si distingue per un'isoterma di adsorbimento a gradino intorno al 20% di umidità relativa, una condizione tipica dei climi desertici (Fig. 4). In questo intervallo il MOF-303 è in grado di adsorbire rapidamente grandi quantità di acqua, che può poi essere rilasciata mediante un lieve riscaldamento. Nel 2019, il gruppo di Omar Yaghi (Nobel Laureate 2025) ha dimostrato l'utilizzo di questo materiale in un dispositivo alimentato da energia solare installato nel deserto del Mojave, dove l'umidità può scendere anche fino al 10% durante il giorno. Nel dispositivo, un pannello solare fornisce energia al sistema, mentre il MOF-303, posizionato nello scambiatore, cattura il vapore acqueo dall'aria.

Successivamente, il materiale viene riscaldato e il vapore rilasciato viene convogliato al condensatore, dove si raffredda e si trasforma in acqua liquida potabile. Nei test eseguiti il sistema è riuscito a produrre circa 1 litro di acqua al giorno per ogni kg di MOF. I risultati ottenuti mostrano come i MOF possano diventare strumenti fondamentali per affrontare la crisi idrica globale aiutando a produrre acqua potabile anche nelle aree più aride del pianeta. Il potenziale applicativo di questi materiali è ulteriormente confermato dalla recente nascita di iniziative industriali, tra cui Atoco [15], fondata da Omar M. Yaghi per trasferire le tecnologie di raccolta dell'acqua atmosferica verso applicazioni reali.

Dal laboratorio all'industria: sfide aperte

Negli ultimi anni i MOF hanno superato la fase puramente esplorativa: non sono più soltanto materiali modello studiati su piccole quantità di polvere cristallina, ma alcuni esempi sono arrivati a sintesi



su scala chilogrammo o superiore, formulazioni su scala macroscopica e test in condizioni di processo. Tuttavia, questo passaggio riguarda ancora un numero limitato di materiali e non può essere dato per scontato per l'intera classe dei MOF. Un adsorbente realmente utilizzabile deve infatti combinare selettività, stabilità chimica nelle condizioni operative, prestazioni in miscele realistiche, cinetiche compatibili con cicli rapidi di adsorbimento/desorbimento e possibilità di essere trasformato mantenendo robustezza meccanica. La *stabilità* è un primo filtro essenziale: non basta che un MOF sia cristallino dopo sintesi, deve conservare struttura e porosità in presenza di acqua, ossigeno, contaminanti acidi o basici e durante cicli ripetuti. Studi sistematici di robustezza hanno mostrato che famiglie diverse di MOF rispondono in modo molto diverso a condizioni chimiche aggressive: ad esempio, i MOF azolati possono mostrare elevata stabilità chimica, mentre MOF carbossilati presentano stabilità complementari verso acidi, basi, ossidanti e nucleofili [20]. Questo conferma che la scelta del *framework* deve essere guidata non solo dalla selettività, ma anche dall'ambiente chimico reale in cui il materiale dovrà operare. Un secondo passaggio critico è lo *shaping* (formatura). La maggior parte di questi materiali viene infatti sintetizzata come polvere microcristallina, una forma poco adatta all'impiego diretto in letti fissi, colonne adsorbenti o dispositivi strutturati. Le polveri fini possono generare elevate perdite di cari-

co, dispersione di particelle nel flusso di gas, scarsa conducibilità termica e difficoltà di gestione su larga scala. Per questo motivo devono essere convertite in pellet, estrusi, monoliti o membrane, a seconda del processo considerato [21]. La formatura, tuttavia, non è un'operazione neutra: pressione meccanica, *binder*, additivi e trattamenti termici possono modificare porosità accessibile, diffusione e cristallinità del MOF. La prestazione del materiale strutturato deve quindi essere rivalutata rispetto a quella della polvere, considerando capacità volumetrica, stabilità ciclica, trasporto delle specie adsorbite e gestione del calore. Questi aspetti diventano ancora più rilevanti nei processi ciclici di separazione, come *pressure swing adsorption* (PSA), *vacuum swing adsorption* (VSA) e *temperature swing adsorption* (TSA). In questi sistemi la prestazione dell'adsorbente non può essere descritta da una sola isoterma: dipende dalla *working capacity* nell'intervallo operativo, dalla selettività in miscela, dalla cinetica di adsorbimento/desorbimento, dall'energia necessaria alla rigenerazione e dalla risposta del materiale dopo migliaia di cicli [22]. Inoltre, la presenza di acqua, ossigeno, SOx, NOx o altri contaminanti può modificare drasticamente il comportamento osservato in condizioni ideali. Anche la scalabilità non è più un tema astratto.

Alcuni MOF benchmark sono stati prodotti con protocolli più sostenibili, in acqua o a pressione ambiente, e in alcuni casi sono disponibili valutazioni

I MOF nella storia di Eni Award

L'importanza e la versatilità dei MOF è testimoniata dal fatto che sono state premiate più volte nell'ambito del prestigioso Eni Award ricerche legate a questi materiali: nel 2009 Gerard Ferey, noto chimico francese, per la cattura di GHGs (Greenhouse Gases) a temperatura ambiente; nel 2018 Omar Yaghi, successivamente insignito del premio **Nobel per la Chimica**, per lo sviluppo di materiali porosi con applicazioni che spaziano dallo stoccaggio di metano per autotrazione alla separazione selettiva di CO₂, fino alla cattura

di acqua dall'umidità atmosferica in zone desertiche; nel 2020 Jürgen Caro, insieme al collega Jörg Käro, entrambi tedeschi, per aver studiato e compreso il trasferimento di massa nei materiali nanoporosi, tra cui MOF e COF, essenziale per rendere energeticamente efficiente il loro utilizzo in processi di separazione; infine nel 2023 Jeffrey Long, famoso chimico americano, per l'adsorbimento cooperativo per la cattura dell'anidride carbonica da miscele di gas industriali mediante meccanismi di *temperature/pressure swing adsorption*.



Omar M. Yaghi in occasione della cerimonia di conferimento dell'Eni Award.

tecnico-economiche basate su dati di scala pilota. Per MIL-100(Fe), ad esempio, la scelta della via sintetica incide fortemente sul costo finale: una sintesi ottimizzata da solfato di ferro, in acqua e a pressione ambiente, può portare a costi stimati inferiori a 30 \$/kg su scala industriale, mentre una via da nitrato risulta significativamente più costosa [23]. Il costo di un MOF non è quindi una proprietà intrinseca del materiale, ma dipende da precursori, solvente, resa, purificazione e scala produttiva. È su questi aspetti che si misura oggi la maturità dei MOF per le separazioni. Casi recenti come CALF-20 (v. Fig. 5 nel box sottostante) per la cattura della CO₂ (si veda box di approfondimento) mostrano che il trasferimento verso tecnologie dimostrative è possibile quando chimica del materiale, formulazione macroscopica e ciclo di separazione vengono sviluppati insieme.

La prospettiva più realistica è quindi identificare i casi in cui la progettazione molecolare dei MOF produce un vantaggio specifico e misurabile rispetto agli adsorbenti industriali già consolidati: *separazioni difficili, feed diluiti, condizioni umide o minore energia di rigenerazione* sono le parole chiave per lo sviluppo di questi materiali. In parallelo, la progettazione razionale di nuovi MOF selettivi sarà sempre più supportata da modellistica, simulazioni e strumenti di screening computazionale. Recentemente, Omar Yaghi e collaboratori hanno recentemente evidenziato come l'integrazione tra chimica reticolare, modellistica guidata dai dati (*data-driven discovery*) e intelligenza artificiale possa aprire una nuova fase nella progettazione razionale di materiali porosi [24]. Questa accelerazione, tuttavia, dovrà essere accompagnata da una validazione spe-

CALF 20: quando il MOF diventa processo

CALF-20 (Calgary Framework 20) è un caso particolarmente istruttivo tra i MOF per la cattura della CO₂: non possiede una porosità da record, ma rappresenta un esempio riuscito di come un MOF possa evolvere da materiale cristallino promettente a adsorbente di interesse industriale. Il CALF-20, [Zn(ox)_{0.5}(trz)-0,25H₂O] (ox = ossalato, trz = 1,2,4-triazolato, Fig. 5a), è costituito da strati

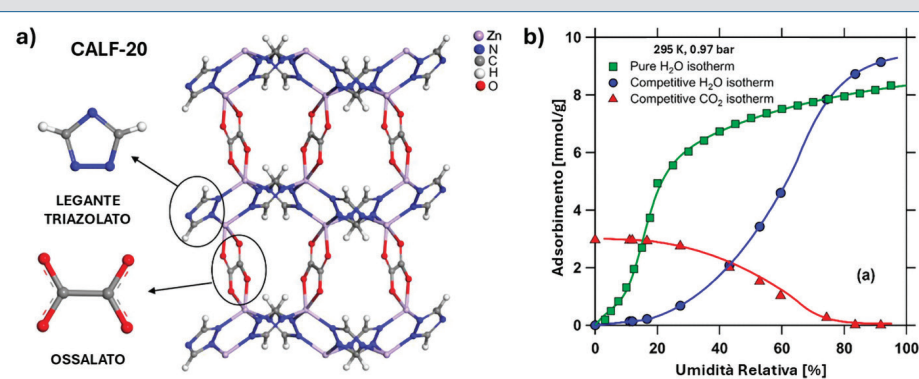


Fig. 5 - a) Struttura cristallografica del CALF-20; b) adsorbimento competitivo di CO₂ e H₂O su CALF-20 a 295 K e 0,97 bar, determinato mediante TGA e prove dinamiche di adsorbimento in colonna. Adattata da [17]

corrugati zinco-triazolato collegati da ponti ossalato in una rete tridimensionale a topologia dmc [16]. La sua area superficiale è moderata per un MOF, circa 528 m²g⁻¹: ciò che lo rende interessante è il modo in cui geometria dei pori e chimica del *framework* cooperano nel trattenere selettivamente la CO₂. A 293 K e 1,2 bar adsorbe circa 4,07 mmol g⁻¹ di CO₂, con un calore di adsorbimento intorno a 39 kJ mol⁻¹, valore sufficiente a garantire una forte interazione con la CO₂ senza rendere troppo onerosa la rigenerazione. Un aspetto cruciale per l'impiego su *flue gas* è la risposta all'umidità: CALF-20 mostra ridotta affinità per H₂O a basse pressioni relative, mantenendo un'elevata capacità di adsorbimento della CO₂. Studi di adsorbimento competitivo su materiale strutturato indicano che la capacità di CO₂ resta sostanzialmente stabile fino a circa 20% di umidità relativa; a umidità più elevate la competizione CO₂/H₂O diventa più marcata, pur mantenendo capacità apprezzabili in condizioni intermedie (Fig. 5b) [17]. La rilevanza del CALF-20 emerge soprattutto nel passaggio dalla polvere cristallina alla forma utilizzabile in impianto. Il materiale è stato formulato in compositi strutturati, ad esempio con polisulfone, mantenendo cristallinità e prestazioni di adsorbimento, ed è stato testato in condizioni vicine a quelle operative, inclusa esposizione a vapore, gas acidi umidi e cicli rigenerativi [18]. Svante ha sviluppato filtri adsorbenti strutturati basati su CALF-20 per processi di cattura della CO₂, mentre BASF ne ha supportato lo scale-up produttivo [19]. CALF-20 mostra quindi che trasformare un MOF in un candidato applicativo non significa solo massimizzare capacità e selettività nella polvere cristallina, ma integrare stabilità, risposta all'umidità, *shaping*, rigenerabilità e compatibilità con il ciclo di separazione.



rimentale in condizioni realistiche e da una stretta collaborazione tra ricerca accademica, sviluppo industriale e ingegneria di processo, così da trasformare la precisione chimica dei MOF in tecnologie di separazione concrete, scalabili ed energeticamente sostenibili.

BIBLIOGRAFIA

- [1] D.S. Sholl, R.P. Lively, *Nature*, 2016, **532**, 435. <https://doi.org/10.1038/532435a>
- [2] K.S. Park, Z. Ni *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 2006, **103**, 10186, DOI: <https://doi.org/10.1073/pnas.0602439103>
- [3] Y.-S. Li, F.-Y. Liang *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 9433, DOI: <https://doi.org/10.1021/ja907359t>
- [4] Z.R. Herm, B.M. Wiers *et al.*, *Science*, 2013, **340**, 960, DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1234071>
- [5] Y. Wang, Y. Pei *et al.*, *Adv. Mater.*, 2020, **32**, 2002603, DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.202002603>
- [6] H. Wang, X. Dong *et al.*, *Adv. Mater.*, 2018, **30**, 1805088, DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201805088>
- [7] N.L. Rosi, J. Kim *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 1504, DOI: <https://doi.org/10.1021/ja045123o>
- [8] A.O. Yazaydin, R.Q. Snurr *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 18198, DOI: <https://doi.org/10.1021/ja8036096>
- [9] T.M. McDonald, J.A. Mason *et al.*, *Nature*, 2015, **519**, 303, DOI: <https://doi.org/10.1038/nature14327>
- [10] R. Kitaura, K. Seki *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, **42**, 428, DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.200390130>
- [11] T. Loiseau, C. Serre *et al.*, *Chem. Eur. J.*, 2004, **10**, 1373, DOI: <https://doi.org/10.1002/chem.200305413>
- [12] S. Biswas, T. Ahnfeldt, N. Stock, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 9518, DOI: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ic201219g>
- [13] V. Guiotto, M.S. Notari *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, 2025, **13**, 32446, DOI: <https://doi.org/10.1039/D5TA04373E>
- [14] M. Cavallo, C. Atzori *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, 2023, **11**, 5568, DOI: <https://doi.org/10.1039/D2TA09746J>
- [15] F. Fathieh, M.J. Kalmutzki *et al.*, *ACS Cent. Sci.*, 2019, **5**, 1699, DOI: <https://doi.org/10.1021/acscentsci.9b00745>
- [16] J.-B. Lin, T.T.T. Nguyen *et al.*, *Science*, 2021, **374**, 1464, DOI: <https://www.science.org/doi/10.1126/science.abi7281>
- [17] T.T.T. Nguyen *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2024, **63**(7), 3265, DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.3c04266>
- [18] R. Oktavian, R. Goeminne *et al.*, *Nat. Commun.*, 2024, **15**, 3898, DOI: <https://doi.org/10.1038/s41467-024-48136-0>
- [19] BASF/Svante, comunicato su scale-up e commercial supply agreement per CALF-20, 2023, <https://www.svanteinc.com/press-releases/svante-secures-commercial-supply-of-mof-advanced-sorbent-materials-with-basf-for-carbon-capture-market/>
- [20] Z. Wang *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, **13**(15), 17517, DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.1c01329>
- [21] M. Cheng, M. Cao, X.-H. Bu, *Adv. Eng. Mater.*, 2025, **27**, 2500592, DOI: <https://doi.org/10.1002/adem.202500592>
- [22] T.T.T. Nguyen, G.K.H. Shimizu, A. Rajendran, *Adsorption*, 2025, **31**, 45, DOI: <https://doi.org/10.1007/s10450-025-00600-z>
- [23] M.I. Severino *et al.*, *Eng. Chem. Res.*, 2025, **64**(5), 2708, DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.4c02618>
- [24] Z. Zheng, N. Rampal, T.J. Inizan *et al.*, *Nat. Rev. Mater.*, 2025, **10**, 369, DOI: <https://doi.org/10.1038/s41578-025-00772-8>

MOFs: Separating the Inseparable

Small-molecule separation underpins many industrial processes, but often relies on energy-intensive technologies. By enabling precise control over pore size, shape and surface chemistry, metal-organic frameworks (MOFs) offer a versatile platform to design highly selective adsorbents for the capture and separation of gases, light hydrocarbons and other small molecules.



MOF TRA SALUTE E AMBIENTE

I Metal Organic Frameworks (MOF) sono materiali porosi altamente versatili, oggi studiati in numerosi ambiti applicativi. Grazie alla loro modularità strutturale, trovano impiego sia nel settore biomedicale sia nella tutela ambientale. Questo contributo illustra recenti applicazioni dei MOF nella diagnostica per immagini, nella terapia antitumorale e nella rimozione di contaminanti da sistemi acquosi.

La straordinaria versatilità dei MOF deriva dalla possibilità di modulare composizione, porosità e funzionalità chimiche in funzione dell'applicazione desiderata. Per questo motivo, negli ultimi due decenni questi materiali hanno attirato crescente interesse scientifico grazie alle loro peculiari proprietà strutturali e funzionali [1-3]. Questi materiali ibridi cristallini sono costituiti dall'assemblaggio di cluster metallici o ioni metallici con leganti organici polidentati, che danno origine a reti tridimensionali altamente ordinate e caratterizzate da porosità modulabile. La possibilità di combinare differenti nodi metallici e linker organici consente di progettare materiali con proprietà chimico-fisiche ampiamente diversificate, adattabili a specifiche applicazioni [4]. Per questa ragione, i MOF rappresentano oggi una delle classi di materiali porosi più studiate in ambito chimico, dei materiali e biochimico.

Tra le caratteristiche più interessanti dei MOF vi è l'elevatissima area superficiale specifica, spesso superiore a quella dei materiali porosi convenzionali, associata alla presenza di cavità e canali di dimensioni controllabili [1]. Questa peculiare architettura rende possibile l'adsorbimento, il confinamento o il trasporto di molecole anche molto differenti per dimensione e natura chimica, aprendo prospettive applicative che spaziano dallo stoccaggio di gas alla catalisi, fino alla medicina e alla bonifica ambientale [5]. A differenza di altri materiali porosi, inoltre, la struttura dei MOF può essere modificata in maniera relativamente semplice attraverso la variazione dei componenti costitutivi o mediante funzionalizzazioni post-sintetiche, permettendo di modulare proprietà quali idrofilicità,

stabilità chimica, biocompatibilità e selettività nei confronti di specifiche molecole target [6].

La natura ibrida organico-inorganica dei MOF costituisce un ulteriore elemento di interesse. I centri metallici possono infatti conferire proprietà catalitiche, elettroniche o magnetiche, mentre i leganti organici contribuiscono alla stabilità strutturale e alla possibilità di introdurre funzionalità specifiche [7]. In molti casi è inoltre possibile sfruttare la presenza di siti metallici coordinativamente insaturi o di superfici facilmente modificabili per favorire interazioni selettive con biomolecole, farmaci o contaminanti ambientali [8]. Parallelamente, la possibilità di ottenere nanoparticelle MOF-based con dimensioni controllate ha favorito il crescente interesse verso applicazioni biomedicali, dove dimensioni, morfologia e proprietà superficiali giocano un ruolo fondamentale nell'interazione con cellule e tessuti biologici [5].

Un aspetto particolarmente rilevante riguarda inoltre la possibilità di sviluppare sistemi "stimuli-responsive", capaci cioè di modificare il proprio comportamento in risposta a variazioni dell'ambiente circostante, come pH, temperatura, luce o condizioni redox [9]. Questa caratteristica risulta particolarmente interessante nel settore del *drug delivery*, dove il rilascio controllato di molecole terapeutiche può avvenire selettivamente in specifici distretti biologici, ad esempio nel microambiente tumorale (Fig. 1). Analogamente, in ambito ambientale, la progettazione di MOF con superfici funzionalizzate o proprietà superidrofobiche permette di migliorare l'efficienza di adsorbimento e separazione di contaminanti emergenti presenti nelle acque [10].

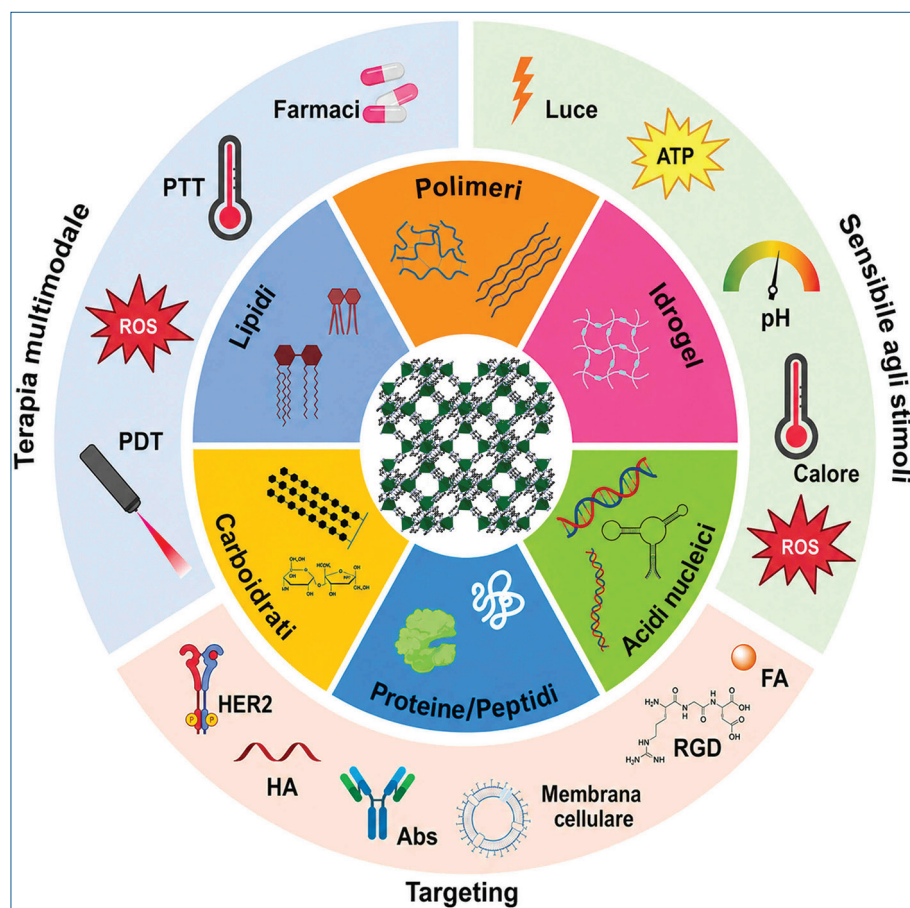


Fig. 1 - Schema riassuntivo delle principali strategie di funzionalizzazione dei MOF per applicazioni biomediche avanzate. Diverse classi di biomolecole e materiali (tra cui polimeri, idrogel, acidi nucleici, proteine/peptidi, carboidrati e lipidi) possono essere integrate o associate ai MOF per conferire proprietà di targeting, risposta a stimoli esterni (pH, calore, luce, ROS, ATP) e capacità terapeutiche multimodali, come PDT e PTT. La piattaforma risultante consente lo sviluppo di nanosistemi intelligenti per il rilascio controllato di farmaci e l'imaging mirato

Grazie a queste proprietà, i MOF sono oggi studiati in numerosi settori applicativi che spaziano dalla sensoristica all'imaging diagnostico, dalla catalisi alla terapia antitumorale, fino alla rimozione di contaminanti organici e microplastiche [5, 10]. La loro straordinaria modularità permette, infatti, di progettare materiali altamente specializzati, nei quali porosità, reattività e proprietà superficiali possono essere ottimizzate in funzione dell'applicazione desiderata.

Questo contributo illustra alcuni recenti esempi applicativi dei MOF in ambito sanitario e ambientale, focalizzandosi, in particolare, sul loro impiego come agenti di contrasto per imaging mediante risonanza magnetica, sistemi di *drug delivery* per il trattamento antitumorale e materiali adsorbenti per

la rimozione di contaminanti emergenti da sistemi acquosi. Tra le applicazioni biomedicali dei MOF, una delle più promettenti riguarda lo sviluppo di nuovi agenti di contrasto per imaging mediante risonanza magnetica (MRI). La MRI rappresenta, infatti, una delle tecniche diagnostiche più utilizzate in ambito clinico grazie all'elevata risoluzione spaziale, alla capacità di distinguere i tessuti molli e all'assenza di radiazioni ionizzanti [11].

Tuttavia, la relativamente bassa sensibilità intrinseca della tecnica rende spesso necessario l'utilizzo di agenti di contrasto paramagnetici, capaci di modificare i tempi di rilassamento dei protoni dell'acqua e migliorare così la qualità dell'immagine diagnostica.

Attualmente, gran parte dei mezzi di contrasto impiegati clinicamente è basata su complessi di Gd(III), grazie alle favorevoli proprietà magnetiche di questo elemento [12]. Negli ultimi anni sono però emerse crescenti preoccupazioni legate alla possibile tossicità del gadolinio, in partico-

lare in pazienti con insufficienza renale, oltre al rischio di accumulo nei tessuti biologici e nell'ambiente [13]. Per questa ragione, la ricerca si è orientata verso sistemi alternativi basati su metalli considerati più sicuri, tra cui Mn(II) e Fe(III).

In questo contesto, i MOF offrono interessanti opportunità progettuali grazie alla possibilità di integrare centri metallici paramagnetici all'interno di strutture porose altamente organizzate [14]. Un recente esempio è rappresentato dal Mn-MOF-74, sviluppato come agente di contrasto MRI a elevata *relaxivity* [9]. Questo materiale è costituito da ioni Mn(II) coordinati con linker organici derivati dall'acido diidrossitereftalico, che danno origine a una struttura porosa caratterizzata dalla presenza di siti metallici coordinativamente insaturi. Tali siti risulta-

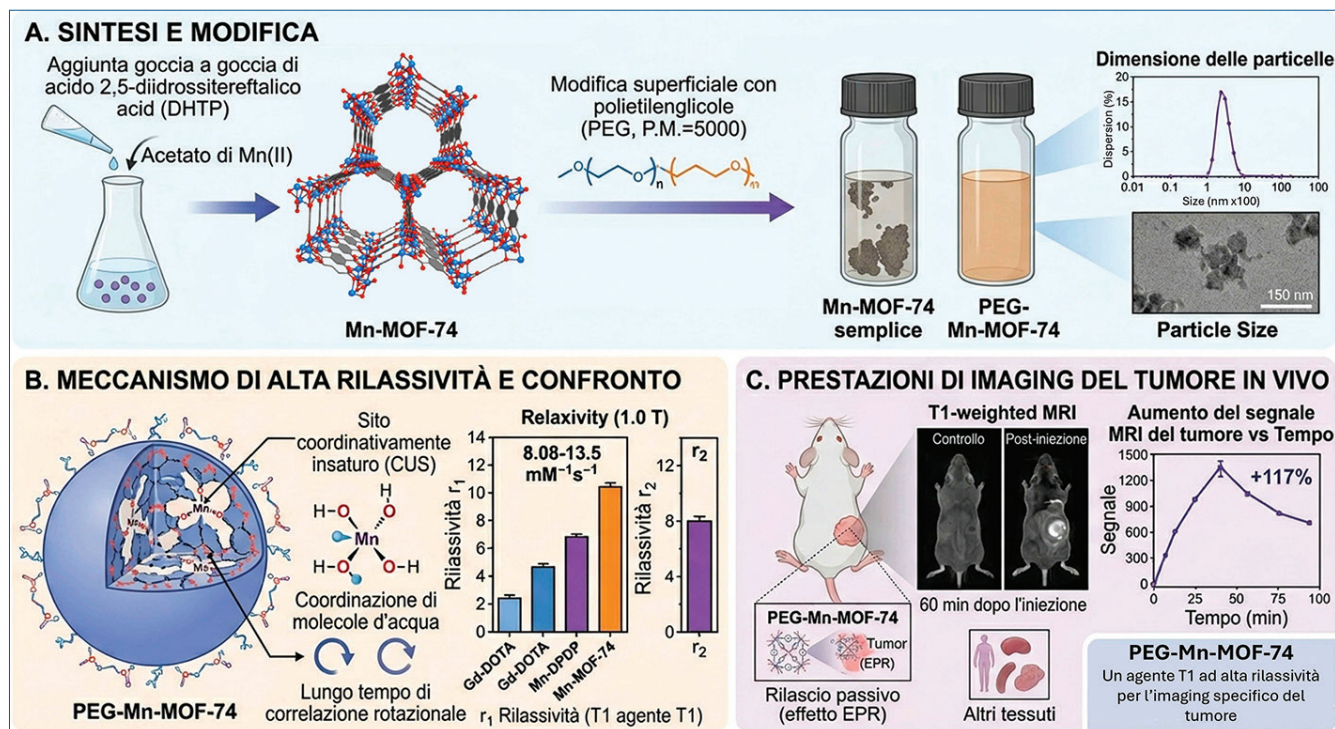


Fig. 2 - Sintesi, funzionalizzazione e applicazione in imaging tumorale di nanoparticelle PEG-Mn-MOF-74. (A) Preparazione del materiale tramite sintesi del Mn-MOF-74 e successiva modifica superficiale con PEG per migliorarne la stabilità colloidale e la dispersione; (B) meccanismo responsabile dell'elevata rilassività MRI, attribuito alla presenza di siti coordinativamente insaturi e all'interazione dinamica con le molecole d'acqua; (C) valutazione *in vivo* mediante imaging MRI T1-weighted, che mostra un marcato aumento del segnale tumorale dopo iniezione, evidenziando il potenziale del sistema come agente di contrasto selettivo ad alta sensibilità

no particolarmente importanti poiché favoriscono l'interazione con le molecole d'acqua, contribuendo ad aumentare l'efficienza del rilassamento protonico responsabile del contrasto MRI (Fig. 2).

A differenza dei tradizionali complessi molecolari a basso peso molecolare, la struttura del MOF presenta inoltre un tempo di correlazione rotazionale più elevato, fattore che contribuisce ad aumentare i valori di *relaxivity* [12]. Gli autori hanno sintetizzato nanoparticelle di Mn-MOF-74 di dimensioni inferiori a 150 nm, successivamente funzionalizzate con polietilenglicole (PEG) per migliorarne la dispersione in ambiente acquoso e la biocompatibilità [9]. Le nanoparticelle PEGilate hanno mostrato valori di *relaxivity* longitudinale significativamente superiori rispetto a molti agenti di contrasto convenzionali a base di Mn(II), evidenziando la capacità della struttura MOF di amplificare le proprietà magnetiche del centro metallico.

Gli studi *in vivo* condotti su modelli murini tumorali hanno inoltre mostrato un evidente incremento del segnale nelle immagini pesate in T1 in corri-

spondenza del tumore, indicando un accumulo preferenziale delle nanoparticelle nel tessuto neoplastico [9]. Questo comportamento è attribuibile principalmente all'effetto EPR (Enhanced Permeability and Retention), fenomeno tipico delle nanoparticelle di dimensioni nanometriche che tendono ad accumularsi nei tessuti tumorali caratterizzati da vascolarizzazione alterata.

Questo esempio evidenzia efficacemente come le proprietà strutturali dei MOF possano essere sfruttate non soltanto per trasportare specie attive, ma anche per modulare direttamente il comportamento fisico del materiale. Nel caso del Mn-MOF-74, porosità, accessibilità dei siti metallici e organizzazione strutturale cooperano infatti nel determinare le prestazioni dell'agente di contrasto, dimostrando il potenziale dei MOF nello sviluppo di piattaforme avanzate per imaging diagnostico e applicazioni teranostiche future.

Se nel caso dell'imaging diagnostico le proprietà magnetiche dei MOF risultano centrali, la loro elevata porosità e la possibilità di rispondere a spe-

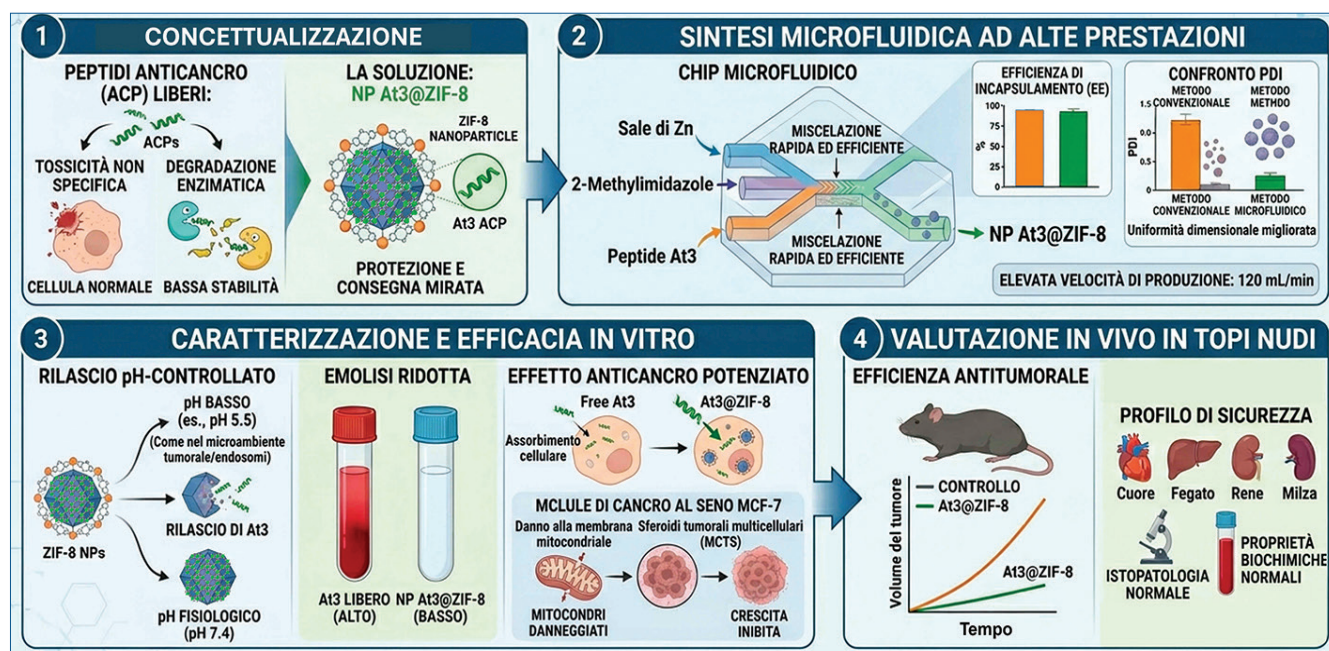


Fig. 3 - Sviluppo di nanoparticelle At3@ZIF-8 ottenute tramite sintesi microfluidica per il rilascio controllato di peptidi anticancro. Il sistema consente l'incapsulamento efficiente del peptide At3 all'interno della matrice ZIF-8, migliorandone stabilità, uniformità dimensionale e velocità di produzione rispetto ai metodi convenzionali. Le nanoparticelle mostrano rilascio pH-dipendente, ridotta emolisi ed elevata efficacia antitumorale in vitro su cellule di carcinoma mammario MCF-7. Gli studi *in vivo* evidenziano una significativa inibizione della crescita tumorale associata a un favorevole profilo di sicurezza sistemica

cifici stimoli ambientali ne rendono particolarmente interessante l'impiego anche nel *drug delivery*. Infatti, lo sviluppo di sistemi di trasporto in grado di veicolare selettivamente molecole terapeutiche verso il tessuto tumorale rappresenta una delle principali sfide della medicina oncologica moderna [15]. Molti farmaci antitumorali convenzionali presentano infatti problemi di bassa selettività, rapida degradazione o elevata tossicità sistemica, con conseguenti effetti collaterali che limitano l'efficacia terapeutica.

In questo contesto, i MOF risultano particolarmente interessanti grazie alla loro elevata porosità, alla possibilità di incapsulare molecole bioattive e alla capacità di rispondere a specifici stimoli ambientali [5]. Tra i sistemi maggiormente studiati vi sono gli *Zeolitic Imidazolate Frameworks* (ZIFs), una sottoclasse di MOF caratterizzata da elevata stabilità chimica e buona biocompatibilità [16]. In particolare, ZIF-8, costituito da ioni Zn(II) coordinati con 2-metilimidazolo, ha attirato notevole attenzione nel settore biomedicale grazie alla sua stabilità a pH fisiologico e alla capacità di degradarsi in ambiente acido [17]. Questa proprietà risulta particolarmente utile nel trattamento dei tumori solidi,

il cui microambiente è generalmente più acido rispetto ai tessuti sani.

Un recente esempio applicativo è rappresentato dall'incapsulamento del peptide antitumorale At3 all'interno di nanoparticelle di ZIF-8 per il trattamento del carcinoma mammario [18]. I peptidi antitumorali costituiscono una classe emergente di molecole terapeutiche grazie alla loro elevata attività citotossica nei confronti delle cellule tumorali e alla minore probabilità di indurre fenomeni di resistenza farmacologica [19]. Tuttavia, molte di queste molecole presentano limitata stabilità biologica e possono causare effetti tossici non selettivi, come fenomeni di emolisi.

Nel lavoro considerato, le nanoparticelle di At3@ZIF-8 sono state ottenute mediante sintesi microfluidica, approccio che ha consentito di produrre particelle con distribuzione dimensionale più uniforme rispetto ai metodi convenzionali [18]. Le nanoparticelle ottenute presentavano dimensioni inferiori ai 150 nm, intervallo particolarmente favorevole per applicazioni oncologiche poiché compatibile con l'accumulo passivo nel tessuto tumorale attraverso l'effetto EPR. L'incapsulamento del peptide all'interno della matrice MOF ha inoltre permesso di ri-

durne significativamente l'attività emolitica, migliorandone la tollerabilità biologica (Fig. 3).

Uno degli aspetti più interessanti del sistema sviluppato riguarda il comportamento pH-responsivo dello ZIF-8. Le nanoparticelle risultano infatti relativamente stabili a pH fisiologico, mentre tendono a degradarsi in ambiente acido, rilasciando progressivamente il peptide terapeutico [17, 18]. Questo meccanismo permette di favorire il rilascio selettivo del farmaco nel microambiente tumorale o nei compartimenti intracellulari acidi, contribuendo a ridurre gli effetti collaterali sistemici.

Gli studi cellulari hanno mostrato un maggiore *uptake* delle nanoparticelle rispetto al peptide libero e una più elevata attività citotossica nei confronti delle cellule MCF-7 di carcinoma mammario [18]. Inoltre, il trattamento con At3@ZIF-8 ha determinato alterazioni della membrana mitocondriale e una significativa inibizione della crescita di sferoidi tumorali tridimensionali, modello sperimentale considerato più rappresentativo dell'ambiente tumorale reale rispetto alle tradizionali colture bidimensionali. I test *in vivo* condotti su modelli murini hanno infine evidenziato una marcata inibizione della crescita tumorale senza alterazioni significative dei principali parametri istologici o biochimici. Questo esempio evidenzia chiaramente come la struttura dei MOF possa essere sfruttata non solo come semplice contenitore di molecole terapeutiche, ma come piattaforma funzionale capace di proteggere il principio attivo, migliorarne il trasporto e modularne il rilascio in risposta alle caratteristiche del microambiente biologico. La combinazione tra porosità, biodegradabilità controllata e possibilità di funzionalizzazione rende infatti i MOF candidati molto promettenti per lo sviluppo di sistemi terapeutici avanzati e strategie di medicina personalizzata.

I MOF a base di zirconio e zinco si sono dimostrati piattaforme particolarmente promettenti anche per il trattamento del glioblastoma. Gli autori hanno evidenziato come nanoparticelle ultrasmall di UiO-66 vengano rapidamente internalizzate dalle cellule di glioblastoma U251 e possono essere decorate in superficie con nanoparticelle d'argento (AgNPs) [20, 21]. Nel caso di UiO-66-NH₂ decorate con AgNPs e caricata con cisplatino, è

stato osservato un incremento significativo della citotossicità verso differenti linee tumorali, incluse cellule di glioblastoma umano e murino, suggerendo un effetto sinergico tra MOF, farmaco e nanoparticelle metalliche [21]. Questo approccio risulta particolarmente rilevante anche in ambito radioterapico nella terapia del glioblastoma [22], poiché le AgNPs possiedono proprietà radiosensibilizzanti associate all'aumento della produzione delle specie reattive dell'ossigeno (ROS) durante l'irraggiamento. I MOF emergono quindi non soltanto come sistemi di *drug delivery*, ma come piattaforme multifunzionali capaci di integrare targeting tumorale, trasporto di farmaci e potenziamento della risposta radioterapica nel trattamento di tumori altamente aggressivi come il glioblastoma.

La crescente diffusione di contaminanti emergenti nelle matrici acquose rappresenta oggi una delle principali problematiche ambientali su scala globale. Tra questi, microplastiche e pesticidi destano particolare preoccupazione a causa della loro elevata persistenza, della capacità di accumularsi negli ecosistemi e dei potenziali effetti tossici su organismi viventi e salute umana [23]. Le microplastiche possono, inoltre, agire come vettori per ulteriori contaminanti chimici o biologici, favorendone la dispersione nell'ambiente acquatico [24]. Nonostante i numerosi approcci sviluppati negli ultimi anni per il trattamento delle acque contaminate, molte tecnologie convenzionali presentano limitazioni legate a scarsa selettività, bassa efficienza, difficoltà di rigenerazione o perdita di prestazioni in condizioni ambientali complesse, come elevata salinità o presenza simultanea di differenti inquinanti [25]. In questo contesto, i MOF stanno emergendo come materiali particolarmente promettenti grazie alla loro elevata area superficiale, alla porosità modulabile e alla possibilità di introdurre funzionalità specifiche in funzione del contaminante target [10]. Tuttavia, molti MOF tradizionali presentano carattere idrofilo e limitata stabilità in ambiente acquoso, fattori che ne possono ridurre l'efficienza applicativa reale [26]. Per superare queste limitazioni, recentemente sono stati sviluppati materiali compositi nei quali le proprietà dei MOF vengono integrate con superfici superidrofobiche e componenti fotocatalitiche (Fig. 4).

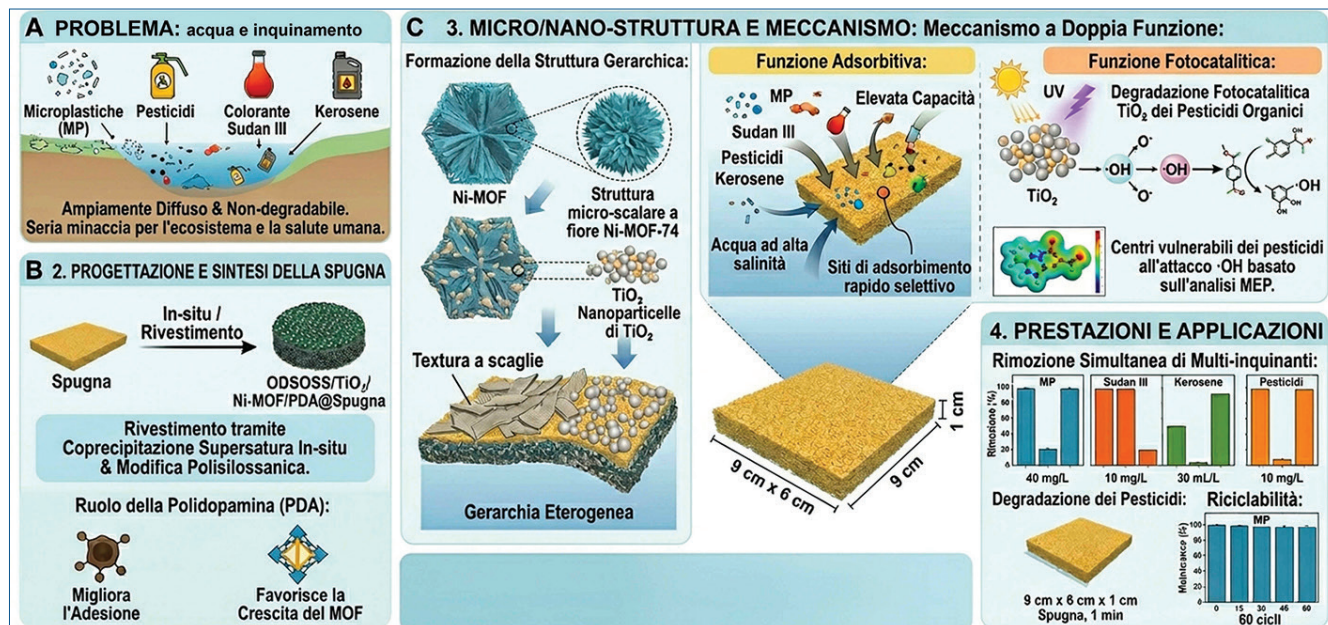


Fig. 4 - Progettazione e sviluppo di una spugna gerarchica basata su Ni-MOF/TiO₂ per la rimozione simultanea di microinquinanti acquatici. Il sistema combina proprietà adsorbenti e fotocatalitiche grazie all'integrazione di strutture MOF e nanoparticelle di TiO₂ su una matrice porosa tridimensionale. La piattaforma mostra elevata capacità di adsorbimento verso microplastiche, pesticidi, kerosene e coloranti organici, oltre a una degradazione fotocatalitica efficiente sotto irraggiamento UV. Le prestazioni di rimozione, unite alla buona riciclabilità del materiale, evidenziano il potenziale della spugna per applicazioni di bonifica ambientale e trattamento avanzato delle acque.

Un esempio particolarmente interessante è rappresentato da una spugna superidrofobica multifunzionale basata su Ni-MOF sviluppata per la rimozione simultanea di microplastiche, pesticidi e contaminanti organici da acque ad alta salinità [10]. Il materiale è stato ottenuto mediante crescita *in situ* di un Ni-MOF su una matrice polimerica porosa precedentemente modificata con polidopamina, successivamente funzionalizzata con nanoparticelle di TiO₂ e composti polisilossanici idrofobici. La struttura risultante presenta una superficie gerarchica micro- e nanostrutturata capace di conferire elevata superidrofobicità, proteggendo al tempo stesso i pori del MOF dall'intasamento dovuto all'accumulo di contaminanti.

La presenza del MOF svolge un ruolo centrale nel sistema grazie all'elevata area superficiale e alla disponibilità di numerosi siti attivi per l'adsorbimento degli inquinanti [27]. Parallelamente, le nanoparticelle di TiO₂ introducono proprietà fotocatalitiche che permettono la degradazione *in situ* di pesticidi organici sotto irraggiamento UV, migliorando la rigenerabilità del materiale. Gli autori hanno infatti osservato elevate efficienze di adsorbimento nei confronti di

diverse tipologie di microplastiche e pesticidi, mantenute anche dopo numerosi cicli di utilizzo [10]. Particolarmente interessante risulta la capacità del sistema di operare efficacemente in presenza simultanea di contaminanti differenti, inclusi oli, coloranti organici, pesticidi e microplastiche. In prove effettuate su larga scala, la spugna funzionalizzata è stata in grado di rimuovere quasi completamente differenti contaminanti da un litro di acqua contaminata in tempi estremamente ridotti [10]. Questo comportamento evidenzia il potenziale dei materiali MOF-based nello sviluppo di sistemi integrati per la depurazione delle acque, capaci non solo di adsorbire gli inquinanti ma anche di contribuire alla loro degradazione.

Questo esempio mette in luce come la versatilità progettuale dei MOF possa essere sfruttata anche in ambito ambientale attraverso l'integrazione con materiali funzionali differenti. La combinazione tra porosità controllata, superfici superidrofobiche e proprietà fotocatalitiche consente infatti di ottenere sistemi multifunzionali particolarmente promettenti per future applicazioni nella bonifica e nel trattamento sostenibile delle risorse idriche.

Nel loro insieme, gli esempi descritti evidenziano efficacemente come i MOF rappresentino oggi una piattaforma incredibilmente versatile per lo sviluppo di materiali funzionali avanzati. La possibilità di modulare composizione chimica, porosità, dimensione delle particelle e proprietà superficiali consente infatti di progettare sistemi capaci di rispondere a esigenze molto differenti, che spaziano dall'imaging diagnostico alla terapia antitumorale, fino alla bonifica ambientale. In tutti i casi discussi, le prestazioni ottenute derivano non soltanto dalla presenza dei singoli componenti chimici, ma soprattutto dalla possibilità di organizzare tali componenti all'interno di architetture porose controllate e altamente funzionalizzabili.

L'evoluzione delle strategie sintetiche e delle tecniche di funzionalizzazione sta inoltre ampliando ulteriormente il potenziale applicativo dei MOF, favorendo lo sviluppo di materiali sempre più complessi, multifunzionali e "intelligenti". Parallelamente, restano ancora aperte alcune importanti sfide legate alla stabilità in condizioni operative reali, alla scalabilità dei processi produttivi, alla biocompatibilità a lungo termine e alla sostenibilità economica dei materiali. Nonostante ciò, i risultati ottenuti negli ultimi anni suggeriscono che i MOF possano svolgere un ruolo sempre più rilevante nello sviluppo di tecnologie innovative orientate sia alla salute umana sia alla tutela ambientale, confermando il valore di un approccio progettuale basato sulla stretta integrazione tra chimica dei materiali, nanotecnologie e applicazioni interdisciplinari.

BIBLIOGRAFIA

- [1] H. Furukawa *et al.*, *Science*, 2013, **341**, 1230444.
- [2] S. Kitagawa *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 2334.
- [3] J.R. Long, O.M. Yaghi, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1213.
- [4] N. Stock, S. Biswas, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 933.
- [5] P. Horcajada *et al.*, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 1232.
- [6] J. Della Rocca *et al.*, *Acc. Chem. Res.*, 2011, **44**, 957.
- [7] A. Dhakshinamoorthy, H. Garcia, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 5262.
- [8] B. Wang *et al.*, *Nature*, 2008, **453**, 207.
- [9] N. Iki *et al.*, *Mol. Imaging Biol.*, 2023, **25**, 968.
- [10] X. Chen *et al.*, *Water Res.*, 2023, **243**, 120314.
- [11] P. Caravan *et al.*, *Chem. Rev.*, 1999, **99**, 2293.
- [12] É. Tóth *et al.*, *Top. Curr. Chem.*, 2002, **221**, 61.
- [13] S.A. Girardi *et al.*, *Radiol. Med.*, 2021, **126**, 1322.
- [14] P. Li *et al.*, *ACS Nano*, 2016, **10**, 9174.
- [15] N. Peer *et al.*, *Nat. Nanotechnol.*, 2007, **2**, 751.
- [16] K.S. Park *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 2006, **103**, 10186.
- [17] Y. Pan *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, **9**, 12295.
- [18] J. Qiu *et al.*, *J. Colloid Interface Sci.*, 2023, **642**, 810.
- [19] M. Gaspar, M.A. Castanho, *Front. Microbiol.*, 2016, **7**, 294.
- [20] C. Arcuri *et al.*, *Nanomaterials*, 2018, **8**(11), 867.
- [21] F. Ragonese *et al.*, *Pharmaceutics*, 2025, **17**(4), 512.
- [22] P. Liu *et al.*, *Nanoscale*, 2013, **5**(23), 11829.
- [23] A.L. Andradý, *Mar. Pollut. Bull.*, 2011, **62**, 1596.
- [24] S. Tang *et al.*, *Sci. Total Environ.*, 2020, **717**, 134681.
- [25] S. Cunha *et al.*, *Sci. Total Environ.*, 2020, **735**, 139565.
- [26] J. Canivet *et al.*, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 5594.
- [27] K. Adil *et al.*, *Chem. Soc. Rev.*, 2017, **46**, 3402.

MOFs across Health and Environment

Metal Organic Frameworks (MOF) are highly versatile porous materials currently investigated in several application fields. Owing to their structural modularity, they can be employed both in biomedicine and environmental remediation. This contribution discusses recent applications of MOF in diagnostic imaging, anticancer therapy, and the removal of contaminants from aqueous systems.

European Chemical Societies Publishing



Chemistry Europe

- 16 chemical societies
- From 15 European countries
- Which co-own 20 scholarly journals
- Over 19 million downloads in 2022
- Over 120,000 articles published since 1995
- With 128 Chemistry Fellows and 8 Honorary Fellows recognized for excellence in chemistry

www.chemistry-europe.org

Analysis & Sensing

Analytical Science Advances 

Batteries & Supercaps

ChemBioChem

ChemCatChem

ChemElectroChem 

ChemistryEurope 

Chemistry - A European Journal

Chemistry - Methods 

ChemistryOpen 

ChemistrySelect

ChemMedChem

ChemPhotoChem

ChemPhysChem

ChemPlusChem

ChemSusChem

ChemSystemsChem

Electrochemical Science Advances 

European Journal of Inorganic Chemistry

European Journal of Organic Chemistry

 Open Access



MOF COME SENSORI LUMINESCENTI E CONDUTTORI NELLE TECNOLOGIE SOSTENIBILI DEL FUTURO

Di recente i MOF sono stati proposti anche per applicazioni oltre l'originale cattura e separazione di gas. Infatti, modificando opportunamente struttura e proprietà chimiche, possono essere impiegati come sensori luminescenti per il monitoraggio ambientale, conduttori ionici per batterie di nuova generazione, e conduttori misti di elettroni e protoni per dispositivi intelligenti e neuromorfici.

I MOF, oltre al loro impiego tradizionale nello stoccaggio e nella separazione dei gas, stanno trovando applicazioni sempre più interessanti in ambiti non convenzionali, aprendo così nuove prospettive tecnologiche. L'utilizzo come sensori luminescenti consente lo sviluppo di dispositivi altamente sensibili, selettivi e a basso consumo energetico per il monitoraggio ambientale e la diagnostica biomedica. Allo stesso tempo, le proprietà di conduzione ionica ed elettronica rendono i MOF candidati promettenti per sistemi energetici di nuova generazione, come batterie più efficienti, celle a combustibile e dispositivi elettronici intelligenti. La possibilità di progettare razionalmente la loro struttura e funzionalità rende questi materiali estremamente versatili e strategici per lo sviluppo di tecnologie sostenibili e avanzate.

MOF come sensori luminescenti di inquinanti nelle acque

La crescente contaminazione delle risorse idriche rappresenta una delle principali sfide ambientali del XXI secolo. L'Unione Europea e l'Italia sono attive nel promuovere progetti di ricerca sul trattamento delle acque. *Water4All* è un partenariato europeo cofinanziato dall'UE che riunisce enti di ricerca, università, industrie e autorità pubbliche per promuovere innovazione, sviluppo tecnologico e cooperazione internazionale in settori come la qualità dell'acqua, il trattamento e riuso, la resilienza ai cambiamenti cli-

matici e la governance delle risorse idriche, con l'obiettivo di affrontare sfide globali legate alla scarsità e all'inquinamento dell'acqua (<https://www.water4all-partnership.eu/>).

I MOF luminescenti [1] offrono opportunità uniche per la rilevazione ottica di contaminanti in acqua, grazie alla loro capacità di emettere segnali facilmente misurabili in risposta all'interazione con analiti specifici. La loro struttura porosa consente l'accesso selettivo di molecole ospiti, rendendoli particolarmente adatti per applicazioni di sensing e di adsorbimento.

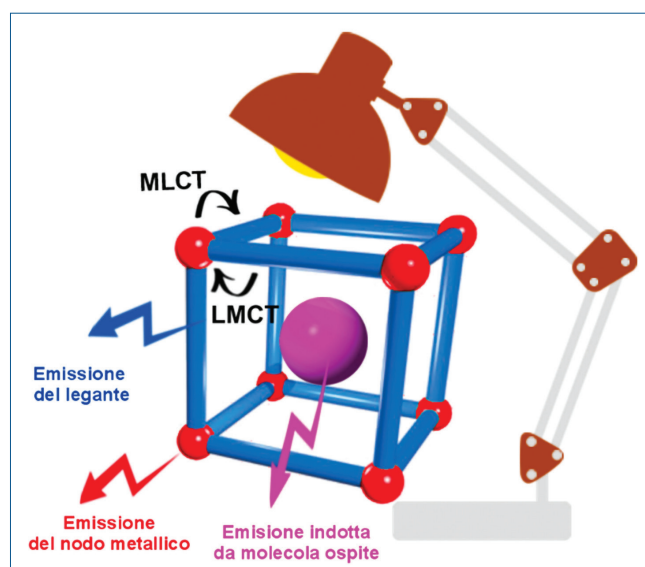


Fig. 1 - Meccanismi di luminescenza nei MOF



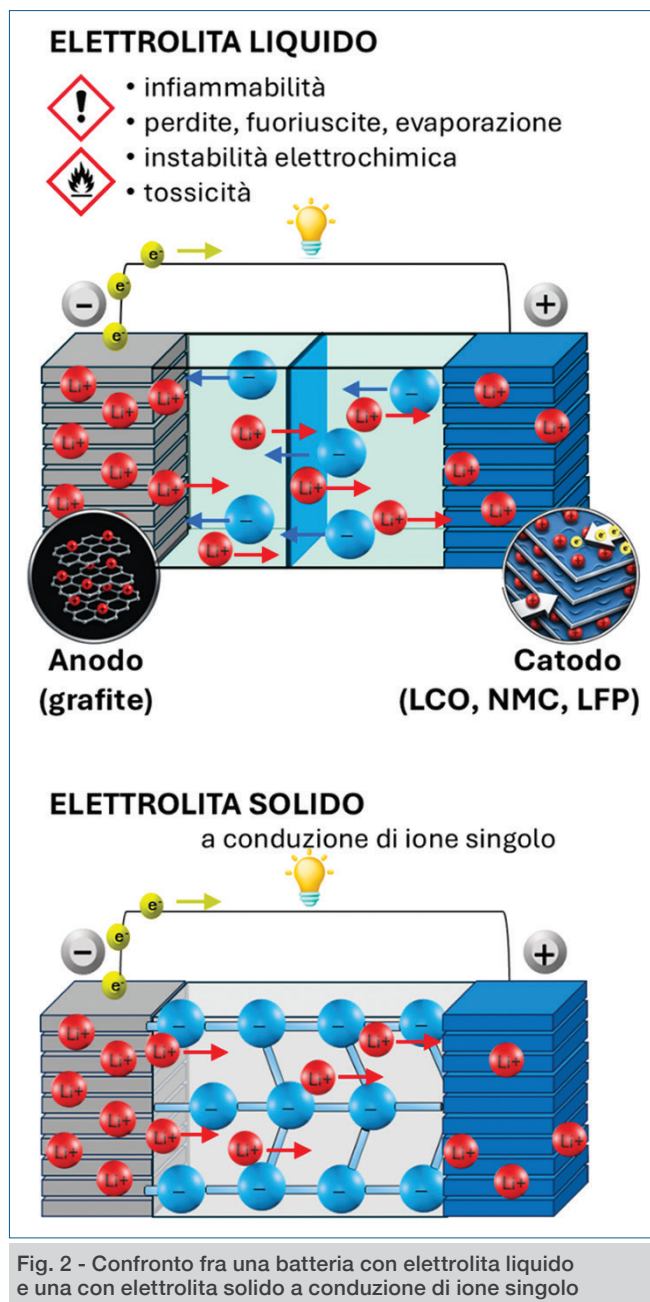
Nei MOF luminescenti, l'emissione può essere generata in diversi modi: dal centro metallico, dal legante organico o attraverso transizioni di trasferimento di carica (legante-metallo o metallo-legante). La Fig. 1 riassume questi meccanismi.

Questa varietà di meccanismi consente di modulare finemente le proprietà ottiche del materiale. Quando un analita entra nei pori del MOF e interagisce con la struttura, può verificarsi una variazione dell'intensità o della lunghezza d'onda dell'emissione, fenomeno che costituisce la base del segnale sensoriale. Attraverso la scelta mirata di leganti e metalli, è possibile progettare siti di interazione specifici per determinate classi di inquinanti. Tra i meccanismi di rilevazione più comuni si annoverano il *quenching* (spegnimento) della fluorescenza e, meno frequentemente, l'*enhancement* (aumento dell'emissione). Un aspetto fondamentale che contribuisce all'efficacia dei MOF come sensori luminescenti è la loro capacità di adsorbire *selettivamente* gli inquinanti all'interno della struttura porosa. L'adsorbimento nei MOF spesso coinvolge una combinazione di interazioni deboli tra framework e molecola ospite: interazioni elettrostatiche, legami a idrogeno, interazioni $\pi-\pi$, forze di van der Waals. Inoltre, la presenza di siti metallici coordinativamente insaturi può offrire punti di ancoraggio diretti per molecole contenenti atomi donatori di elettroni, come azoto, zolfo o ossigeno. Un elemento chiave è rappresentato dalla dimensione e dalla forma dei pori, che determinano un effetto di "setaccio molecolare". Questo consente ai MOF di discriminare tra molecole sulla base del loro ingombro sterico, aumentando ulteriormente la selettività. L'adsorbimento svolge un ruolo cruciale anche per la sensoristica perché porta l'analita in prossimità dei centri emissivi del MOF; l'efficienza del segnale ottico è direttamente correlata alla capacità del materiale di concentrare localmente l'inquinante in prossimità dei siti attivi. È importante sottolineare che l'adsorbimento nei MOF è spesso reversibile, caratteristica che consente il riutilizzo del sensore dopo un opportuno processo di desorbimento. Un altro aspetto cruciale è la sensibilità: i MOF possono rilevare concentrazioni molto basse di inquinanti, spesso nell'ordine delle parti per milione (ppm), rendendoli competitivi rispetto ad altre tecniche analitiche più complesse. Inoltre, la risposta luminescente è generalmente rapida, permettendo analisi quasi

in tempo reale. La stabilità in acqua rappresenta un requisito fondamentale per applicazioni pratiche. MOF robusti, come quelli basati su cluster di zirconio, mostrano un'elevata resistenza alla degradazione idrolitica, rendendoli adatti all'impiego in matrici reali [2, 3]. Strategie di post-sintesi permettono di introdurre funzionalità specifiche nei pori, migliorando ulteriormente le prestazioni sensoriali. Nonostante i numerosi vantaggi, esistono ancora alcune sfide; la riproducibilità della sintesi, la scalabilità dei materiali e l'integrazione in dispositivi pratici rappresentano aspetti critici. Inoltre, la selettività in matrici complesse può essere influenzata dalla presenza di interferenti, richiedendo ulteriori ottimizzazioni. I progressi nella progettazione razionale e nelle tecniche di funzionalizzazione stanno contribuendo a superare alcune delle limitazioni attuali, aprendo la strada ad applicazioni sempre più concrete. In particolare, l'utilizzo di MOF stabili in acqua e la possibilità di integrarli in dispositivi portatili per sensoristica ed adsorbimento *in situ* potrebbero rivoluzionare il monitoraggio ambientale, rendendolo più rapido, economico e accessibile. In questo contesto, il progetto PRIN 2022 LUMIMOF (<http://www.iccom.cnr.it/it/prin-2022-lumimof/>) coordinato a livello nazionale da CNR-ICCOM (Firenze) ha sviluppato nuovi MOF di zirconio contenenti leganti luminescenti a base tiazolica per sensoristica luminescente ed adsorbimento di antinfiammatori come Diclofenac ed Ibuprofene e di sostanze perfluorate (PFAS) in acque reflue e potabili. Parte del progetto verte anche sulla realizzazione di oggetti stampati 3D con tecnologia Digital Light Processing (DLP) che contengono la polvere di MOF e che mantengono le sue stesse proprietà emissive, di più pratico utilizzo in sistemi di monitoraggio reali. In prospettiva, l'intersezione tra chimica dei materiali, nanotecnologia e ingegneria dei sensori sarà determinante per tradurre il potenziale dei MOF in soluzioni utili per la tutela delle risorse idriche.

MOF come conduttori ionici

Lo sviluppo di batterie di nuova generazione è fondamentale per sostenere la transizione energetica, per permettere l'accumulo dell'energia da fonti rinnovabili (solitamente caratterizzate da una natura non continua ed uniforme nel tempo) e per alimentare non solo i dispositivi elettronici ma anche i



sempre più diffusi veicoli elettrici. Questo progresso riguarda non solo l'ottimizzazione ingegneristica delle batterie ma anche (e soprattutto) lo sviluppo di nuovi materiali per le loro componenti interne, come gli elettroliti solidi. A differenza degli elettroliti liquidi tradizionali, quelli solidi offrono maggiore sicurezza per il minor rischio di fuoriuscite e la minore infiammabilità e consentono una maggiore densità energetica, rendendo le batterie più efficienti e durature. Attualmente le classi di materiali più comunemente proposte per questo tipo di applicazione sono os-

sidi, solfuri, alogenuri e polimeri, oltre ovviamente a materiali compositi che mettono insieme materiali di diverso tipo per combinarne sinergicamente i vantaggi e mitigarne i rispettivi svantaggi [4].

Oltre a queste principali classi di materiali, la comunità scientifica sta via via esplorando altre tipologie, come appunto i MOF. La possibilità di modulare finemente l'architettura dei pori e le proprietà chimiche dei leganti e dei centri metallici all'interno dei MOF, li rende dei potenziali candidati ottimali per lo sviluppo di elettroliti allo stato solido, unendo un controllo puntuale del trasporto ionico a livello molecolare con una processabilità compatibile con applicazioni su larga scala. Tuttavia i primi esempi riportati su riviste scientifiche in tal senso risalgono solo ai primi anni 2010 (Fig. 2) [5].

Ovviamente i MOF, come tutti i materiali altamente porosi, possono essere utilizzati come semplici contenitori della soluzione elettrolitica, confinando così il liquido nelle cavità della struttura per limitarne il rischio di fuoriuscite. Tuttavia, la vera sfida verso cui si sta orientando la ricerca è lo sviluppo di MOF che siano intrinsecamente conduttori di ioni, in cui i portatori di carica necessari al funzionamento della batteria siano presenti all'interno dei pori come controioni della carica elettrica netta formalmente presente sulla struttura stessa del MOF; questo principio prende il nome di conduzione a ione singolo ed è uno degli obiettivi principali della ricerca volta allo sviluppo di nuovi elettroliti solidi.

Infatti, in un elettrolita liquido, la conduzione ionica coinvolge il movimento di cationi e anioni, ma solo una delle due specie ioniche contribuisce effettivamente al funzionamento della batteria (se si pensa alle batterie al litio, ovviamente i portatori di carica sono gli ioni Li^+). Il fatto che entrambe le specie ioniche siano mobili comporta la formazione di gradienti di cariche nel liquido, che risulta così polarizzato in verso opposto rispetto alla polarità della batteria causando il malfunzionamento dell'intero dispositivo (resistenze interne e sovratensioni aggiuntive, distribuzione di corrente non uniforme, sottoutilizzo dei materiali attivi e, in casi estremi, promozione di reazioni parassitiche con possibile rischio di cortocircuito) [4].

Al contrario, un conduttore a ione singolo è progettato in modo tale che solo una specie ionica sia mobile mentre l'opposta carica netta sia immobilizzata nella struttura, permettendo così un funzionamento

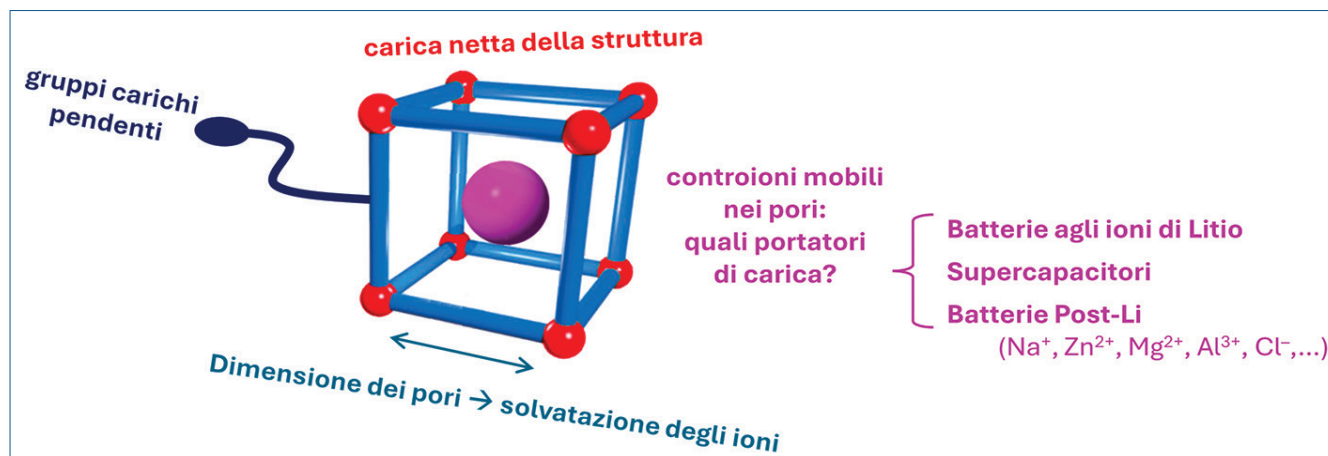


Fig. 3 - Requisiti e proprietà di un MOF generico per poter essere usato come elettrolita solido

più efficace della batteria perché non si formano gradienti di concentrazione al suo interno. Nei MOF questa carica netta può derivare da uno sbilanciamento fra lo stato di ossidazione dei nodi metallici e i gruppi funzionali dei leganti, da vacanze di coordinazione sui nodi, o da gruppi funzionali carichi appositamente aggiunti alla struttura molecolare dei leganti (Fig. 3).

Per essere un buon elettrolita, un MOF deve soddisfare una serie di requisiti, oltre alla già discussa carica netta immobilizzata nella struttura e la presenza di controioni mobili nei pori. Innanzitutto, la struttura deve esporre dei siti in grado di interagire con gli ioni: l'interazione deve essere sufficientemente forte da stabilizzare gli ioni, ma non troppo forte in modo che gli ioni possano transitare reversibilmente, veicolando così il passaggio degli ioni portatori di carica attraverso i canali del materiale. I siti di ancoraggio spesso coincidono con gli stessi siti carichi della struttura, talvolta modulati dalla presenza di molecole di solvente strutturali o di altre specie più o meno flessibilmente connesse alla struttura del MOF. Infine ovviamente giocano un ruolo fondamentale la forma e la dimensione dei pori in cui i controioni portatori di carica si trovano a muoversi; la diversa porosità infatti contribuisce a determinare l'intensità dell'interazione fra la struttura carica e i controioni, i quali possono essere completamente isolati o, come nella maggior parte dei casi finora riportati in letteratura, solvatati da un numero minimo di molecole di solvente che favoriscono la conducibilità ionica e il trasferimento di carica all'interfaccia con gli elettrodi. Per questo motivo i MOF attualmente utilizzati come elettroliti vengono defi-

niti "quasi solidi", a causa della frazione di solvente confinata all'interno dei pori. Se da un lato questa fase secondaria contribuisce al funzionamento del materiale, dall'altro lato può anche essere fonte di criticità in termini di confinamento del solvente, bagnabilità interfacciale, reazioni collaterali e stabilità a lungo termine.

Di contro, è interessante notare come la grande variabilità dei MOF in termini di strutture e composizione chimica permette l'applicazione non solo come elettroliti nelle convenzionali batterie agli ioni di litio, ma si adattano facilmente anche ad altri dispositivi basati su diverse specie ioniche, come i supercapacitori, le batterie agli ioni di sodio attualmente prossime ad essere commercializzate o batterie basate su ioni multivalenti; addirittura, la possibilità di avere sia strutture cariche negativamente sia anche strutture cariche positivamente, permettendo così non solo la conduzione di cationi ma anche la conduzione di anioni, recentemente proposti come specie attive per batterie di nuova concezione come batterie agli ioni di fluoro e cloro [6].

In generale dunque l'applicazione dei MOF nei dispositivi di accumulo elettrochimico dell'energia può costituire un piccolo ma concreto passo verso dispositivi più sicuri ed efficienti a supporto della transizione energetica. Sebbene il passaggio dalla scala di laboratorio ai dispositivi commerciali sia ancora lungo, i risultati fin qui riportati nella letteratura scientifica già delineano le potenzialità e identificano i parametri chiave e le sfide da prendere in considerazione affinché gli elettroliti a base di MOF possano svolgere un ruolo significativo nelle future tecnologie di accumulo dell'energia.

MOF come conduttori misti intrinseci (protone-elettrone)

Combinare la conduzione elettronica e quella ionica nello stesso materiale è una sfida importante per i MOF, così come per altre classi di materiali come i solidi cristallini inorganici o i solidi organici. Permettere il trasporto simultaneo di elettroni e ioni può infatti comportare compromessi: migliorare un tipo di conduzione può peggiorare l'altro.

Questo problema è particolarmente evidente nei materiali senza porosità permanente, dove il movimento degli ioni può causare piccole deformazioni strutturali che ostacolano il trasporto degli elettroni. I materiali porosi, invece, offrono un vantaggio importante: permettono di separare fisicamente i due percorsi di trasporto. In questi sistemi, gli elettroni possono muoversi attraverso la struttura del MOF, mentre gli ioni viaggiano nei pori.

La natura modulare dei MOF permette di progettare in modo razionale la struttura del materiale (topologia) e le sue unità molecolari, così da favorire contemporaneamente il trasporto ionico ed elettronico. Tuttavia, anche se il concetto è semplice, realizzare concretamente questi materiali è difficile, soprattutto dal punto di vista della progettazione dei leganti. Questo perché trasporto elettronico e ionico richiedono spesso caratteristiche chimiche diverse: ad esempio, i primi favoriscono sistemi aromatici e coniugati, mentre i secondi richiedono gruppi ionici mobili. In pratica, quindi, è più efficace partire da due strategie principali: i) partire da un MOF che conduce ioni ma non elettroni per poi introdurre componenti che favoriscano il trasporto elettronico; ii) oppure partire da un MOF già elettronicamente conduttivo e aggiungere gruppi o specie ioniche che permettano il trasporto degli ioni.

Nel primo caso, l'inserimento di strutture aromatiche e unità redox-attive nei linker può facilitare il trasporto elettronico tramite un meccanismo chiamato "redox hopping", cioè il salto di carica tra siti attivi. Nel secondo caso, partendo da MOF bidimensionali (2D) già conduttivi elettronicamente, si possono introdurre gruppi funzionali contenenti ioni mobili per attivare anche la conduzione ionica.

La conduzione mista protone-elettrone (*conduzione mista intrinseca*) è la più comune nei MOF [7], perché è relativamente facile introdurre protoni mobili attraverso gruppi acidi organici. Sostituire questi protoni con altri cationi richiede un approccio sinte-

tico più complesso. I MOF conduttori protone-elettrone mostrano generalmente una forte dipendenza dall'umidità e le migliori prestazioni si osservano tipicamente ad alta umidità relativa, poiché il trasporto dei protoni sfrutta la rete di legami a idrogeno formata dalle molecole d'acqua nei pori. Un esempio è costituito da un MOF 2D a base di tetratiafulvalene (TTF) quale linker redox-attivo e complessi anionici di indio $[\text{In}(\text{COO})_4]^-$ [8]. In questo materiale, la conduzione protonica è resa possibile grazie ai gruppi carbossilici presenti nella struttura e alla presenza di metilammonio e idronio, che contribuiscono a formare una rete di legami a idrogeno. Questa rete facilita il movimento dei protoni attraverso il MOF. Nonostante il materiale non possieda veri e propri percorsi intrinseci per il trasporto elettronico, è stata comunque osservata una corrente elettrica. Gli autori hanno attribuito questo fenomeno a processi pseudocapacitivi di tipo faradaico che avvengono all'interfaccia tra il MOF e l'elettrodo. In pratica, i linker redox-attivi del materiale cambiano stato di ossidazione durante il trasferimento di carica, contribuendo così alla conduzione elettrica. Inoltre, la corrente pseudocapacitiva aumenta in condizioni di elevata umidità, poiché la maggiore presenza di acqua favorisce un incremento dei portatori di carica protonici e quindi del trasporto di protoni all'interno della struttura. Di recente è stata sviluppata una nuova famiglia di MOF 2D a base di tetratiafulvalene tetracarbossilato (TTFTC) e lantanidi (disprosio, erbio e itterbio), capace di condurre contemporaneamente protoni ed elettroni in modo molto efficiente, come mostrato in Fig. 4. Questi materiali rappresentano una piattaforma particolarmente stabile e promettente per lo sviluppo di conduttori misti protone-elettrone. La conduzione elettronica avviene grazie a colonne di molecole di TTFTC impilate tra loro tramite interazioni $\pi-\pi$. Al-

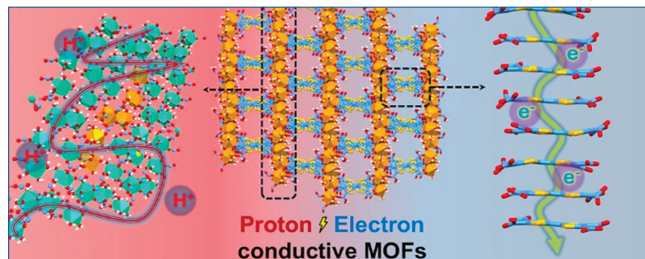


Fig. 4 - Rappresentazione schematica dei due percorsi di conduzione intrinsecamente definiti dalla struttura del MOF: a sinistra il trasporto protonico 2D e a destra il trasporto elettronico mediato da interazioni $\pi-\pi$ via TTFTC linker (adattata dal riferimento [9])



cune di queste molecole risultano parzialmente ossidate, permettendo il movimento delle cariche elettriche attraverso il materiale con un comportamento tipico dei semiconduttori. Un aspetto importante è che questa distribuzione di carica rimane stabile anche al variare dell'umidità, per cui la conducibilità elettronica cambia solo leggermente a seconda del composto considerato. Parallelamente, il trasporto dei protoni è favorito da una fitta rete di legami a idrogeno formata da molecole d'acqua coordinate alle strutture rigide dei cluster metallici di lantanidi. Questo permette un'efficiente conduzione protonica in un ampio intervallo di temperatura e umidità. Tra tutti i materiali studiati, il composto basato sull'erbio ($\text{Er}_6\text{TTFTC}_5$) ha mostrato le prestazioni migliori con valori alti di conducibilità elettronica, mai osservata in un MOF a base di tetratiafulvalene, insieme a una rilevante conducibilità protonica in condizioni umide (80 °C e 80% di umidità relativa). Per confrontare le proprietà dei materiali in modo accurato, la conducibilità elettronica e protonica è stata misurata nelle stesse condizioni sperimentali. Da questi dati è stata ricavata anche una conducibilità "ambipolare", cioè la capacità complessiva del materiale di trasportare contemporaneamente protoni ed elettroni, con valori tra i più elevati mai riportati per conduttori misti protone-elettrone con struttura ben definita [9].

Finora, la *conduzione ionica mista intrinseca* è stata osservata quasi esclusivamente nei casi in cui i protoni sono i portatori di carica. Esplorare MOF elettronicamente conduttivi con altri tipi di cationi potrebbe essere una direzione interessante per il futuro. A questo scopo, strategie già utilizzate per ottenere MOF ionicamente conduttivi puri, come la deprotonazione dei ligandi tramite basi inorganiche, potrebbero essere impiegate anche per progettare conduttori duali capaci di trasportare ioni diversi dai protoni.

I MOF a conduzione mista intrinseca sono materiali innovativi molto promettenti per tecnologie emergenti quali, ad esempio, la bioelettronica e i memristor. In questi materiali, infatti, il movimento di protoni o altri ioni all'interno della struttura porosa può modificare in modo reversibile la loro conducibilità elettrica. Grazie a questa proprietà, i MOF possono funzionare come *memristor* (*memory resistor*), componenti elettronici capaci di "ricordare" gli stimoli elettrici ricevuti anche senza alimentazione. Per questo motivo, sono considerati componenti chiave per lo sviluppo di memorie a basso consumo ener-

getico, intelligenza artificiale e computer neuromorfici ispirati al funzionamento del cervello umano, aprendo nuove prospettive per l'elettronica del futuro.

Conclusioni

Questa breve panoramica, basata su alcune delle più recenti linee di ricerca, mostra come i MOF stiano emergendo come materiali altamente versatili per le tecnologie sostenibili del futuro. Nati inizialmente per la cattura e separazione dei gas, oggi trovano applicazione nella depurazione delle acque, nelle batterie allo stato solido e sono candidati molto promettenti per lo sviluppo di dispositivi neuromorfici. La straordinaria possibilità di modularne struttura e proprietà chimiche lascia inoltre immaginare sviluppi futuri ancora difficili da prevedere.

BIBLIOGRAFIA

- [1] G. Mercuri *et al.*, *Inorganics*, 2019, **7**, 144.
- [2] G. Provinciali *et al.*, *ACS ES&T Water*, 2024, **4**, 2339.
- [3] G. Provinciali *et al.*, *Journal of Materials Chemistry C*, 2025, **13**, 16427.
- [4] A. Manthiram *et al.*, *Nature Reviews Materials*, 2017, **2**, 16103.
- [5] A. Morozana, F. Jaouen, *Energy & Environmental Science*, 2012, **5**, 9269.
- [6] V. G. Martello *et al.*, *ACS Energy Letters*, 2026, **11**, 419.
- [7] A. Y. Su, M. Dincă, *Journal of the American Chemical Society*, 2025, **147**, 46720.
- [8] J. Su *et al.*, *Matter*, 2020, **2**, 711.
- [9] F. Manna *et al.*, *Journal of the American Chemical Society*, 2026, DOI: <https://doi.org/10.1021/jacs.6c05458>

MOFs as Luminescent Sensors and Conductors for Sustainable Technologies of the Future

MOFs have recently been proposed for applications beyond the original gas capture and separation. By appropriately modifying structure and chemical properties, they can be used as luminescent sensors for environmental monitoring, ionic conductors for next-generation batteries, and mixed electron-proton conductors for smart and neuromorphic devices.



WILL BIO-JET AND E-KEROSENE REALLY DECARBONIZE AVIATION?

Decarbonizing transport is one of the key objectives for achieving net-zero emissions by 2050. In this context, in 2023 the European Union adopted the ReFuelEU Aviation regulation, which promotes the use of Sustainable Aviation Fuels (SAF) with the goal of replacing up to 70% of fossil kerosene - commonly known as jet fuel - by 2050. The article describes the main SAF production technologies, focusing in particular on processes for producing e-kerosene from renewable electricity and CO₂, and compares their potential and limitations.

According to the International Energy Agency (IEA), 38.1 Gt of CO₂ were emitted worldwide from energy-related activities in 2024, approximately 22% of which originated from the transport sector. The IEA has projected a substantial reduction in the contribution of fossil fuels in this sector as part of the pathway toward the ambitious Net-Zero Emissions (NZE) target by 2050. This transition is expected to rely on the widespread deployment of electricity, hydrogen, and renewable fuels. The latter include both advanced biofuels derived from waste biomass and several RFNBOs (Renewable Fuels of Non-Biological Origin), such as e-NH₃, e-CH₄, e-CH₃OH, e-gasoline, e-kerosene, and e-diesel, all produced using low carbon electricity [1].

Among the transport sectors, maritime and aviation are experiencing the fastest growth in fuel demand, yet both are classified as hard-to-abate because replacing conventional fossil fuels with hydrogen or electricity is extremely challenging with current technologies. In maritime transport, these energy carriers may be viable for short-distance shipping, whereas long-distance ocean transport is increasingly considering LNG, CH₃OH, and NH₃, with the first two already used in specific applications.

The situation in aviation - responsible for the annual consumption of around 300 Mt of jet fuel and the emission of 950 Mt of CO₂, accounting for 2.5% of global energy-related emissions accord-

ing to the IEA - is even more complex. Electricity and hydrogen are not viable options for anything beyond small aircraft with very limited range. As a result, bio-jet fuels and e-kerosene represent the most realistic pathways for aviation decarbonization. These fuels - recently grouped under the term Sustainable Aviation Fuels (SAFs) - are essential to reducing emissions from this sector. However, not all SAFs offer the same sustainability benefits. e-kerosene provides the greatest long-term potential: when produced from renewable electricity and captured CO₂, it is highly scalable, avoids land-use impacts and feedstock constraints associated with other SAFs, and can deliver lower lifecycle emissions than all bio-jet alternatives.

The ReFuelEU Aviation regulation, adopted by the European Union in 2023, mandates minimum shares of SAF in all jet fuel supplied at EU airports. The SAF share will rise to 6% of total aviation fuel consumption by 2030 and is set to reach 70% by 2050. Crucially, the regulation also requires that this 2050 target be met through an equal contribution of bio-based SAF and synthetic e-kerosene, each accounting for 50% of the mandated share [2].

Even more ambitious is the U.S. Aviation Climate Action Plan, which commits the entire U.S. aviation sector to achieving climate neutrality by 2050 [3]. This goal is supported by the SAF Grand Challenge Roadmap, which calls for the production of 3 billion gallons of SAF by 2030 and 35 billion gal-



lons by 2050, an amount that would be sufficient to cover 100% of projected domestic demand [4].

Why Electricity and Hydrogen Cannot Scale in Aviation?

The main factor limiting the use of electricity and hydrogen in aviation is their insufficient energy density: for batteries the constraint is gravimetric, while for hydrogen it is primarily volumetric. A *National Geographic* article published in September 2021 by Sam Howe Verhovek captured the issue vividly: "...no battery yet invented can power, say, a Boeing 747 from New York to London. My favorite expert calculation comes from David Alexander, director of aerospace standards at SAE International. He estimates it would take the juice of 4.4 million laptop batteries just to get airborne. Except that the jumbo jet could never leave the ground; the batteries would weigh seven times as much as the plane. Pound for pound, liquid fuel contains vastly more energy than even the most sophisticated battery in use today" [5]. This explains why electric propulsion may emerge for short-range routes with small aircraft, but no realistic pathway exists for battery-powered commercial aviation.

Hydrogen, while promising as a clean energy carrier, faces similar limitations. Although hydrogen delivers three times the energy per unit mass of jet fuel, its volumetric energy density is dramatically lower. Replacing 1 L of jet fuel requires approximately 4 L of liquid hydrogen or 7 L of hydrogen compressed at 700 bar. In today's aircraft, jet fuel

occupies about 8% of the total volume of an Airbus; substituting it with liquid hydrogen would increase this to roughly 32%, with profound implications for aircraft design, payload, and safety.

For these reasons, the decarbonization of the aviation sector requires liquid SAF with an energy density comparable to fossil kerosene.

SAF Production Routes

SAF can be produced through different routes, depending on whether the feedstock is of biological origin (bio-jet) or derived from the reduction of CO₂ with green H₂ (e-kerosene).

Bio-jet production technologies include:

- Hydroprocessed Esters and Fatty Acids (HEFA);
- Alcohol to Jet (AtJ), which involves dehydration of bio alcohols to olefins, followed by oligomerization, hydrogenation, and fractionation;
- Biomass gasification to syngas (CO/H₂), which can then be converted through:
 - Fischer-Tropsch (FT) synthesis to produce hydrocarbon mixtures subsequently isomerized and fractionated,
 - Methanol synthesis, with methanol further upgraded to jet fuel via Methanol-to-Olefins (MtO), oligomerization, hydrogenation, and fractionation.

These pathways differ mainly in the type of biomass employed. HEFA are typically produced from vegetable oils - preferably from non food oilseeds or crops grown on marginal land - as well as from waste and residual lipids such as used cooking oil and animal fats. AtJ routes rely on bio alcohols (e.g., ethanol, butanols) obtained via fermentation, while syngas based routes use gasified waste streams, including municipal solid waste (MSW) and biomass residues.

e-kerosene, part of the RF-NBO family of fuels, is produced through Power to Liquid (PtL) processes using CO₂ and green H₂ generated by water electrolysis powered by renewable electricity.

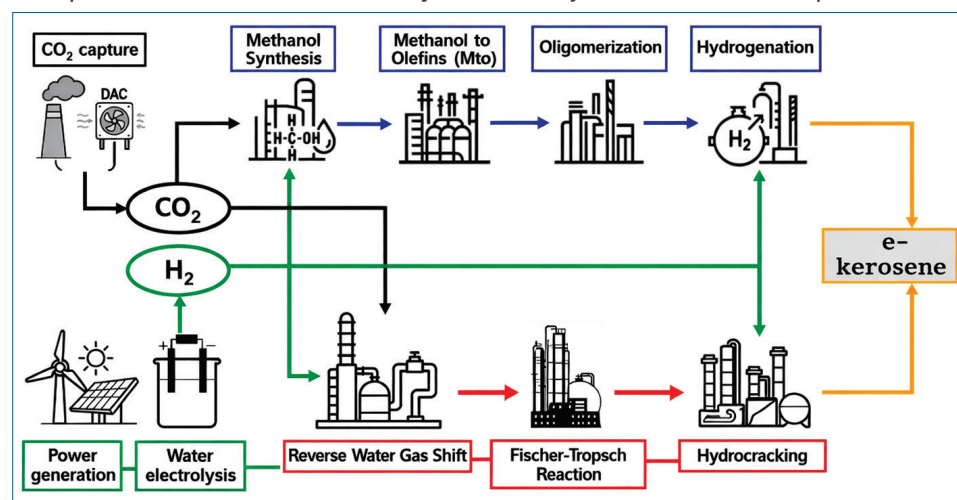


Fig. 1 - Most advanced PtL routes to e-kerosene

The two main PtL routes (Fig. 1) mirror those used for bio-jet - FT and methanol - but differ in the initial step:

- in the FT pathway, syngas is produced via the reverse water-gas shift (RWGS) reaction;
- in the methanol pathway, the alcohol is obtained by the direct catalytic reduction of CO₂ with H₂.

Among these routes, HEFA is currently the most mature technology, with several industrial-scale plants already in operation. Alcohol-to-Jet (AtJ) and gasification/FT routes follow in terms of technological readiness, although they are still at an earlier stage of deployment. Power-to-Liquid (PtL) e-kerosene, despite its clear sustainability advantages, has not yet reached large scale commercial implementation [6].

Power-to-Liquid (PtL) Routes to e-kerosene

Following the adoption of the ReFuelEU Aviation regulation, the global market for e-kerosene is expanding rapidly. The regulation mandates jet-fuel suppliers to deliver increasing shares of SAFs to EU airports, including a binding sub-target specifically for e-kerosene. As a result, a wave of new projects has been announced across Europe. According to Transport & Environment (T&E) [7], there are currently 41 large-scale projects under development. In addition, 14 smaller commercial-scale plants and 12 ongoing research initiatives bring the total number of projects to 67. Among these, 19 aim to be operational by 2030, with a combined projected output of 1.3 Mt per year of e-kerosene. As with other C-containing e-fuels, e-kerosene derives from green H₂ and CO₂. Behind this seemingly simple statement lie factors that can significantly impact the actual possibility of generating mass production of e-kerosene. These are mainly related to the raw materials, particularly the technologies and energy required to sustain their production/supply, and the relative costs, which finally determine the cost of e-kerosene.

Hydrogen production via water electrolysis relies on established technologies such as alkaline electrolysis, alongside more efficient technologies currently under development, including proton-exchange membrane (PEM) systems and solid-oxide electrolysis cells (SOECs). To date, however, the share of conventionally produced hydrogen (using

non-renewable electricity) obtained through these routes remains negligible compared with the far more widespread and cost effective steam-methane reforming. Moreover, the production of RF-NBOs requires very large amounts of renewable electricity, and meeting future demand will necessitate substantial investments in photovoltaic and wind power capacity.

Regarding CO₂, ReFuelEU Aviation imposes stringent constraints. CO₂ captured from fossil fuel power-generation plants may be used only until 2036, while CO₂ from hard-to-abate industrial sectors (e.g., cement, steel, refining, basic chemicals) remains eligible until 2040. From 2041 onwards, only CO₂ captured directly from the air (Direct Air Capture, DAC) or biogenic CO₂ may be used, enabling a virtually CO₂-neutral synthetic-fuel cycle. DAC, however, is a technically demanding process due to the extremely low concentration of CO₂ in ambient air (429.60 ppm was the global average for February 2026, according to NOAA's Global Monitoring Laboratory at Mauna Loa).

Despite the growing number of startups in the field, the largest operational plant to date - Mammoth, in Iceland, with a capacity of 36 kt CO₂/year - is run by the Swiss company Climeworks, not without significant technical and operational challenges. Current specific energy requirements for DAC remain very high and, although expected to decrease as the technology matures, they will still be more than double those of conventional post-combustion capture from flue gases and industrial processes. The energy needed to operate DAC facilities must also be entirely renewable.

Life-Cycle Emission Reduction and Energy Efficiency

European Commission studies confirm that e-kerosene produced from renewable hydrogen and direct air capture achieves lifecycle emissions of 8-15 gCO₂eq/MJ, compared with 89 gCO₂eq/MJ for conventional jet fuel, corresponding to an 83-91% reduction [8].

A comprehensive comparison of Well-to-Wing GHG emissions for the various SAF technologies and feedstock types is reported in [9] and reproduced in Fig. 2. e-kerosene provides a substantial contribution to reducing GHG emissions in the

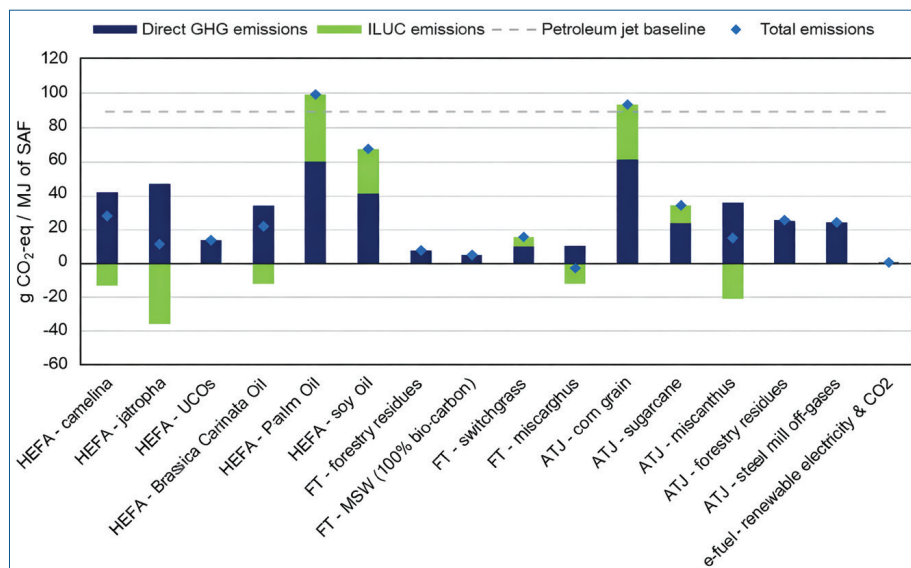


Fig. 2 - Well-to-Wing GHG emissions of the SAF from various routes and feedstocks. Dotted line fossil Jet Fuel. Reproduced from [9]

aviation sector. However, several bio-jet pathways also deliver significant reductions relative to the fossil-kerosene baseline. Among these, gasification of municipal solid waste and biomass residues shows particularly favorable results.

Beyond GHG emissions, the energy efficiency of SAF pathways is a crucial parameter for assessing their overall sustainability. Conversion processes differ markedly in terms of energy inputs, fuel yields, and by-product streams. Among them, the PtL pathways exhibit the lowest overall efficiency, both when considering e-kerosene alone and when accounting for all co-products [10]. In other words, e-kerosene production is associated with the largest energy losses among the SAF technologies currently available.

SAF Production Cost

As previously discussed, the most fundamental constraint for e-kerosene is its thermodynamic efficiency. The full conversion chain from electricity to usable aviation fuel achieves only about 20-30% overall efficiency, meaning that three to five units of re-

newable electricity are required to obtain one unit of fuel energy. This inevitably drives up production costs: current estimates place e-kerosene at roughly 4-10 times the price of conventional jet fuel [8]. Green-hydrogen production represents the largest single cost component, ranging from \$2.4 to \$5.6 per kilogram of fuel.

However, multiple studies project that green-hydrogen costs could fall below \$1/kg by 2050, driven by economies of scale in electrolyzer manufacturing and declining renewable-electricity prices.

CO₂ capture also has a major impact on e-kerosene costs, with DAC being significantly more expensive than point-source CO₂ capture (e.g., from coal- and natural-gas power plants, steam-methane-reforming units, or conventional refineries). Current DAC costs range from \$400 to \$1,000/tCO₂ - figures that are certainly inflated by the small size of today's mostly pilot-scale plants - with projections indicating a decline to \$230-540/tCO₂ by 2050 [8]. For these reasons, e-kerosene is expected to become cost-competitive with other SAF pathways by 2050, although it will likely remain more expensive than fossil kerosene (Fig. 3, [11]).

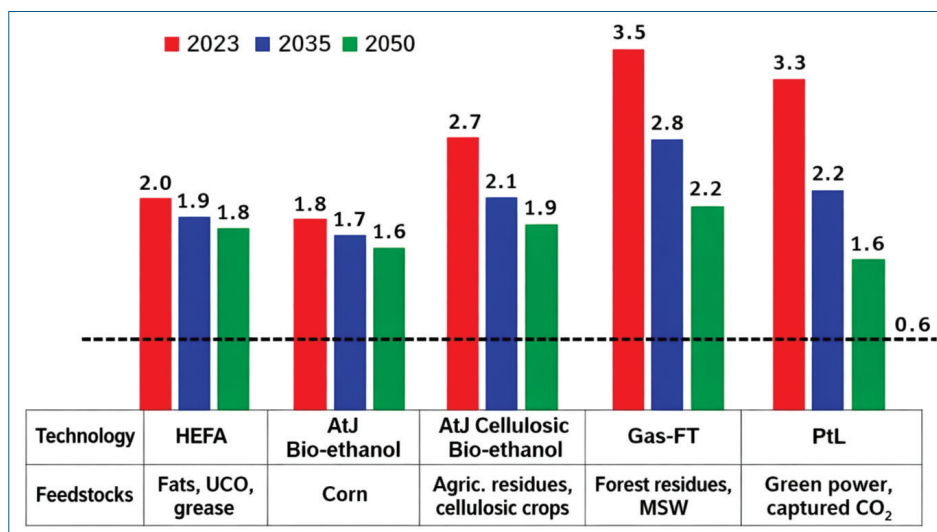


Fig. 3 - Levelized cost of SAF (k\$/t). Dotted line: Jet Fuel historical prize. Data from [11]

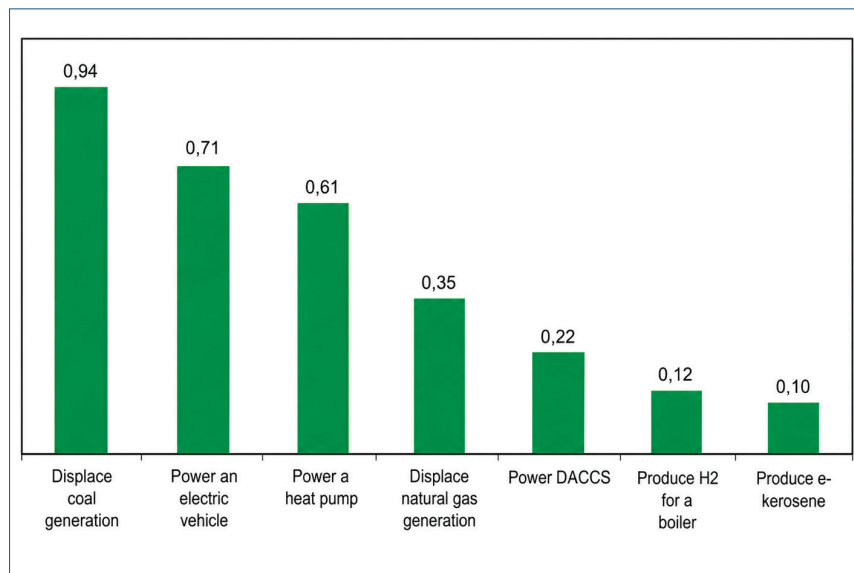


Fig. 4 - Emissions (tCO₂eq) saved using 1 MWh of green electricity for different applications. Data from [12]

Conclusions

The SAF landscape encompasses multiple production routes, each with distinct advantages, limitations, and scaling potential. Unlike biomass-based routes, which are inherently constrained by land availability, photosynthetic efficiency, and competing uses, e-kerosene production scales with the expansion of renewable energy. For this reason, in the near term, SAF supply will predominantly come from HEFA, AtJ, and gasification-FT pathways, owing to their lower costs and higher technological maturity. However, achieving net zero targets by 2050 will require e-kerosene to supply 50-70% of total aviation-fuel demand [8]. Yet concerns regarding the low energy efficiency of e-kerosene remain. Renewable electricity is a valuable resource: is converting it into e-fuels really the best way to use it? Fig. 4 illustrates several alternative uses of 1 MWh of green electricity - compared with e-kerosene production - based on the analysis of the UK Committee on Climate Change [12]. All the other options deliver higher CO₂ savings. The reason is the very low energy efficiency of e-kerosene production, with 70-80% of the input energy lost along the conversion chain. The same applies to other e-fuels such as e-gasoline and e-diesel. This raises a fundamental question: can we afford to waste such a large share of scarce renewable energy? Decarbonizing transport - and aviation in particular

- requires a broader and more integrated strategy. According to the IEA [1], aviation-energy demand in 2050 will reach 16 EJ under the NZE scenario (equivalent to roughly 370 Mt of jet fuel, assuming a jet-fuel LHV of 43 MJ/kg). To comply with ReFuelEU Aviation - which is less demanding than the U.S. Aviation Climate Action Plan - 70% of jet fuel would need to be SAF, corresponding to 11.2 EJ (about 260 Mt of SAF). In the same scenario, total liquid-biofuel production in 2050 amounts to 9 EJ, largely allocated to heavy-duty trucking, long-haul aviation, and international shipping. Among the various SAF pathways, e-kerosene offers the significant

advantage of not being constrained by feedstock availability and of relying on technologies that are already established and technically mature. At the same time, however, it suffers from a major drawback: its production is heavily dependent on large amounts of renewable electricity, most of which is lost due to the low efficiency of the different conversion steps.

Among bio-based SAFs, HEFAs are already commercially available and used in blends with fossil jet fuel. Their production is well established, but they face a fundamental constraint: the limited availability of sustainable lipid feedstocks, which will likely prevent very high production volumes. Other bio-jet-fuel technologies are not subject to the same feedstock limitations. In fact, the availability of biomass wastes and residues offers significant potential; an IEA report [13] estimates that total biomass resources - including MSW, agricultural residues, and forestry residues - could reach 130-240 EJ of energy equivalent by 2060. However, these pathways are not yet sufficiently mature to enable rapid deployment, and they remain the focus of extensive R&D efforts.

Another key aspect that could strongly influence SAF deployment - beyond regulatory mandates - is cost. By 2050, SAF prices are expected to remain 3-4 times higher than those of fossil jet fuel. This would translate into significantly higher oper-



ating costs for airlines, which are already projected to face economic pressures under current market conditions, potentially slowing the sector's expected growth. One possible approach, already adopted for example in the United States, is to introduce incentives or to penalize fossil fuels through taxation (e.g., a carbon tax), but such measures depend on the financial capacity and political will of individual governments.

Therefore, in the short to medium term, biofuels are expected to supply a large share of the SAF requirement, also rebalancing the fractions currently allocated to other transport sectors where electric traction or hydrogen are easier to implement. e-fuels could become a viable alternative in the longer term, provided that electrolyzer efficiency improves significantly. In particular, emerging approaches such as CO₂ electrolysis using solid oxide electrolysis cells (SOECs) can produce syngas directly from CO₂ and H₂O, thereby eliminating the need for the RWGS step in the FT route to e-fuels [14] and improving the overall energy efficiency of the chain. Hydrogen and hydrogen-based fuels, including e-fuels, are expected to play an increasingly important role in the long term, especially as low-carbon electricity becomes available in large quantities and at low cost - for example, through future technologies such as nuclear fusion.

REFERENCES

- [1] International Energy Agency, World Energy Outlook 2025, November 2025.
- [2] European Commission, ReFuelEU Aviation, https://transport.ec.europa.eu/transport-modes/air/environment/refueleu-aviation_en (visited February 13, 2026).
- [3] United States Department of Transportation (2024). United States Aviation Climate Action Plan - 2024. Dec. 2024, DOI: [10.21949/kdj0-ea61](https://doi.org/10.21949/kdj0-ea61).
- [4] U.S. Department of Energy, U.S. Department of Transportation, and U.S. Department of Agriculture, SAF Grand Challenge Roadmap: Flight Plan for Sustainable Aviation Fuel, Sept. 2022.
- [5] <https://www.nationalgeographic.com/magazine/article/how-green-can-we-make-air-travel-and-how-soon-feature> (visited February 13, 2026).
- [6] CENA Hessen: CENA SAF-Outlook 2025-2030 - Volumes, Technologies and Markets for Sustainable Aviation Fuels; cut-off date for the analysis: December 31, 2024.
- [7] T&E. The e-SAF market: Europe's head start and the road ahead. June 2025.
- [8] <https://www.greenfueljournal.com/post/what-is-e-kerosene-a-complete-guide-to-sustainable-aviation-fuel-and-why-it-matters> (visited February 23, 2026).
- [9] N. Detsios, S. Theodorak *et al.*, *Energies*, 2023, **16**, 1904.
- [10] C. Erbskorn, Life cycle assessment of sustainable aviation fuels [Research internship], Technical University of Munich, 2025, https://mediatum.ub.tum.de/doc/1835252/4nhr5j5vu8kxe9z26xn2y9j1z.LS-TB-25_05.pdf
- [11] A Realistic Path to Net-Zero Emissions for Commercial Aviation, June 05, 2023, www.bain.com/insights/a-realistic-path-to-net-zero-emissions-for-commercial-aviation/# (visited February 23, 2026).
- [12] Climate Change Committee, The Sixth Carbon Budget - Methodology Report, December 2020.
- [13] Technology Roadmap - Delivering Sustainable Bioenergy, IEA, 2017.
- [14] H. Sumi, *RSC Sustainability*, 2024, **2**, 1568.

Il bio-jet fuel e l'e-kerosene decarbonizzeranno davvero il settore dei trasporti aerei?

La decarbonizzazione dei trasporti è uno degli obiettivi centrali per raggiungere le emissioni nette zero entro il 2050. In questa prospettiva, nel 2023 l'Unione Europea ha adottato il regolamento *ReFuelEU Aviation*, che promuove l'impiego di carburanti sostenibili per l'aviazione (Sustainable Aviation Fuels, SAF) fino a sostituire il 70% del kerosene fossile - comunemente noto come jet fuel - entro il 2050. L'articolo descrive le principali tecnologie di produzione dei SAF, soffermandosi, in particolare, sui processi per ottenere e-kerosene a partire da elettricità rinnovabile e CO₂, e confrontandone potenzialità e limiti.



MATERIALI AVANZATI PER SEMICONDUTTORI: NITRURO DI GALLIO

Il nitruro di gallio (GaN) è un materiale semiconduttore della famiglia dei ‘materiali a banda larga di conduzione’ (WBG, Wide Band Gap) con mobilità elettronica elevata e alta densità di corrente. Queste proprietà consentono lo sviluppo di dispositivi ad alta efficienza e ad alta potenza per applicazioni che spaziano dall’elettronica di consumo ai sistemi di alimentazione automobilistici e industriali. Questo articolo fornisce una panoramica delle caratteristiche del materiale GaN, delle strutture dei dispositivi e delle tendenze di mercato, con particolare attenzione ai vantaggi rispetto ai materiali tradizionali come il silicio (Si), il carburo di silicio (SiC) e l’arseniuro di gallio (GaAs).

Proprietà del nitruro di gallio (GaN)

Uno degli obiettivi industriali, economici e tecnologici principali è migliorare la vita dell’umanità in un mondo sempre più complesso. Questa complessità può essere gestita attraverso strumenti adeguati e accessibili. Il telefono cellulare ne è un buon esempio: oggi piccole batterie sono sufficienti per ricaricare computer e telefoni, dispositivi sempre più piccoli, sottili e leggeri. Ciò è stato possibile grazie ai nuovi dispositivi basati su materiali a banda larga di conduzione (WBG), che consentono la miniaturizzazione e il funzionamento ad alte frequenze, come nel caso del nitruro di gallio (GaN). Il nitruro di gallio presenta proprietà eccellenti per la scienza dei materiali: elevata mobilità elettronica e alta densità di corrente, che permettono di operare ad alte tensioni e di realizzare microchip ad alta efficienza e alta frequenza. Rispetto al silicio o all’arseniuro di gallio (GaAs), tradizionalmente utilizzati per i dispositivi a semiconduttore, il GaN è una molecola più piccola e mostra una maggiore efficienza [1]. Il nitruro di gallio è un materiale a larga banda di conduzione (WBG): in Fig. 1 è rappresentato il salto dell’elettrone dalla banda di valenza alla banda di conduzione. L’energia richiesta per il GaN è di 3,4 eV, rispetto a 1,12 eV per il silicio. Questa proprietà consente al GaN di raggiungere

un campo elettrico di $3,3 \text{ MV}\cdot\text{cm}^{-1}$, undici volte superiore a quello del silicio ($0,3 \text{ MV}\cdot\text{cm}^{-1}$). Ciò significa che uno strato di GaN per i chip elettronici può essere undici volte più sottile rispetto agli strati epitassiali di silicio, mantenendo la stessa tensione ma con resistività inferiore [2].

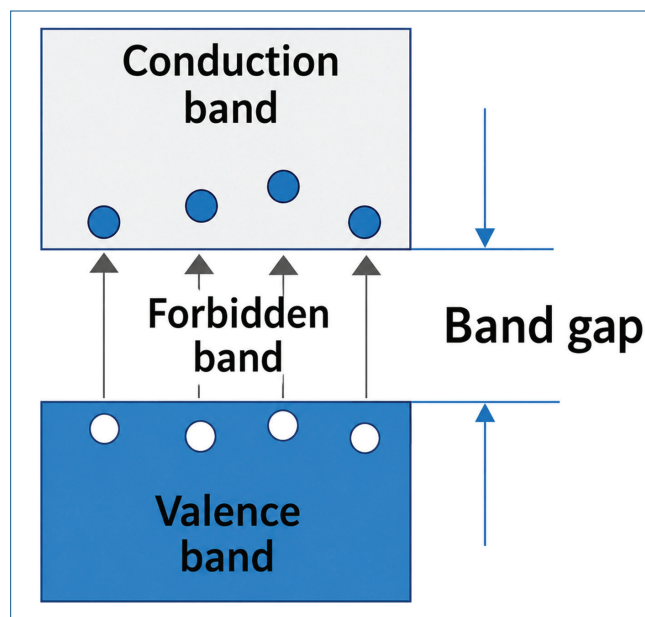


Fig. 1 - Modello del salto dell’elettrone dalla banda di valenza alla banda di conduzione. Nel caso del salto del silicio, il valore è 1,12 eV; nel caso del GaN è 3,4 eV

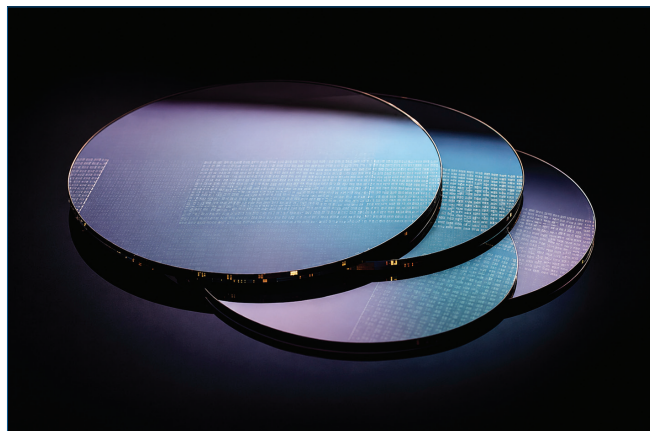


Fig. 2 - Wafers di silicio

Il nitruro di gallio mostra inoltre un'elevata mobilità elettronica, fino a $2000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Può operare a temperature più elevate rispetto al silicio tradizionale: la sua conducibilità termica è di $2,0 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, intermedia tra quella del silicio ($1,5 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) e quella del carburo di silicio (SiC), pari a $4,9 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ [2]. Secondo gli analisti di settore, la crescita dei dispositivi di potenza basati su substrati GaN è stimata intorno al 6% entro il 2029, mentre l'intero comparto dei materiali WBG dovrebbe crescere fino al 29% [3]. Le principali applicazioni includono, ad esempio, il controllo delle batterie per auto, PC, telefoni e centraline elettroniche. Il GaN depositato su silicio può inoltre competere nel mercato dei dispositivi per le auto elettriche a 48 V [3].

Substrati di silicio: wafers con orientazione <111>

Per la preparazione dei semiconduttori si utilizzano dischi di silicio (wafers) ad alta purezza (silicio chimico con purezza "11 nove"), impiegati come substrato di base per la maggior parte dei microchip, disponibili in diverse dimensioni e a costi competitivi (Fig. 2). Il GaN viene depositato su questi wafers, che presentano diametri variabili da 150 mm a 300 mm.

I cristalli di silicio sono selezionati in base al loro orientamento cristallografico. A causa della simmetria esagonale del cristallo di GaN, l'orientazione (111) rappresenta la condizione più favorevole per la crescita del GaN rispetto ai substrati con orientazione (100). Questa scelta è necessaria per limitare lo stress generato dal disallineamento reticolare tra nitruro di gallio e silicio.

La temperatura di fusione del silicio è di 1414°C , valore che coincide con quello richiesto per la purificazione del silicio monocristallino [4]. La principale contaminazione del materiale deriva dall'ossigeno che si forma nel reattore durante il raffreddamento del cristallo: il quarzo del contenitore rilascia ossigeno a contatto con il fuso di silicio, favorendo la precipitazione di ossidi e la formazione di complessi [4]. Se l'ossigeno inglobato si concentra nelle zone superficiali del wafer, può compromettere il funzionamento del microchip in preparazione, generando cortocircuiti. Per questo motivo è essenziale definire con precisione la quantità di ossigeno accettabile per ogni dispositivo.

La concentrazione di ossigeno nel substrato viene misurata tramite spettroscopia infrarossa (IR) ed espressa in $\text{atomi} \cdot \text{cm}^{-3}$; per praticità, considerando densità e peso atomico del silicio, il valore può essere convertito in ppma (parti per milione atomiche).

Le specifiche dei wafer di silicio con orientazione (111) fino a 300 mm di diametro sono riassunte in Tab. 1. Le richieste principali riguardano due configurazioni: una con bassa resistività e contenuti di ossigeno compresi tra 5 e 30 ppma, destinata ai dispositivi di potenza; l'altra con resistività molto elevata e livelli di ossigeno inferiori a 10 ppma, utilizzata per dispositivi di radiofrequenza, comunicazioni (5G, 6G) e optoelettronica.

Per quanto riguarda lo spessore, i wafer destinati alle applicazioni GaN devono essere più robusti rispetto a quelli per silicio, così da ridurre il rischio di stress e difetti. Alcuni produttori adottano spessori standardizzati: $625 \mu\text{m}$ per wafer da 150 mm, $725 \mu\text{m}$ per quelli da 200 mm e $775 \mu\text{m}$ per i 300 mm; in alcuni casi si arriva fino a $1500 \mu\text{m}$. I wafer possono deformarsi per stress termico, assumendo

Gruppi di clienti	Drogante	Cristallo	Spessore (micron)	Resistività	Ossigeno (ppma)
A	P (Boro)	<111>	775	1-12 mohm-cm	10-28
B	P (Boro)	<111>	775	1 K-6 K ohm-cm	5-10
C	P (Boro)	<111>	1000	1-5 mohm-cm	<28
D	N (Fosforo)	<111>	1000	1-10 mohm-cm	<25

Tab. 1 - Silicio utilizzato per diverse applicazioni GaN

curvature concave o convesse (imbarcamento), e presentare difetti ai bordi: livelli elevati di deformazione rappresentano un rischio per i dispositivi e sono ampiamente documentati [4, 5].

I droganti impiegati per attivare il comportamento semiconduttore del GaN sono principalmente di tipo P (boro), con una domanda minore di droganti di tipo N (fosforo o arsenico). La concentrazione di drogante determina la resistività del materiale, secondo la legge di Ohm $R = \rho \cdot l \cdot S^{-1}$.

Gli strati epitassiali di GaN possono essere cresciuti tramite deposizione MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition), tecnica applicabile a diversi materiali come silicio, SiC, GaN, diamante o zaffiro, ciascuno con differenti difficoltà nel raggiungere una cristallinità adeguata per dispositivi a transistor. I precursori utilizzati sono TMG (trimetilgallio) e NH_3 (ammoniaca). La preparazione del GaN è complessa: sul substrato di silicio vengono depositati AlN (nitruro di alluminio) e AlGaIn. La barriera di AlN è indispensabile perché gallio e silicio reagiscono tra loro con formazione di leghe e di nitruro di silicio (SiN), un policristallo non idoneo per applicazioni elettroniche. La crescita epitassiale del GaN è inol-

tre ostacolata da difetti e impurezze che possono compromettere le prestazioni elettriche e ottiche del dispositivo.

Lo strato di AlN è instabile e sono in corso studi per ottimizzarne la deposizione. Una possibile soluzione consiste nel depositare alluminio su silicio in un reattore con idrogeno (H_2) e ammoniaca (NH_3) a bassa temperatura [2]. Successivamente si realizza uno strato cuscinetto per ridurre il disallineamento reticolare, seguito dalla crescita epitassiale di uno strato più spesso di GaN.

La Fig. 3 mostra la struttura del dispositivo GaN una volta completato [6]. Il disallineamento reticolare del 17% tra silicio e GaN genera stress e numerose dislocazioni. Per questo motivo si utilizza un cuscinetto di AlN di circa 100 nm, seguito da uno strato di $Al_{0,3}-Ga_{0,7}N$ di 2-3 μm , che migliora la planarità e crea condizioni favorevoli alla crescita degli strati successivi. Uno stress compressivo compensa quello di trazione dovuto al disallineamento termico, riducendo la deformazione del wafer prima della crescita del GaN [6, 7].

Sulla struttura così formata si deposita AlGaIn, che ospita uno strato di gas elettronico bidimensionale

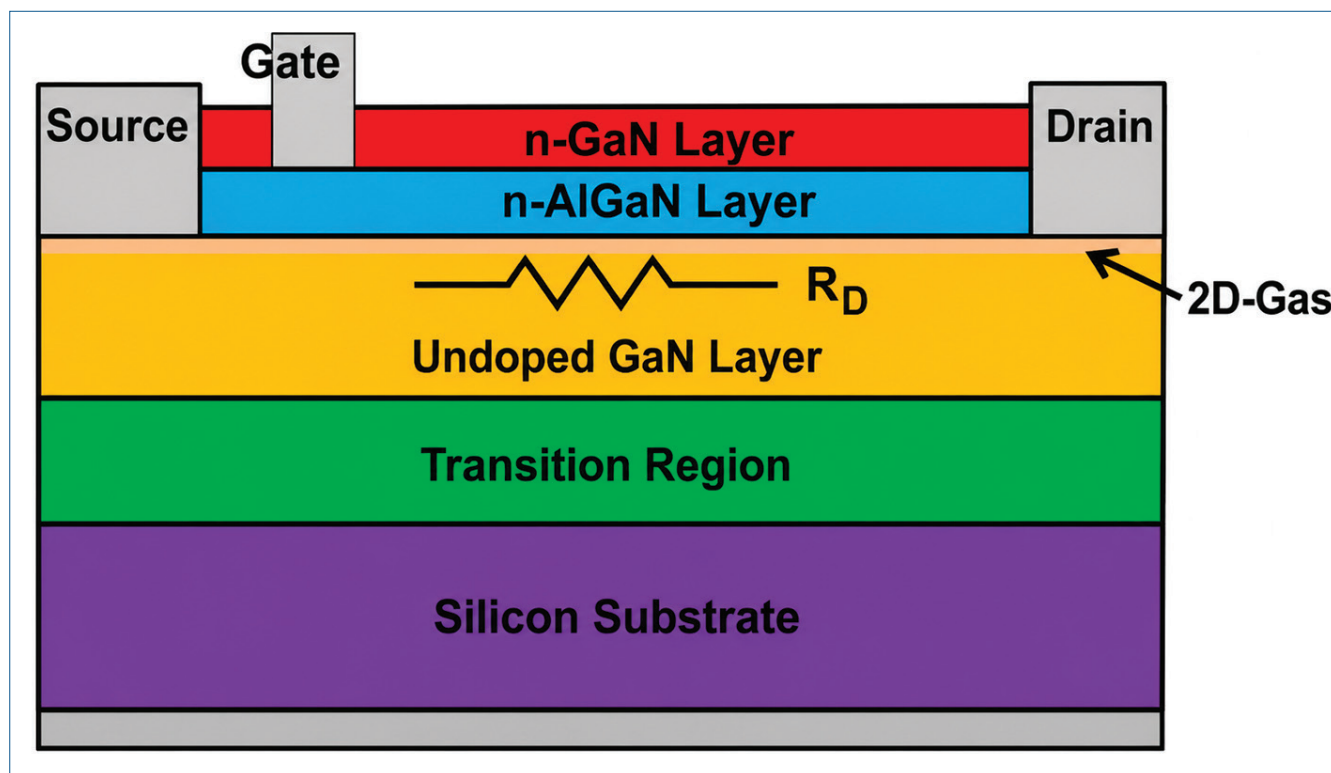


Fig. 3 - Struttura GaN con transistor ad alta mobilità [6]



(2-D gas), responsabile della conduzione a bassa resistenza tra i contatti. Sopra questo strato viene poi depositato GaN purissimo, formando un diodo che funziona come interruttore unidirezionale tra catodo e anodo.

Il GaN può operare fino a 650 V e sono in corso sviluppi per raggiungere tensioni più elevate, grazie alle sue prestazioni superiori in alta frequenza e alta tensione [8]. Difetti superficiali superiori a 10^8 cm^{-2} riducono però la capacità di sopportare alte tensioni, limitando i dispositivi a un massimo di 800 V [8, 9].

I principali difetti e impurezze includono:

- difetti puntuali (interstiziali, vacanze, sostituzionali), che introducono livelli energetici indesiderati;
- dislocazioni, originate dallo stress da disallineamento reticolare;
- linee di scorrimento e graffi superficiali, spesso localizzati ai bordi;
- impurezze come ossigeno e carbonio, dannose per il chip;
- contaminazione metallica e difetti superficiali, che possono ridurre drasticamente la resa produttiva.

Questi difetti compromettono l'affidabilità alle alte tensioni, motivo per cui dispositivi oltre 800 V non sono ancora disponibili. I dispositivi GaN presentano una resistenza di conduzione molto bassa e generano meno calore rispetto a quelli in silicio [9]. La mobilità elettronica, pari a circa $2000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, è superiore a quella del silicio ($1500 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) e, dopo il drogaggio, il GaN mostra tempi di commutazione più rapidi.

Queste caratteristiche rendono il GaN particolarmente adatto a dispositivi RF per comunicazioni (5G, 6G), data center, server, convertitori di potenza e treni ad alta velocità. L'alta frequenza consente inoltre di ridurre induttori e condensatori mantenendo elevata efficienza.

Conclusioni

Le prestazioni del nitruro di gallio rispetto al silicio tradizionale aprono prospettive significative per nuove applicazioni industriali. La possibilità di migliorare l'efficienza dei semiconduttori e ridurre i consumi energetici favorisce l'esplorazione di altri materiali a larga banda di conduzione, come il carburo di silicio (SiC), già diffuso nell'industria

automobilistica, il fosforo di indio (InP) per le comunicazioni 6G e il cristallo beta dell'ossido di gallio (Ga_2O_3), apprezzato per i costi competitivi. Nei prossimi anni i dispositivi WBG, e in particolare il GaN, avranno un ruolo sempre più centrale.

BIBLIOGRAFIA

- [1] **What is d-GaN, E-GaN and v-GaN power? - Power electronics tips**
- [2] M. Di Paolo Emilio, Handbook 'GaN and SiC technologies', Delfino Editore, 2023.
- [3] **Yole: presentation information, SiC and GaN Power Mos market in 2029 - CS conference (2025)**
- [4] F. Shimura, Semiconductor Silicon Crystal technology, Academic Press, 1989.
- [5] B. Vigna *et al.*, Silicon Sensors and actuators, Chapter EPI and Thin film deposition, Springer, 2022.
- [6] J. Baliga, *Semiconductor science technology*, 2013, **28**, 074011.
- [7] T. Oka *et al.*, *Applied Physics Express*, 2015, **8**, 54101.
- [8] D. Marcon: 'AC/DC and DC/DC Power Conversion systems are made smaller, more efficient, and cheaper thanks to Innoscience's discrete and integrated GaN 30 V-700 V price-competitive devices', WBG ARROW Conference, Verona, 2025.
- [9] IMEC GaN-on-Si Benchmarking Data, GaN Conference and Reports IEDM, 2022.

Advanced Semiconductor Materials: Gallium Nitride

Gallium nitride (GaN) is a wide bandgap semiconductor material with superior electron mobility, high current density, and high breakdown voltage. These properties enable the development of high-efficiency, high-output power devices for applications ranging from consumer electronics to automotive and industrial power systems. This paper provides an overview of GaN's material characteristics, device structures, and market trends, with a focus on its advantages over traditional materials such as Silicon (Si), Silicon carbide (SiC), and Gallium arsenide (GaAs).



RECUPERO DEL LITIO DA BATTERIE ESAUSTE: STATO DELL'ARTE E PROSPETTIVE DI INVESTIMENTO

La diffusione delle batterie al litio rende strategico il recupero di metalli critici come litio, cobalto e nichel. Il riciclo riduce dipendenza estera e impatti ambientali, creando opportunità industriali e finanziarie. Tra le tecnologie emergenti spicca il processo carbotermico a microonde sviluppato dall'Università di Brescia, più efficiente e sostenibile.



Nel presente articolo si concentra l'attenzione su un caso specifico e di grande rilevanza applicativa: il recupero del litio, materia prima critica, dalle batterie ad accumulo.

Soluzioni di circolarità per il recupero del litio

La crescente diffusione delle batterie agli ioni di litio rappresenta uno degli elementi chiave della transizione energetica globale. La domanda di accumulatori è destinata a crescere rapidamente, trainata soprattutto dal settore dei veicoli elettrici e dei sistemi di accumulo energetico, indispensabili per la gestione dei problemi derivanti dalla discontinuità della produzione di fonti rinnovabili. Tuttavia, tale crescita comporta una pressione significativa sulle risorse naturali, in particolare sui metalli critici come litio, cobalto e nichel, la cui disponibilità è limitata e geograficamente concentrata. In epoca di tensioni geopolitiche e restrizioni al commercio internazionale, la difficoltà di reperimento di queste risorse rischia di mettere in crisi intere filiere e catene del valore. La risposta, soprattutto per l'Europa, passa necessariamente dal recupero e da soluzioni di circolarità.

Il recupero dei materiali da batterie a fine vita assume quindi un ruolo strategico sia dal punto di vista economico sia ambientale. Le batterie agli ioni di litio contengono numerosi materiali di valore e il loro riciclo consente di ridurre la dipendenza dalle



MITO Technology Srl (<https://mitotech.eu/>) è una società di advisory specializzata nel venture capital deep tech. Negli ultimi 15 anni ha costruito un ruolo attivo nell'ecosistema europeo dell'innovazione, collaborando con università, centri di ricerca, startup e spin-off accademici. Nel 2018 ha avviato la gestione di MITO Tech Transfer, primo fondo di venture capital italiano interamente focalizzato su tecnologie di sostenibilità. Nel 2024 ha lanciato MITO Tech Ventures, uno dei primi fondi europei early-stage nel climate tech classificato Article 9 ai sensi del regolamento SFDR. Entrambi i fondi operano come RAIF ai sensi della normativa del Granducato di Lussemburgo.



materie prime vergini e mitigare gli impatti ambientali associati all'estrazione mineraria. Oltre che un passaggio fondamentale per il recupero della sovranità energetica, questo ambito fornisce anche un inatteso serbatoio di opportunità per gli investitori di venture capital. Nel 2023 il mercato globale di riciclo delle batterie ha raggiunto gli 11,34 miliardi di dollari ed è proiettato verso i 17,8 miliardi di dollari nel 2032, con un tasso annuo composto di crescita del 7,80%. Tuttavia, la complessità dei processi di recupero presuppone grande attenzione ai profili industriali e di costo e, dunque, un confronto tra soluzioni e percorsi di ottimizzazione al fine di comprendere quali saranno le soluzioni finali strumentali alla transizione.

Tecnologie di riciclo delle batterie

Le principali tecnologie di riciclo delle batterie includono la pirometallurgia, l'idrometallurgia e il riciclo diretto. La pirometallurgia utilizza alte temperature per fondere i materiali, mentre l'idrometallurgia impiega soluzioni chimiche per estrarre selettivamente i metalli. Il riciclo diretto mira invece a recuperare i materiali attivi senza modificarne la struttura. Nessuna delle tre soluzioni può dirsi oggi del tutto soddisfacente e vi sono tentativi di miglioramento in varie direzioni; vale la pena però soffermarsi sui processi carbotermici perché, per quanto si dirà, essi rappresentano la soluzione a più alto potenziale.

Il processo carbotermico: lo stato dell'arte

Il recupero carbotermico rappresenta una variante della pirometallurgia in cui il carbonio agisce come agente riducente. A temperature elevate, il carbonio reagisce con gli ossidi metallici favorendo la riduzione dei metalli e la loro separazione.

Nel caso del litio, il processo è più complesso rispetto ad altri metalli, poiché tende a formare composti stabili piuttosto che ridursi direttamente. Il processo carbotermico è quindi spesso integrato con trattamenti idrometallurgici per ottenere prodotti finali come il carbonato di litio, il che naturalmente può ridurre la convenienza e aumentare l'impatto ambientale, vista la necessità di aggiungere, sia pure in misura più contenuta, soluzioni chimiche.

Attualmente, i processi di recupero di litio e altri metalli mediante soluzioni carbotermiche presu-

pongono diversi passaggi. A meno di non disporre già di black mass, ogni processo di recupero passa da pretrattamento e frantumazione delle batterie: le batterie a fine vita hanno diverse dimensioni e condizioni e la selezione del materiale da sottoporre al trattamento termico passa necessariamente per una fase di preparazione, che richiede infrastrutture e soluzioni di contenimento dei costi. In realtà, questa fase (e, prima ancora, quella di raccolta e concentrazione dell'e-waste) appare critica per tutte le soluzioni di recupero. Prima della fase di esposizione al calore, il materiale viene miscelato con il carbonio. Il trattamento termico, che deve produrre le reazioni di separazione, presuppone alte temperature (superiore ai 1.100 °C); a valle di questo, segue la fase di separazione delle fasi metalliche e, per quanto riguarda il litio, il recupero tramite lisciviazione.

Tra i vantaggi del processo carbotermico vi sono l'elevata efficienza nella separazione dei metalli pesanti e la capacità di trattare materiali complessi. Tuttavia, si tratta di una soluzione che presenta anche criticità, come l'elevato consumo energetico e la difficoltà nel recupero diretto del litio.

Il quadro regolatorio e le sue sfide

La disciplina dell'Unione Europea, che oggi ruota sul Regolamento Batterie 2023/1542 e sul Critical Raw Materials Act 2024/1252, potrebbe rappresentare un formidabile fattore di traino nelle tecnologie per il recupero di litio, cobalto e altre materie critiche, sebbene la scelta di imporre degli obiettivi sui vari segmenti di attività industriale presupponga che l'industria si attrezzi in tempo per assicurare il rispetto dei target.

Il Regolamento 2023/1542 copre l'intero ciclo di vita: progettazione, impronta carbonica, durabilità, etichettatura, due diligence, passaporto digitale, raccolta, riuso e riciclo. Nel sostituire la vecchia direttiva batterie e spingendo ancora di più per l'uniformazione sul territorio europeo, per le materie prime seconde introduce obblighi di contenuto riciclato:

- dal 18 agosto 2031 batterie industriali >2 kWh, EV e SLI dovranno contenere almeno 16% cobalto, 6% litio, 6% nichel e 85% piombo riciclati;
- dal 18 agosto 2036 si sale a 26% cobalto, 12% litio, 15% nichel, piombo invariato all'85%.

I target di recupero materiali sono a loro volta molto ambiziosi:

- entro fine 2027 recupero minimo 90% cobalto, 50% litio, 90% nichel;
- entro fine 2031 95% cobalto, 80% litio, 95% nichel.

Per l'efficienza di riciclo:

- batterie al litio almeno 65% in peso entro 2025 e 70% entro 2030.

La raccolta è rafforzata:

- portatili 63% entro 2027 e 73% entro 2030;
- batterie per mezzi leggeri, per esempio e-bike/scooter, 51% entro 2028 e 61% entro 2031.

Dal 18 febbraio 2027 è previsto il battery passport per batterie EV, LMT e industriali >2 kWh, con dati su composizione, contenuto riciclato, impronta carbonica, stato di salute e informazioni utili a riparazione/riuso/riciclo.

Il Critical Raw Materials Act, in vigore dal 23 maggio 2024, completa il quadro e fissa per il 2030 benchmark UE pari al 10% per estrazione, 40% per trasformazione e 25% per riciclo del fabbisogno annuo UE per materie prime strategiche.

Nel 2025 la Commissione ha pubblicato regole attuative per calcolare/verificare efficienza di riciclo e recupero materiali.

L'UE è passata da una logica "rifiuto/gestione a fine vita" a una logica industriale di filiera circolare e sicurezza strategica. Litio e cobalto non sono più solo materiali da recuperare: diventano input regolati, tracciati e progressivamente obbligatori nelle nuove batterie. La criticità pratica resta però la capacità industriale: raccolta, trattamento, raffinazione e qualità delle materie seconde devono crescere rapidamente per rispettare i target 2027-2036.

Prospettive incoraggianti dalla ricerca pubblica italiana.

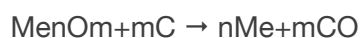
Il caso dell'Università di Brescia

Nell'ambito delle attività di scouting del primo fondo di MITO Technology (MITO Tech Transfer) è emersa un'opportunità di investimento nella tecnologia sviluppata dal gruppo di Chimica per le Tecnologie del Dipartimento di Ingegneria Meccanica e Industriale dell'Università di Brescia in collabora-

zione con il Consorzio Interuniversitario Nazionale per la Scienza e Tecnologia dei Materiali (INSTM).

La nuova tecnologia carbotermica proposta si basa sulle radiazioni a microonde (MW). Il metodo si fonda su un nuovo meccanismo di riscaldamento ibrido, progettato per sostituire i metodi pirometallurgici classici. Una delle caratteristiche delle microonde (MW) è la loro capacità di riscaldare i materiali sfruttando l'interazione delle molecole con il campo elettromagnetico. La soluzione è coperta da una serie di brevetti congiunti tra l'Università di Brescia e l'INSTM.

Come si è già detto, le riduzioni carbotermiche sono processi metallurgici per la riduzione degli ossidi metallici a metallo. Gli agenti riducenti più comuni sono il coke, il coke di petrolio e il carbone. Questa reazione avviene generalmente a temperature pari o superiori a 1000 °C. In generale, il coke riduce l'ossido metallico (MenOm) a metallo (Me) e monossido di carbonio (CO), tramite una reazione diretta in fase solida:



Questa reazione permette di recuperare i metalli. Tuttavia, rispetto ai metodi convenzionali, il riscaldamento a microonde presenta il vantaggio di un processo più rapido e uniforme, nonché di una maggiore sostenibilità.

Grazie a un finanziamento per la proof-of-concept del fondo MITO Tech Transfer, il gruppo - sotto la guida delle professoresse Elza Bontempi e Laura



Fig. 1 - Trattamento termico a microonde di black mass da batterie esauste (Università di Brescia/INSTM)



E. Depero - ha potuto realizzare un fondo dedicato e iniziare ad effettuare misurazioni ed esperimenti con diverse tipologie di black mass, soprattutto per comprendere meglio i rischi (legati soprattutto alle reazioni del litio sottoposto ad alte temperature) e le opportunità. Il metodo proposto e ottimizzato si è dimostrato efficace per il recupero di metalli critici con performance che vanno di gran lunga oltre gli obiettivi imposti dalla normativa (Fig. 1).

Il sistema offre chiari vantaggi rispetto alle tecniche tradizionali, tra l'altro riducendo significativamente l'uso di reagenti pericolosi e minimizzando il consumo energetico. I risultati sperimentali hanno mostrato elevate rese di recupero per litio, cobalto, nichel e manganese, anche in condizioni moderate di potenza e tempo. Le simulazioni numeriche hanno supportato l'ottimizzazione della geometria del forno e della distribuzione del campo elettromagnetico. Il metodo ha inoltre permesso la scoperta di un nuovo composto a base di nichel con potenziali applicazioni catalitiche, identificato con l'ausilio dell'intelligenza artificiale. La scalabilità è stata dimostrata trattando fino a 200 g di materiale di base. L'approccio rappresenta una soluzione

promettente e sostenibile per il riciclo di materiali strategici e contribuisce al progresso delle pratiche di economia circolare.

Anche in ragione del successo ottenuto, si sta attualmente valutando l'opportunità di uno spin-off accademico, nel quale MITO Technology potrebbe investire attraverso il secondo fondo, MITO Tech Ventures, che si caratterizza, sulla base del Regolamento Europeo sulla disclosure finanziaria (SFDR), come art. 9, e quindi massimamente attento ai profili di misurazione degli impatti ambientali. La sfida per investimenti come quello concernente il recupero del litio riguarda la dimensione delle spese di capitale fisso richieste per la realizzazione di impianti pilota di dimensioni sufficienti ad alimentare un ciclo che consenta la misurazione dei profili di consumo, il recupero di quantità vendibili, la scalabilità. Si tratta di una sfida che gli investitori nel capitale di rischio non possono non raccogliere soprattutto in Italia perché la transizione passa anche per la capacità di assicurare fonti stabili di approvvigionamento delle materie critiche e ciò rappresenta un'opportunità sia dal punto di vista industriale che finanziario.

**NUOVA
ENERGIA PER LA
TUA AZIENDA**



CONCESSIONARIA DI PUBBLICITÀ PER QUESTA RIVISTA
www.agicom.it





DISPOSITIVI WIRELESS PER RISOLUZIONE CHIRALE

L'articolo descrive lo sviluppo di pompe polimeriche miniaturizzate ed elettroattive per la risoluzione wireless di analiti chirali. Combinando l'elettrochimica bipolare con oligomeri inerentemente chirali, sono stati sintetizzati dispositivi tubolari cavi in polipirrolo capaci di caricare e rilasciare selettivamente enantiomeri di farmaci e probe molecolari. Il sistema mima le prestazioni di una colonna HPLC in un formato miniaturizzato, aprendo nuove strade per la separazione chirale in situ.

La sfida della separazione chirale nell'industria moderna

La chiralità non è solo una curiosità geometrica, ma una proprietà fondamentale che governa le interazioni biologiche [1-4]. In un mondo dove la stragrande maggioranza delle molecole biologicamente attive, dai farmaci alle essenze, esiste in due forme speculari chiamate enantiomeri, la capacità di separarle con efficienza è diventata un pilastro dell'industria chimica moderna. Un enantiomero può essere un farmaco salvavita, mentre l'altro può risultare del tutto inattivo o, in scenari drammatici, persino tossico [4].

Oggi, l'industria farmaceutica investe enormi risorse nello sviluppo di processi di sintesi asimmetrica e tecniche di separazione avanzate [5, 6]. Tuttavia, i metodi standard come la cromatografia liquida ad alta prestazione (HPLC) su fase stazionaria chirale presentano limiti intrinseci: richiedono apparecchiature costose, alte pressioni, consumi elevati di solventi e tempi di analisi spesso non compatibili con i requisiti di rapidità del monitoraggio *in situ* [7-10]. La sfida del futuro è la miniaturizzazione, ossia portare la precisione della separazione chirale all'interno di dispositivi "lab-on-a-chip" che possano operare autonomamente. In questo contesto si inserisce

questo lavoro, che propone l'uso di polimeri elettroattivi [11] e dell'elettrochimica bipolare (BE) [12-15] per creare pompe miniaturizzate wireless capaci di auto-selezionare le molecole in base alla loro configurazione enantiomerica [16, 17].

Design e sintesi dei dispositivi tubolari

La progettazione di questi dispositivi tubolari ha richiesto un approccio multi-step (Fig. 1), fondendo la scienza dei materiali con l'elettrochimica avanzata. Il cuore del sistema è un tubo polimerico a doppio strato, sintetizzato con precisione micro-metrica.

Il segreto dell'enantiodiscriminazione risiede nello strato interno del tubo. È stato infatti utilizzato un oligomero inerentemente chirale (BT₂T₄) [16-18]. A differenza dei selettori chirali tradizionali, in questi materiali la chiralità non è generata da centri stereo-



Fig. 1 - Step per la fabbricazione dei dispositivi tubolari miniaturizzati attraverso una procedura sequenziale basata sull'elettrodeposizione di polimeri conduttori su un template metallico

A Sara Grecchi è stato conferito il Premio Levi 2024, assegnato dal Gruppo Giovani della SCI.



genici localizzati, ma dalla torsione controllata dello scheletro π -coniugato [11]. La deposizione di questo *layer* avviene tramite elettropolimerizzazione potenziodinamica (Fig. 1, step 1 e 2) su un template di oro sacrificiale (usato come elettrodo di lavoro), garantendo una superficie interna omogenea. Successivamente, sopra lo strato chirale è stato depositato elettrochimicamente il polipirrolo (Ppy), che non è solo un supporto strutturale, ma funge da vero e proprio “muscolo” molecolare (Fig. 1, step 3).

A questo punto, il tubo bi-funzionalizzato può essere semplicemente rimosso meccanicamente dal template d'oro (Fig. 1, step 4). Grazie alla capacità del Ppy di scambiare ioni con la soluzione circostante durante i processi redox, il Ppy può espandersi o contrarsi. Questo fenomeno di variazione volumetrica è la chiave per generare il movimento meccanico necessario al pompaggio del fluido. Il risultato finale è un tubo cavo con un diametro interno di circa 300 micrometri che agisce da pompa elettromeccanica autonoma.

L'elettrochimica bipolare per un pompaggio wireless

Uno degli aspetti più innovativi di questa ricerca risiede nell'impiego dell'elettrochimica bipolare (BE), una tecnica che permette di azionare il dispositivo senza alcun collegamento elettrico fisico diretto. In questo setup, il tubo polimerico è immerso in una soluzione elettrolitica (LiClO_4 0,2 M) tra due elettrodi, detti feeder, tipicamente in grafite.

Il meccanismo si basa sulla polarizzazione asimmetrica dello strato polimerico esterno (in Ppy) indotta da un campo elettrico (ϵ). Quando il valore di ϵ è tale da generare una differenza di potenziale che supera la soglia termodinamica (ΔV_{min}), le due estremità del tubo iniziano a comportarsi simultaneamente come poli elettrochimici opposti. In particolare, all'estremità rivolta verso il catodo dei

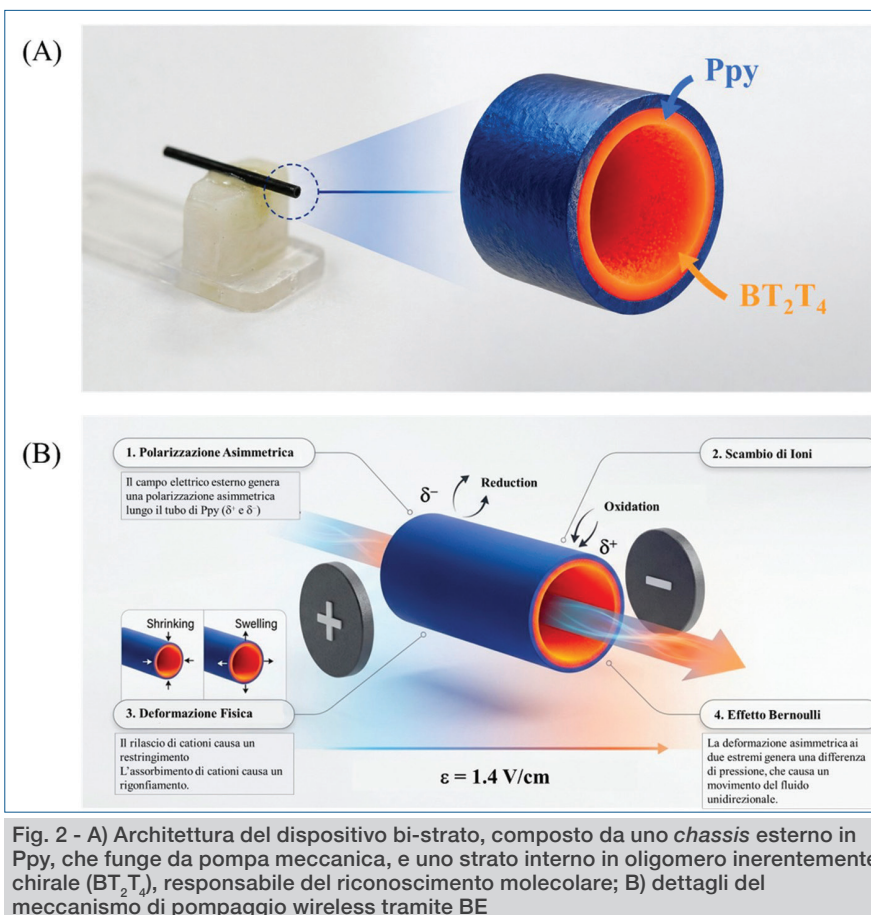
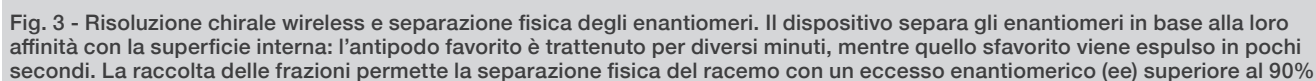


Fig. 2 - A) Architettura del dispositivo bi-strato, composto da uno *chassis* esterno in Ppy, che funge da pompa meccanica, e uno strato interno in oligomero inerentemente chirale (BT_2T_4), responsabile del riconoscimento molecolare; B) dettagli del meccanismo di pompaggio wireless tramite BE

feeder, il Ppy si polarizza positivamente (δ^+). Per mantenere l'elettroneutralità, il polimero espelle cationi, causando un restringimento (*shrinking*) del materiale e un conseguente aumento del diametro interno del tubo [16, 17]. Al contrario all'estremità opposta, rivolta verso l'anodo dei feeder, avviene la riduzione del Ppy (δ^-). In questa zona, il polimero assorbe cationi dalla soluzione elettrolitica, provocando un rigonfiamento (*swelling*) locale che riduce il diametro interno del tubo (Fig. 2).

Questa deformazione fisica asimmetrica rompe la simmetria del sistema idrodinamico e la variazione differenziale dei diametri alle estremità genera una differenza di pressione locale. In accordo con il principio di Bernoulli, tale gradiente innesca un movimento meccanico del fluido, producendo un flusso unidirezionale netto. Il risultato è una pompa miniaturizzata che trasforma l'energia elettrica wireless in energia meccanica, permettendo il trasporto di analiti senza la necessità di contatti fisici rigidi.



Il fenomeno più significativo osservato con questi dispositivi è la capacità di operare una vera e propria risoluzione chirale wireless. Il meccanismo non si limita a una distinzione superficiale, ma sfrutta

Durante gli esperimenti con analiti come il carbone o la doxorubicina, è stato osservato che l'enantio-



mero sfavorito, a causa di un mismatch con la superficie chirale interna, interagisce debolmente con le pareti del tubo. Di conseguenza, viene trascinato quasi istantaneamente dal flusso elettrodinamico e viene espulso dopo pochi secondi dall'attivazione del campo (Fig. 3).

Al contrario, l'enantiomero favorito instaura interazioni diastereoisomeriche forti con l'oligomero inerentemente chirale. Questo legame transitorio agisce come un freno molecolare, facendo sì che l'enantiomero rimanga intrappolato all'interno del dispositivo più a lungo, con tempi di permanenza che superano i 20-25 minuti (Fig. 3).

Questa asimmetria temporale è la chiave per la separazione fisica. Iniettando una miscela racemica (50:50) all'interno del tubo, il dispositivo agisce come una colonna cromatografica chirale. È stato quindi possibile raccogliere diverse frazioni di effluente in uscita nel tempo. L'analisi di queste frazioni tramite HPLC chirale ha fornito la prova definitiva del successo del processo. Infatti, le prime frazioni raccolte (nei primi secondi di pompaggio) risultano fortemente arricchite dell'enantiomero sfavorito. Le frazioni tardive mostrano invece una prevalenza netta dell'enantiomero favorito [16].

In entrambi i casi, i dati sperimentali mostrano un'efficienza straordinaria per un sistema così miniaturizzato, con un eccesso enantiomerico (ee) superiore al 90% (fino al 98%). Questo risultato trasforma il tubo polimerico da semplice attuatore a un vero e proprio micro-separatore wireless ad alte prestazioni, capace di fornire enantiomeri otticamente puri partendo da un racemo [16].

Questa tecnologia offre vantaggi significativi per l'industria. In termini di sostenibilità, i dispositivi operano con minimi volumi di reagenti e sono rigenerabili tramite semplice lavaggio. In termini di portabilità, permettono di effettuare separazioni senza pompe HPLC esterne, aprendo la strada a kit di analisi rapida per il controllo qualità.

Il Premio Levi 2024 ha riconosciuto un lavoro che unisce la creatività dell'elettrochimica con le necessità concrete della farmacologia moderna. La fusione tra polimeri conduttori e chiralità ha prodotto un device avanzato e innovativo, capace di manipolare le molecole con estrema precisione. Il cammino verso la miniaturizzazione totale della chimica analitica è appena iniziato.

BIBLIOGRAFIA

- [1] N.M. Maier, P. Franco, W. Lindner, *Separation. J. Chromatogr. A*, 2001, **906**, 3.
- [2] Y. Okamoto, T. Ikai, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, **37**, 2593.
- [3] L.A. Nguyen, H. He, C. Pham-Huy, *Int. J. Biomed. Sci.*, 2006, **2**, 85.
- [4] G.K.E. Scriba, *J. Chromatogr. A*, 2016, **1467**, 56.
- [5] M. Gumustas, S.A. Ozkan, B. Chankvetadze, *Curr. Med. Chem.*, 2018, **25**, 4152.
- [6] F. Malacarne, S. Grecchi *et al.*, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2024, **416**, 3677.
- [7] O.H. Ismail, M. Antonelli *et al.*, *J. Chromatogr. A*, 2017, **1520**, 91.
- [8] M. Catani, S. Felletti *et al.*, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2018, **410**, 2457.
- [9] S. Felletti, C. De Luca *et al.*, *J. Chromatogr. A*, 2020, **1630**, 461532.
- [10] D.C. Patel, Z.S. Breitbach *et al.*, *Anal. Chem.*, 2015, **87**, 9137.
- [11] S. Arnaboldi, S. Grecchi *et al.*, *Curr. Opin. Electrochem.*, 2018, **7**, 188.
- [12] S.E. Fosdick, K.N. Knust *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2013, **52**, 10438.
- [13] N. Karimian, P. Hashemi *et al.*, *Curr. Opin. Electrochem.*, 2019, **17**, 30.
- [14] R.M. Crooks, *ChemElectroChem*, 2016, **3**, 357.
- [15] N. Shida, Y. Zhou, S. Inagi, *Acc. Chem. Res.*, 2019, **52**, 2598.
- [16] S. Grecchi, G. Salinas *et al.*, *Chem*, 2024, **10**, 660.
- [17] S. Grecchi, F. Malacarne *et al.*, *Anal. Chem.*, 2024, **96**, 4901.
- [18] F. Sannicolò, P.R. Mussini *et al.*, *Chemistry*, 2014, **20**, 15298.

Wireless Devices for Chiral Resolution

The article describes the development of miniaturized and electroactive polymer pumps for the wireless resolution of chiral analytes. By integrating bipolar electrochemistry with inherently chiral oligomers, polypyrrole tubular devices were created, capable of selectively loading and releasing enantiomers of drugs and molecular probes. The system mimics HPLC column performance in a miniaturized format, paving the way for *in situ* chiral separation.



MICROPLASTICHE, RENI & URINE

Lo studio riporta la prima evidenza della presenza di microplastiche e loro additivi nel tessuto renale umano, e ne conferma la presenza nelle urine. L'analisi, eseguita mediante spettroscopia μ Raman, ha permesso di identificare 26 particelle riconducibili a polimeri e pigmenti comuni. I risultati suggeriscono un possibile accumulo renale e una parziale eliminazione urinaria di tali inquinanti.

Microplastiche

Il termine microplastiche (MP) indica frammenti plastici con dimensioni tra 1 μ m e 5 mm [1]. Tali particelle, se prodotte intenzionalmente, sono dette microplastiche primarie. Un esempio, recentemente al centro dell'attenzione mediatica e normativa, è rappresentato dalle microplastiche impiegate nei prodotti cosmetici. A causa delle loro ridotte dimensioni, queste particelle possono facilmente superare i sistemi di filtrazione delle acque reflue ed essere rilasciate nell'ambiente. Per tale ragione, il regolamento (UE) 2023/2055 ne ha progressivamente vietato l'impiego in numerose categorie di prodotti, promuovendo l'utilizzo di alternative biodegradabili. Le MP possono tuttavia originarsi anche dalla frammentazione di manufatti di dimensioni maggiori, in seguito all'azione di agenti meccanici, chimici, atmosferici o biologici: in questo caso si parla di MP secondarie.

Le MP disperse nell'ambiente sono state rilevate in ecosistemi acquatici, suoli e sedimenti, oltre che nel tratto gastrointestinale di numerose specie animali, confermando il loro ingresso nella catena alimentare umana. Si stima che un individuo possa essere esposto annualmente a un numero di particelle compreso tra 40.000 e 50.000 [2]. Questo scenario ha alimentato l'interesse della comunità scientifica verso i possibili effetti biologici delle MP, considerate a tutti gli effetti corpi estranei una volta penetrate nell'organismo.

Inoltre, le MP raramente sono costituite esclusivamente dal materiale polimerico. Esse contengono frequentemente additivi, quali pigmenti, coloranti,

riempitivi, plastificanti, ritardanti di fiamma e agenti schiumogeni. Numerosi studi hanno inoltre dimostrato la capacità delle MP di adsorbire e rilasciare contaminanti ambientali, o a fungere da substrato per la proliferazione di microrganismi patogeni, come *Escherichia coli* e *Vibrio cholerae*. Le microplastiche possono quindi agire non solo come contaminanti diretti, ma anche come vettori di sostanze e agenti biologici potenzialmente dannosi. Alla luce di queste considerazioni, negli ultimi anni è cresciuto significativamente l'interesse verso lo studio della distribuzione delle microplastiche nei diversi comparti dell'organismo umano. Le MP sono state identificate nella placenta, nel sangue, nei polmoni [3-5] e in numerosi altri tessuti e fluidi biologici. Parallelamente, stanno emergendo evidenze che suggeriscono una possibile correlazione tra l'accumulo di MP e alterazioni fisiopatologiche specifiche.

Microplastiche nell'apparato urinario

Nello studio **Massardo et al. [6]** è stata investigata per la prima volta la presenza di microplastiche in campioni di tessuto renale umano, unitamente alla loro ricerca nelle urine. L'interesse verso il rene deriva dal suo ruolo fisiologico di filtrazione ed escrezione, che potrebbe renderlo particolarmente suscettibile all'accumulo di contaminanti ambientali. Lo studio si inserisce inoltre nel crescente interesse della comunità medica nei confronti della malattia renale cronica (*chronic kidney disease*, CKD), patologia multifattoriale la cui incidenza è in costante aumento a livello globale. Sebbene i fat-



A Sara Massardo è stato conferito il Premio Levi 2024, assegnato dal Gruppo Giovani della SCI.

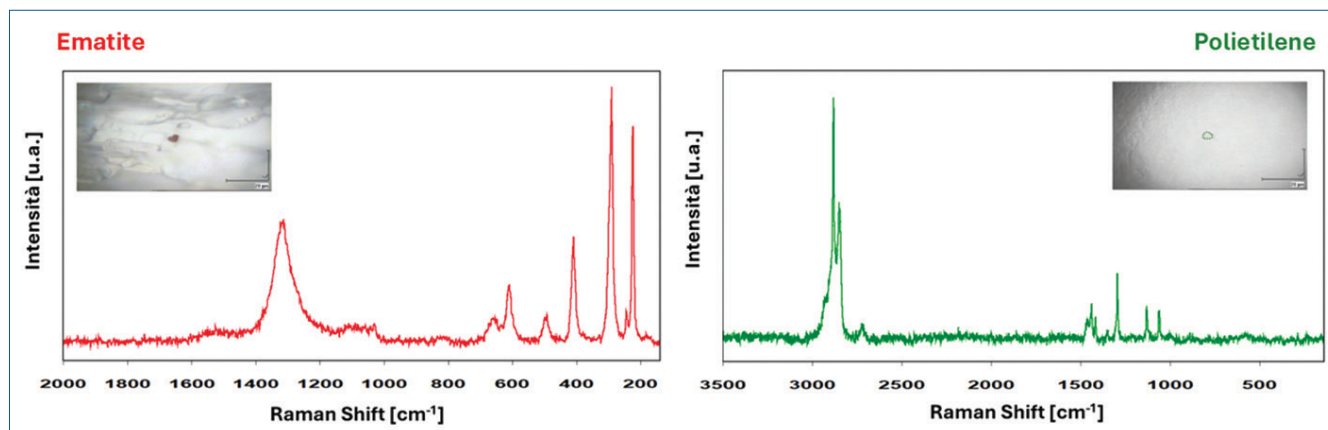


Fig. 1 - Spettri Raman di alcuni dei frammenti identificati nei campioni

tori ambientali siano sempre più considerati possibili determinanti della CKD, il loro contributo rimane ancora poco esplorato. In questo contesto, l'identificazione di MP in matrici renali potrebbe contribuire a chiarire il ruolo dell'esposizione ambientale nei meccanismi di danno e progressione della CKD.

Lo studio ha previsto la ricerca di MP mediante spettroscopia μ Raman, una spettroscopia vibrazionale ampiamente impiegata per l'identificazione di MP, grazie alla sua elevata sensibilità nei confronti dei materiali polimerici. I campioni di tessuto renale ($n = 10$) provenivano da porzioni sane ottenute da nefrectomie eseguite per piccoli tumori localizzati, mentre i campioni di urina ($n = 10$) sono stati raccolti da donatori sani. La raccolta dei campioni è stata effettuata in condizioni *plastic-free*, seguendo le linee guida nazionali e internazionali e previa approvazione del comitato etico locale dell'Azienda Ospedaliero-Universitaria "Ospedali Riuniti" di Foggia (decisione n. 152/CE/14). Prima dell'analisi spettroscopica, i campioni sono stati sottoposti a digestione con KOH al 10%, per semplificare la matrice, e successivamente filtrati mediante membrane in grado di trattenere particelle con dimensioni superiori a $1\ \mu\text{m}$. La superficie dei filtri è stata quindi analizzata al microscopio ottico integrato nello spettrometro Raman, al fine di individuare le particelle presenti e acquisirne gli spettri (Fig. 1). Per garantire l'affidabilità dei risultati ed escludere contaminazioni ambientali o procedurali, lo studio ha inoltre previsto la preparazione e l'analisi di 12 bianchi procedurali.

Gli spettri raccolti sono stati successivamente confrontati con quelli presenti in differenti banche dati mediante il software **SpeComp** [7], sviluppato nell'ambito dello studio stesso. SpeComp consente di confrontare gli spettri acquisiti su campioni incogniti con quelli contenuti in database personalizzabili. Il programma, completamente gratuito e *open-source*, integra diverse funzioni di pretrattamento spettrale e permette di effettuare il confronto mediante differenti algoritmi matematici, basati su specifici fattori di accordanza: ciò rende il processo di identificazione più flessibile, rapido e adattabile a diverse condizioni sperimentali.

Conclusioni

Complessivamente, sono state individuate 23 particelle nelle urine e 43 nei tessuti renali, per un totale di 66 frammenti da caratterizzare. Di questi, 26 sono stati identificati come microplastiche o additivi associabili ai materiali polimerici. L'analisi dei bianchi ha escluso contaminazioni esterne, confermando l'affidabilità del protocollo sperimentale adottato.

Le particelle rilevate nei reni presentavano dimensioni comprese tra 1 e $29\ \mu\text{m}$, mentre quelle osservate nelle urine variavano tra 3 e $13\ \mu\text{m}$. Questi intervalli dimensionali risultano coerenti con quanto già riportato in letteratura per le MP rinvenute in altri comparti dell'organismo umano. Anche la natura chimica delle particelle identificate mostra una notevole continuità con studi precedenti: polietilene e polistirene sono i polimeri più frequentemente riscontrati, entrambi materiali largamente impiegati nella produzione di imballaggi alimentari,

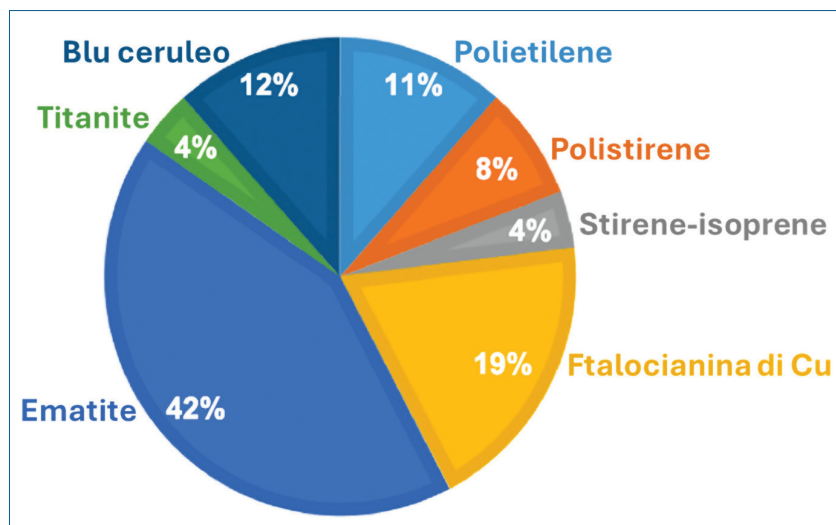


Fig. 2 - Diagramma rappresentante la composizione delle particelle identificate

stoviglie monouso, pellicole per la conservazione dei cibi e numerosi altri oggetti di uso quotidiano. Tra gli additivi, i pigmenti maggiormente identificati sono la ftalocianina di rame, di colore blu, e l'ematite, di colore rosso: composti ampiamente utilizzati nell'industria per la colorazione dei materiali plastici grazie alla loro stabilità, economicità e bassa tossicità. Sono stati inoltre rilevati il copolimero stirene-isoprene, il pigmento blu ceruleo e la titanite. La distribuzione percentuale dei polimeri e degli additivi identificati è riportata nel diagramma di Fig. 2.

Lo studio di Massardo e collaboratori rappresenta dunque la prima evidenza della presenza di frammenti micrometrici di origine antropica nei reni umani. I risultati confermano inoltre la presenza di tali particelle anche nelle urine, in accordo con quanto recentemente osservato da Pironti *et al.* [8]. Un aspetto interessante è che le diverse classi di polimeri e additivi risultano distribuite in maniera sostanzialmente uniforme tra tessuti renali e urine, suggerendo una possibile correlazione tra accumulo renale ed escrezione urinaria, almeno parziale, di questa tipologia di inquinanti.

È plausibile ipotizzare che, in seguito all'ingestione di alimenti e acqua contaminati, le microplastiche possano entrare nel circolo sanguigno e linfatico e successivamente accumularsi in diversi organi tra i quali, appunto, i reni. Tuttavia, i meccanismi che regolano il trasporto ematico, la filtrazione glomerulare e l'eventuale escrezione urinaria delle MP

rimangono ancora poco chiari. Questi risultati aprono nuove prospettive nello studio dell'esposizione umana ai contaminanti emergenti e del loro possibile coinvolgimento nei processi patologici. Se fino a pochi anni fa la presenza di MP nell'organismo umano appariva un'ipotesi remota, oggi emerge sempre più chiaramente come tali particelle siano in grado di raggiungere e accumularsi anche in organi fondamentali per l'omeostasi dell'organismo. Comprendere i meccanismi di assorbimento, trasporto, accumulo ed escrezione delle microplastiche, così come i loro possibili effetti in soggetti affetti da patologie

renali, rappresenterà una delle principali sfide della ricerca biomedica e ambientale nei prossimi anni.

BIBLIOGRAFIA

- [1] R.C. Thompson *et al.*, *Science*, 2004, **304**, 838.
- [2] K.D. Cox *et al.*, *Environ. Sci. Tech.*, 2019, **53**, 7068.
- [3] A. Ragusa *et al.*, *Environ. Int.*, 2021, **146**, 106274.
- [4] H.A. Leslie *et al.*, *Environ. Int.*, 2022, **163**, 107199.
- [5] L.C. Jenner *et al.*, *Sci. Total Environ.*, 2022, **831**, 154907.
- [6] S. Massardo *et al.*, *Environ. Int.*, 2024, **184**, 108444.
- [7] M. Santostefano, SpeComp (Version 2.0), <https://github.com/serafino1911/SpeComp>
- [8] C. Pironti *et al.*, *Toxics*, 2022, **11**, 40.

Microplastics, Kidneys & Urines

This study reports the first evidence of microplastics and associated additives in human renal tissue and confirms their presence in urine. Samples were analysed by μ Raman spectroscopy, identifying 26 particles attributed to common polymers and associated pigments. The results suggest possible renal accumulation and partial urinary elimination of such pollutants.

Vuoi essere sulla rivista che da più di 100 anni si occupa della **Chimica in Italia?**



C'è **SPAZIO** anche per la tua Azienda!

Per proposte pubblicitarie personalizzate contattare
domenicacipriani@agicom.it



Franco Calascibetta^a, Matteo Paolieri^b, Nicola Vecchini^c

^aGruppo Nazionale di Fondamenti e Storia della Chimica
franco.calascibetta@fondazione.uniroma1.it

^bChimico e consulente qualità settore Aerospazio e Difesa
matpaolieri@gmail.com

^cGruppo Nazionale di Fondamenti e Storia della Chimica
nicola.vecchini@versalis.eni.com

L'EDTA E LE SUE APPLICAZIONI: DALLA TINTURA DEI TESSUTI ALLA FUNZIONALIZZAZIONE DEI MOF

L'articolo ricostruisce la storia dell'EDTA: dalla prima sintesi di Ferdinand Münz del 1935 per la tintura tessile, alle applicazioni in medicina, alimenti e detergenti, fino all'uso recente nei MOF per catturare metalli pesanti e sviluppare materiali avanzati.



Introduzione

Da alcuni numeri, come appartenenti alla comunità di storici della chimica, abbiamo preferito contribuire alla rubrica “Pagine di storia” con articoli che fossero comunque legati al tema centrale a cui era dedicato ciascun fascicolo de “La Chimica e l’Industria”; citiamo, ad esempio, la storia dell’estratto di carne Liebig nel numero dedicato a “Chimica e Alimenti” o anche le origini del metodo di Marsh per la determinazione dell’arsenico nel fascicolo che trattava la chimica forense.

Il numero dedicato ai MOF rende però arduo mantenere questa linea.

Con l’acronimo MOF (Metal-Organic Frameworks) si indicano come noto materiali reticolari in cui nodi metallici (ioni o cluster) sono connessi da leganti organici, generando reti estese spesso dotate di cavità e canali. Una definizione standard è

quella proposta da IUPAC: un MOF è una rete di coordinazione con leganti organici che contiene “vuoti potenziali” [1]. Questa scelta terminologica nasce dall’esigenza di distinguere i MOF dall’insieme più ampio dei polimeri di coordinazione e dalle reti di coordinazione, e, al contempo, di riconoscere che molte strutture sono dinamiche e possono cambiare porosità con temperatura, pressione o presenza di molecole ospiti. Dal punto di vista storico i MOF moderni affondano le radici in tempi abbastanza recenti (nei primi anni Novanta) grazie al lavoro di ricerca e progettazione di uno dei premi Nobel per la chimica 2025: il chimico giordano statunitense Omar Yaghi. Prima che la sigla MOF diventasse d’uso comune, la chimica dei composti di coordinazione estesi aveva già fornito esempi di polimeri di coordinazione e reticoli di coordinazione. Nel secondo dopoguerra si ottengono reti cristalline a base metallica, ma spesso fragili e/o non porose una volta rimosse le molecole “ospiti”. Negli anni Ottanta e Novanta, lavori pionieristici misero in evidenza il potenziale delle reti 3D, pur sottolineandone i limiti di stabilità e l’inclinazione al collasso o all’interpenetrazione [2]. L’aspetto sfidante che riguarderà gli anni successivi sarà quello di ottenere materiali cristallini e porosi anche dopo la desolvatazione, cioè dopo la rimozione del solvente che ne riempie i canali durante la sintesi. Ci è venuta però in aiuto la lettura di alcuni articoli in cui vengono introdotti MOF modificati con EDTA, con conseguente aumento della loro ef-



Fig. 2 - Ferdinand Münz negli anni Sessanta. Colorizzata. Gentile concessione di SG/MP/DS

dopo ricordò un uomo rasato e tumefatto. Negli indirizzari di Francoforte, intanto, anche il nome diventava marchio: da Dr. Ferdinand Münz a Dr. Ferdinand *Israel* Münz, secondo l'obbligo imposto agli ebrei di assumere "Israel" o "Sara" come secondo nome. Prima ancora della stella cucita sugli abiti, c'era la stella burocratica impressa sui documenti. Nel febbraio 1945 arrivò Theresienstadt, dove fu deportato il 18 febbraio. Ne uscì il 9 aprile, poche settimane prima della liberazione del campo. Theresienstadt fu prigione, ghetto, luogo di transito, strumento di propaganda: un inganno costruito sopra la fame, la paura e la morte. Otto Bayer, collega e amico, avrebbe poi definito quel luogo "l'inferno". Per Münz fu anche un ritorno nella zona più buia della sua storia familiare: sua madre era morta lì due anni e mezzo prima, a 84 anni.

Dopo la guerra, Münz fece ciò che molti sopravvissuti fecero: tornò, per quanto possibile, al lavoro. Nel 1945 abitava a Francoforte; poi si trasferì vicino a Colonia e riprese l'attività nei laboratori di Leverkusen, accanto a Otto Bayer. Infine, nel 1956 andò in pensione (Fig. 2). Morì il 16 agosto 1969 a Glashütten e fu sepolto nel cimitero principale di Francoforte. La tomba oggi non esiste più [3-6]. Resta però la sua principale scoperta, la sostanza

che dal dopoguerra i chimici indicano abitualmente col nome EDTA, presente in prodotti e processi che usiamo senza pensarci. Ma dietro quella sigla c'è un uomo nato a Cracovia, formato a Vienna, ferito nella Grande Guerra, tradito dalla Germania in cui aveva creduto, derubato del proprio nome scientifico, sopravvissuto a Buchenwald e Theresienstadt. Il nazismo non voleva soltanto uccidere gli uomini: voleva cancellare il fatto che fossero esistiti, avessero amato, pensato, inventato. Münz invece è esistito. E qualcosa di lui, nella materia del mondo, continua a ricordarlo.

Una molecola versatile

Dopo la prima sintesi operata da Münz, altri studiarono procedimenti differenti per ottenere la sostanza (vedi Fig. 3). Essa cominciò abbastanza rapidamente a trovare applicazioni. Tra le prime fu il suo utilizzo nei casi di avvelenamento da piombo. Durante la Seconda Guerra Mondiale, le navi della marina statunitense erano verniciate con vernici a base di piombo. Alla fine della guerra, un numero significativo di marinai e operai dei cantieri navali responsabili della manutenzione di queste navi soffriva di grave avvelenamento da piombo. La Marina degli Stati Uniti iniziò a trattare i marinai avvelenati con EDTA* per via endovenosa per "eliminare il piombo". Il trattamento si rivelò estremamente efficace, portando all'adozione dell'EDTA come trat-

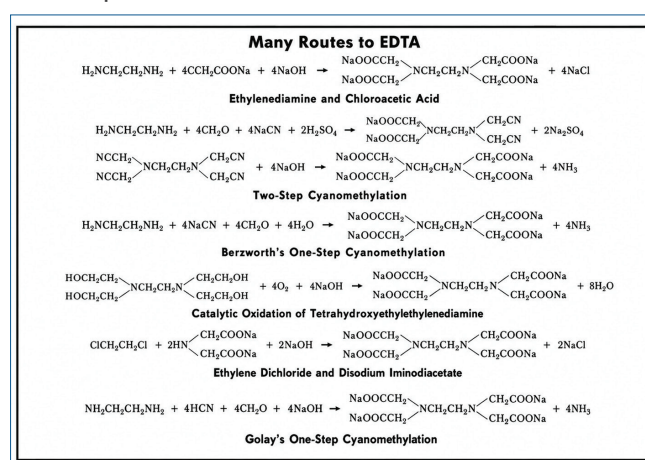


Fig. 3 - Diverse procedure di sintesi per l'EDTA (vedi [7])

*L'uso di chiamare l'acido etilendiamminotetraacetico con la sigla EDTA, non è dovuto a Münz. Esso si diffuse nella letteratura scientifica internazionale all'inizio degli anni Cinquanta del XX secolo. Tra coloro che lo introdussero viene in genere citato il chimico svizzero Gerold Schwarzenbach (1904-1978). A questi si deve l'uso dell'acido etilendiamminotetraacetico (EDTA) e dei coloranti metallocromici come indicatori e la sistematizzazione delle titolazioni complessometriche per il dosaggio quantitativo di cationi metallici in soluzione. Di questo aspetto, pure importante per la storia dell'EDTA, non parleremo in questo articolo, in cui preferiamo soffermarci sull'uso dell'EDTA in molti campi e prodotti della vita quotidiana.



tamento di prima scelta per l'avvelenamento acuto da piombo. Negli anni successivi si aggiunsero altre possibili applicazioni della sostanza, anche se inizialmente il suo uso prevalente fu nella lavorazione tessile, dove era utilizzato per complessare gli ioni metallici estranei presenti sul tessuto o nel bagno di tintura, impurità che altrimenti reagivano con il colorante rovinandone l'azione [7].

La situazione cambiò nei decenni successivi, rendendo l'EDTA e i suoi sali una classe di prodotti utilizzati con successo in molti diversi settori della vita quotidiana.

Come esempio di questo successo possiamo citare un articolo del 1985 [8]. L'autore, Roger J. Hart era un chimico industriale noto per la sua competenza nel campo degli agenti chelanti e del marketing chimico. Nell'articolo egli elencava tutti i settori in cui l'EDTA appariva svolgere un ruolo: dalla maionese e dai condimenti per insalate, fino ai legumi in scatola; dai detersivi e detergenti per ogni tipo di uso fino ai prodotti per lo sviluppo fotografico; dai fertilizzanti ai prodotti per la cura della persona quali shampoo, creme, lozioni. Nell'articolo egli descriveva i motivi dell'uso dell'EDTA nei vari campi. Ad esempio la sua presenza nei prodotti oftalmici si spiegava con la sua azione contro i batteri *Pseudomonas*. Questi sono protetti da una parete cellulare esterna composta da lipopolisaccaridi, uniti tra loro in una rete di tipo polimerico da ioni calcio e magnesio. L'EDTA, rimuovendo questi ioni alcalino-terrosi, è in grado di distruggere l'intera parete cellulare. Nei condimenti come la maionese, l'azione dell'EDTA, solitamente sotto forma di sale disodico del suo complesso di calcio (Na_2CaEDTA) è quella di prevenire la formazione di sapori e odori rancidi. La presenza di tracce di rame, ferro e manganese nell'acqua, nell'aceto, negli oli e in altri ingredienti provoca la formazione di perossidi, causa di irrancidimento e deterioramento. Questo effetto è molto più pronunciato quando l'olio è fortemente disperso in una fase acquosa, come in un'emulsione. Sostituendo il calcio, che è legato più debolmente, e convertendo questi ioni metallici in complessi anionici di EDTA, i condimenti per insalata vengono stabilizzati contro il deterioramento precoce.

Questo uso ad ampio spettro dell'EDTA, descritto da Hart e spunto per l'immagine che abbiamo co-

struito come copertina dell'articolo, si è in buona parte mantenuto fino ai giorni nostri; tuttavia il largo impiego della sostanza in tutto il mondo, con tante applicazioni domestiche e industriali, lo ha reso uno dei composti antropogenici con le più alte concentrazioni nelle acque interne, soprattutto nel nostro continente. A livello di laboratorio, l'EDTA risulta biodegradabile, ma in ambienti naturali gli studi rilevano una scarsa biodegradabilità. Questo rende l'EDTA una sostanza persistente nell'ambiente e il suo contributo alla biodisponibilità dei metalli pesanti e ai processi di loro rimobilizzazione nell'ambiente può rappresentare un fattore di preoccupazione. Questo spingerebbe verso la sua sostituzione con chelanti biodegradabili e meno impattanti come ad esempio il Tetrasodio Glutammato Diacetato (GLDA) [9].

Diversa è la situazione per ciò che concerne l'uso terapeutico dell'EDTA. Se resta incontestata la sua azione nel caso di avvelenamento da piombo o da altri metalli pesanti, molte giustificate riserve sono state avanzate dalla medicina ufficiale rispetto a pratiche, prive di basi scientifiche, portate avanti dalla cosiddetta medicina alternativa che per molti anni ha voluto proporre la terapia chelante per ogni tipo di malattia, dalle malattie cardiache all'autismo, dalla sclerosi multipla all'artrite reumatoide [10].

Combinazioni tra EDTA e MOF

Torniamo ora ai MOF e al loro legame con l'EDTA. Venendo ad anni più a noi vicini i MOF sono stati e sono oggetto di studio per numerose applicazioni che vanno dallo stoccaggio di gas (ad es. H_2 o cattura CO_2), purificazione di acqua e suolo, catalisi, membrane ed altro ancora. In alcuni di questi casi l'EDTA è presente con un ruolo fondamentale. Ad esempio, uno studio [11] riporta l'utilizzo dell'EDTA nella sintesi di MOF per ottenere una trappola per ioni di metalli pesanti ad ampio spettro. La ricerca mirava a superare, infatti, il limite di specificità di assorbimento verso ioni di metalli pesanti, di alcune tecnologie di rimozione degli stessi. Questo è stato ottenuto funzionalizzando il MOF 808 (un MOF basato sullo zirconio come metallo) con EDTA. Sono state poi condotte prove di cattura su 22 ioni di metalli pesanti mostrando un'efficienza di rimozione superiore al 99% sia per il mono

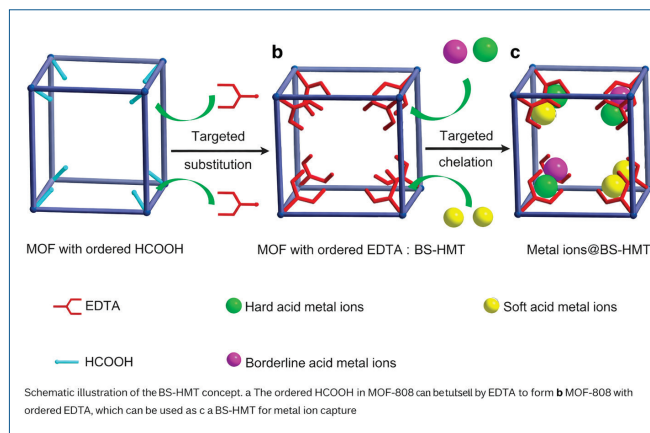


Fig. 4 - Illustrazione schematica del funzionamento della “trappola per ioni” (vedi [11])

componente che per i multi componente (Fig. 4). I MOF possono anche essere, attraverso varie tecniche, depositati su tessuti e/o membrane ampliandone il campo di utilizzo. Una di queste tecniche è presentata in un lavoro [12] in cui un MOF (UiO-66) viene fissato su tessuto di cotone. Le fibre del tessuto subiscono dapprima un trattamento con soluzione alcalina, liberando gruppi ossidrilici, ed in un secondo momento il fissaggio del MOF sulla fibra. Per effettuare questo passaggio, nel lavoro citato, si utilizza un MOF contenente gruppi funzionali $-NH_2$ e la di anidride dell'EDTA come agente di cross-link. In questo modo l'anidride reagisce da una parte col gruppo $-OH$ e dall'altra col gruppo $-NH_2$ “ancorando” il MOF alla fibra.

Nell'accezione più generale entrambe le storie (EDTA e MOF) raccontano come la scelta di atomi donatori (N, O) e la geometria possano governare stabilità, selettività e funzione di un complesso metallico. La logica che sottende a livello molecolare in soluzione il comportamento dell'EDTA, nei MOF assume estensione più complessa ed articolata sulla scala solida, generando reticoli cristallini porosi in cui i nodi metallici sono collegati da leganti multidentati sino all'utilizzo in alcuni casi dell'EDTA stesso come legante.

Concludendo, la storia dell'EDTA dimostra come una molecola nata per esigenze industriali e analitiche nel XX secolo possa evolvere fino a diventare un elemento nella chimica dei materiali avanzati; le proprietà che un tempo ne hanno determinato il successo come agente chelante sono oggi reinterpretate alla luce di nuove sfide, come la sostenibilità, la separazione e lo stoccaggio di molecole. Questo percorso sottolinea come l'innovazione

non nasca mai isolata e abbia radici anche nella storia, dove ogni scoperta rappresenta una tappa fondamentale verso applicazioni future e sempre più sofisticate.

BIBLIOGRAFIA

- [1] IUPAC Compendium of Chemical Terminology (Gold Book), voce ‘metal-organic framework’, versione online 5.0.0 (2025), DOI: [10.1351/goldbook.12824](https://doi.org/10.1351/goldbook.12824).
- [2] <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2025/yaghi/lecture/>
- [3] M. Paolieri, *ACS Bulletin for the History of Chemistry*, 2017, **42**(2), 1.
- [4] D. Schahinian, Auf der Spur des großen Unbekannten: Italienischer Student sucht nach Spuren eines Chemikers, der von den Nazis verfolgt wurde und in Glashütten starb, *Taunus Zeitung*, 2018, p. 20.
- [5] D. Schahinian, Der Chemie-Pionier, den die Welt vergaß: Die Entdeckung von Ferdinand Münz wird von jedem benutzt, doch über den Mann ist kaum etwas bekannt, *Frankfurter Neue Presse*, 2018, p. 17.
- [6] D. Schahinian, Nur Verdrängung half beim Weiterleben: Auch der Sohn des Chemie-Pioniers Dr. Ferdinand Münz wurde als “Halbjude” diskriminiert, *Taunus Zeitung*, 2019, p. 19.
- [7] E.V. Anderson, J.A. Gaunt, *Industrial and Engineering Chemistry*, 1960, **52**, 190.
- [8] R.J. Hart, *Journal of Chemical Education*, 1985, **62**, 75.
- [9] C. Oviedo, J. Rodriguez, *Quimica Nova*, 2003, **26**, 901
- [10] G. Crisponi *et al.*, *Coordination Chemistry Reviews*, 2015, **284**, 278.
- [11] Y. Peng *et al.*, *Nature Communications*, 2018, **9**, 187.
- [12] Y. Gao *et al.*, *Environmental Pollution*, 2023, **316**(2), 1.

EDTA and its Applications: from Textile Dyeing to the Functionalization of MOFs

The article reconstructs the history of EDTA: from Ferdinand Münz's first synthesis in 1935 for textile dyeing, to its applications in medicine, food, and detergents, up to its recent use in MOFs to capture heavy metals and develop advanced materials.



SIAMO LA SCIENZA DEL CAMBIAMENTO

SCOPRI PERCHÈ UNIRTI ALLA SCI

VOCE UNICA

Rappresentiamo e valorizziamo ogni singolo membro della comunità chimica

NETWORKING

Organizziamo attività congressuali ricche di opportunità e relazioni

FORMAZIONE

Progettiamo attività di formazione per docenti, insegnanti, ricercatori e professionisti

OPPORTUNITÀ

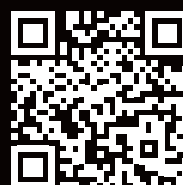
Agevoliamo la ricerca con borse di studio, progetti e promuoviamo programmi didattici

PUBBLICAZIONI

Valorizziamo l'eccellenza nella ricerca e la comunicazione della nostra scienza in Italia, in Europa e nel mondo

NUOVE GENERAZIONI

Ogni anno ideiamo iniziative per appassionare gli studenti alla bellezza e all'importanza della Chimica



ASSOCIATI SUBITO

Iscrizione a costo agevolato per studenti universitari



ESPLOSIONI DI POLVERI COMBUSTIBILI: UN PO' DI STORIA

Il problema delle esplosioni di polveri si è probabilmente posto quando è stato inventato il mulino per produrre la farina (polvere combustibile finemente suddivisa!). Tuttavia la comprensione della loro vera natura ha avuto uno sviluppo assai lento. In particolare è stato molto difficile accettare che un'esplosione potesse essere provocata dalla sola polvere senza la contemporanea presenza di un gas infiammabile.

Esplosioni di polveri possono avvenire in ogni attività in cui si utilizzano materiali solidi combustibili finemente suddivisi, talvolta anche di uso molto comune (prodotti agricoli, prodotti alimentari, prodotti chimici e farmaceutici, sostanze organiche naturali, pigmenti, coloranti, polimeri, carboni, metalli, ecc.)

Se una polvere combustibile, in presenza di una sorgente d'accensione, è dispersa sotto forma di nube in un volume confinato, l'estesa area superficiale in contatto con l'aria consente alla combustione di procedere molto rapidamente: il risultato è un'esplosione con una violenza (incremento di pressione) e con una velocità di reazione che aumentano con il grado di suddivisione del materiale (granulometria) [1].

Il problema delle esplosioni di polveri si è probabilmente posto quando l'uomo ha inventato il mulino per macinare il grano e produrre la farina (polvere combustibile finemente suddivisa!).

Tuttavia la comprensione della loro vera natura ha avuto uno sviluppo assai lento. In particolare è stato molto difficile accettare, non solo dall'opinione pubblica ma anche dagli scienziati, che un'esplosione potesse essere provocata dalla polvere da sola e che non fosse necessaria la contemporanea presenza di un gas infiammabile [2, 3].

Il resoconto di un'esplosione provocata dalla farina di grano, avvenuta a Torino nel 1785, fu pubblicato nel 1795 [4]. Si tratta della prima notizia riportata in letteratura di un'esplosione di polvere, anche

se il relatore, il Conte Carlo Ludovico Morozzo di Blianzè (1743-1804) (Fig. 1), matematico e chimico autorevole (fu anche Presidente della Reale Accademia delle Scienze di Torino), postulò che l'accensione avesse riguardato un gas infiammabile sviluppato dalla farina anche se non mancò di

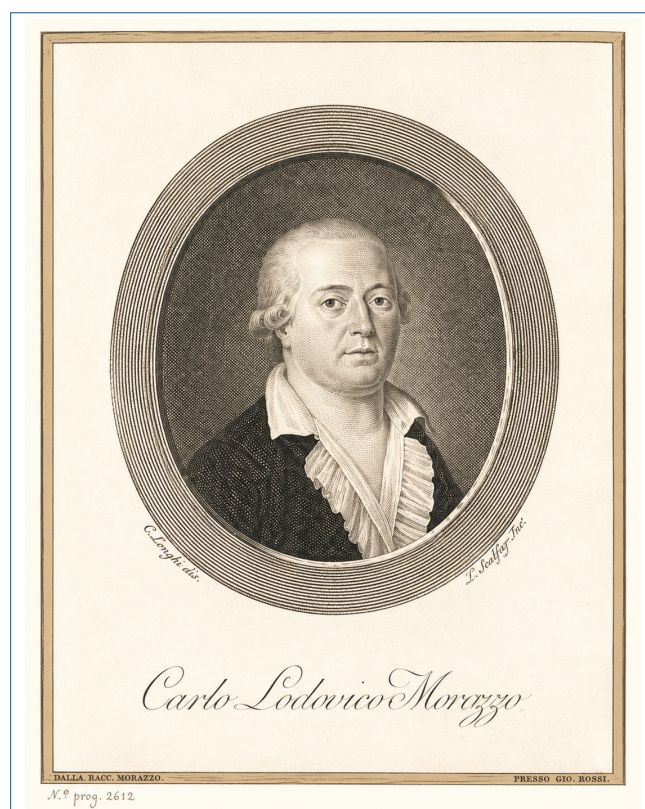


Fig. 1 - Carlo Ludovico Morozzo di Blianzè (1743-1804)

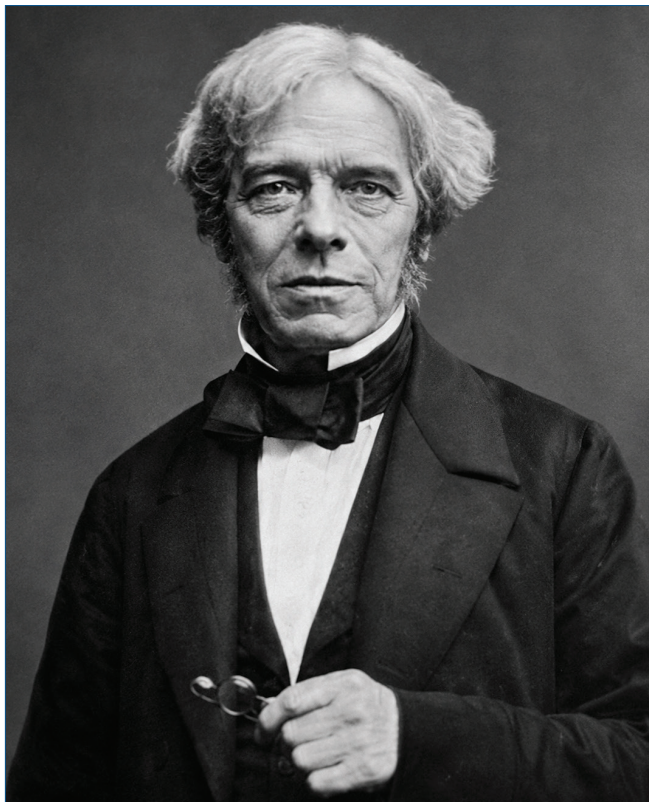


Fig. 2 - Michael Faraday (1791-1867)

rilevare il ruolo giocato dalla nube di polvere nella propagazione dell'esplosione.

C'è voluto molto tempo prima che fosse assodato che le esplosioni nelle miniere di carbone potessero essere provocate dalla sola polvere, senza il supporto necessario dei gas infiammabili di miniera (*grisou*, *fire-damp*). Quando la questione è stata infine chiarita, quasi agli albori del 1900, si erano verificate esplosioni anche da polveri diverse dal carbone e ne è derivata la necessità di una valutazione più razionale dei pericoli d'esplosione e l'adozione di misure preventive.

Nel XVIII secolo, l'esplosibilità del metano e di altri gas combustibili era già nota alla comunità scientifica; a quell'epoca, però, ben pochi avrebbero considerato la possibilità di un'esplosione di polvere di carbone. Il carbone era diventato una sorgente chiave di energia soprattutto in Inghilterra e i pericoli nelle miniere derivanti dall'esplosione del metano furono prontamente riconosciuti. Si riteneva pertanto che quando avveniva un'esplosione in una miniera dovesse per forza essersi formata un'atmosfera infiammabile gassosa.

L'industria mineraria fu lenta a riconoscere il pericolo derivante dalla polvere di carbone. È stato M. Faraday (Fig. 2), chiamato spesso come esperto dai tribunali, a chiarire tra i primi, nel suo rapporto del 1844, redatto con C. Lyell (Fig. 3), sul disastro di Haswell (causato da una lampada di Davy difettosa) che provocò 95 morti, il ruolo della polvere di carbone. Essi scrivono [5]:

Considerando l'estensione dell'incendio dal momento dell'esplosione, non si deve supporre che il grisù sia stato il suo unico combustibile; la polvere di carbone, trascinata dal violento spostamento d'aria e dalla fiamma dal pavimento, dal soffitto e dalle pareti delle gallerie, avrebbe preso immediatamente fuoco se nell'aria fosse stato presente abbastanza ossigeno da sostenerne la combustione.

Tra il 1877 e il 1879 si sono verificate in Inghilterra almeno sette disastrose esplosioni in miniere (con un totale di oltre 650 vittime). W. Galloway, un ispettore inglese, effettuò prove sperimentali su grande scala con la polvere di carbone e riferendo alla Royal Society di Londra scrisse [6]:

La polvere di carbone nell'aria atmosferica, sollevata da una carica di esplosivo o da una piccola esplosione di gas, può essere indotta a incendiarsi non solo sotto l'influenza diretta della fiamma dell'esplosione,

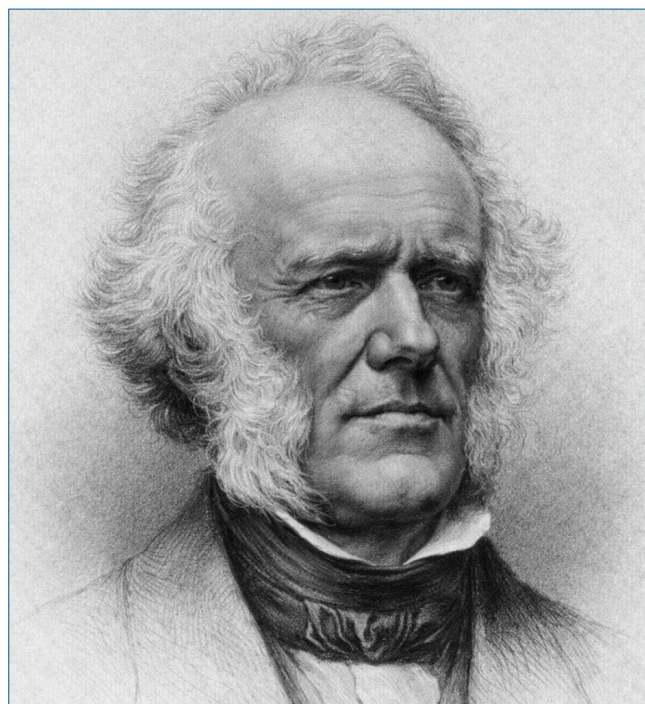


Fig. 3 - Charles Lyell (1797-1875)

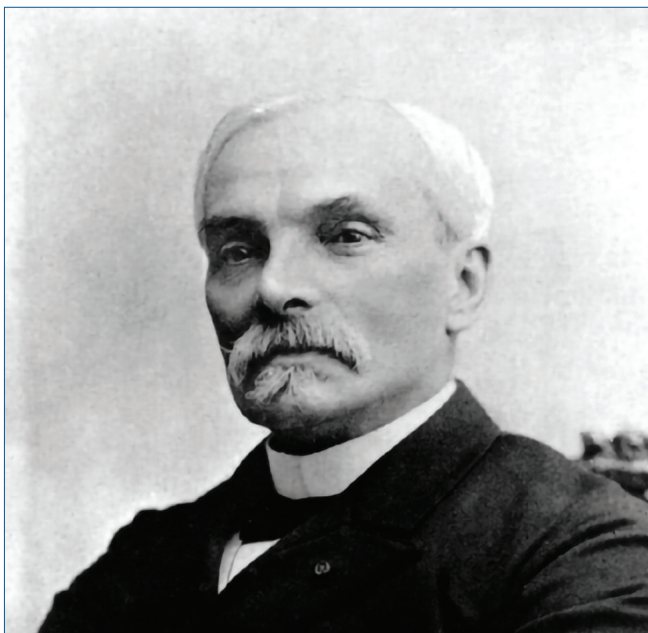


Fig. 4 - François Ernest Mallard (1833-1894)

ma anche, almeno in alcuni tipi, è in grado di propagare la combustione avviata in tal modo, autonomamente e per distanze illimitate.

Nonostante queste valide testimonianze, la partecipazione della polvere di carbone alla catena di eventi è rimasta trascurata ancora per molti anni.

Per esempio, nel 1882 F.E. Mallard (Fig. 4) e H. Le Chatelier (Fig. 5) (a cui pur si devono fondamentali lavori nel campo della combustione di miscele gassose e che erano a conoscenza di alcune esplosioni provocate da polveri combustibili diverse dal carbone), respingevano [7] la teoria che la polvere di carbone potesse costituire un pericolo nelle miniere e affermavano che nessuna esplosione di una qualche importanza potesse essere attribuita con ogni probabilità all'azione della sola polvere di carbone.

Queste conclusioni hanno sicuramente ritardato di molti anni il riconoscimento in Francia del pericolo di esplosioni della polvere di carbone almeno fino alla terribile esplosione di Courriers del 1906 con 1099 morti. Questo evento scosse l'opinione pubblica mondiale e, come risultato, vennero intensificate le ricerche sperimentali in diverse parti del mondo [1]. Non bisogna però dimenticare che contemporaneamente alle esplosioni provocate dalla polvere di carbone nelle miniere si ebbero anche esplosioni provocate da altre polveri.

In una seduta del 1878 dell'Accademia delle Scienze di Parigi, il famosissimo chimico M. Berthelot

intervenne nella questione [8], dimostrando una sorprendente conoscenza del problema costituito dalle esplosioni di polveri. Con molta chiarezza e con un linguaggio che possiamo considerare ancora oggi attuale, Berthelot illustrò i fenomeni coinvolti, la similarità con le esplosioni di miscele gassose, il ruolo giocato dalla sospensione di polvere, la sua breve durata causata dalla gravità, la mancanza di un limite superiore ben definito e altre considerazioni. Dopo il 1890 le esplosioni di polveri sono diventate molto frequenti, soprattutto come conseguenza dell'aumentata industrializzazione e come risultato della conversione delle piccole imprese in grandi complessi industriali.

Anche per le polveri diverse dal carbone ci fu notevole scetticismo nell'accettare che potessero esplodere senza l'intervento contemporaneo di un gas infiammabile.

Persino sostanze molto comuni, oltre la farina, come il cacao, lo zucchero a velo, il tè, il caffè, il latte in polvere quando sono trattate, sotto forma di polvere molto fine, su scala industriale in processi di macinazione, setacciatura, essiccamento, trasporto pneumatico, ecc. (in pratica quando c'è la possibilità che si formino nubi di polvere in presenza di una sorgente di accensione) presentano un pericolo d'esplosione, spesso mascherato dal loro aspetto familiare.

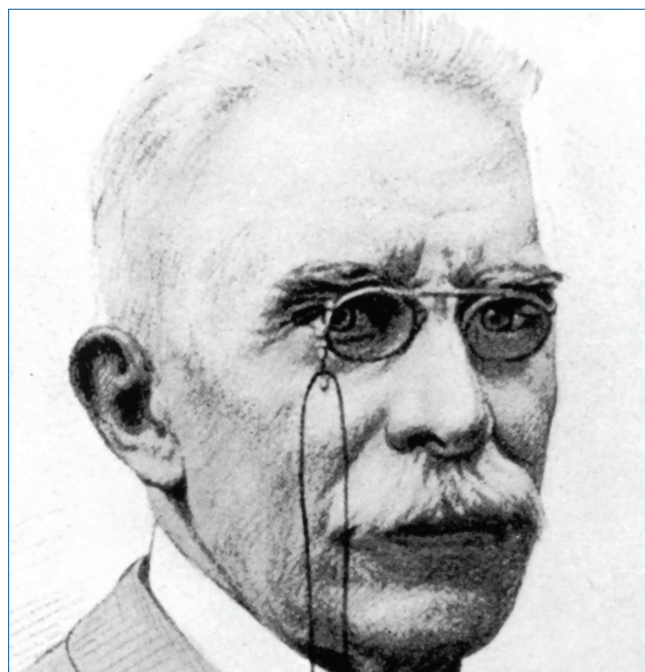


Fig. 5- Henri Louis Le Châtelier (1850-1936)



Descrizioni dettagliate di esplosioni di polveri, con l'elenco delle sostanze maggiormente coinvolte, sono reperibili nella letteratura specializzata [1, 9-11].

Un altro problema, spesso sottovalutato, riguarda il fatto che in diverse situazioni industriali può accadere che una polvere combustibile sia dispersa in un'atmosfera contenente un gas o un vapore infiammabile (esempio tipico l'essiccamento di polveri contenenti solventi infiammabili). Tali miscele sono definite ibride e l'esplosione ha un decorso combinato (effetto sinergico), coinvolgendo gas e polvere con effetti più violenti che con il solo gas o la sola polvere [12]. È generalmente ritenuto che tali sistemi possano presentare pericoli d'esplosione anche quando le concentrazioni dei singoli componenti siano al di sotto dei loro limiti inferiori d'infiammabilità.

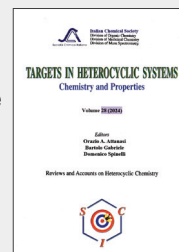
BIBLIOGRAFIA

- [1] P. Cardillo, Guida allo studio e alla valutazione delle esplosioni di polveri, SC Sviluppo Chimica, Milano, 2002.
- [2] W. Bartknecht, History of the problem of dust explosions, 1st Internat. Symp. on Explosion Protection in Practice, EuropEx, Antwerp, 1984.
- [3] H.C. Verakis, J. Nagy, A brief history of dust explosions. In Industrial Dust Explosions. ASTM STP 958, Filadelfia, 1987, p. 342.
- [4] C.L. Morozzo, *Répertoire des Arts et des Métiers*, 1795, **2**, 416.
- [5] M. Faraday, C. Lyell, *Phil. Magazine*, 1845, **26**, 16.
- [6] W. Galloway, *Proc. Royal Society of London*, 1878, **28**, 410.
- [7] F.E. Mallard, H. Le Chatelier, *Annales des Mines*, 1882, **1**, 5.
- [8] M. Berthelot, *Ann. Chim. Phys.*, 1878, **15**, 240.
- [9] K.N. Palmer, Dust Explosions and Fires, Chapman and Hall, Londra, 1973.
- [10] P. Field, Dust Explosions, Elsevier, Amsterdam, 1982.
- [11] R.K. Eckhoff, Dust Explosions in the Process Industries, Butterworths-Heinemann, Oxford, 1977.
- [12] P. Cardillo, E.J. Anthony, *Riv. Combustibili*, 1978, **32**, 391.

Libri e riviste Sci

Targets in Heterocyclic Systems Vol. 29

È disponibile il 29° volume della serie "Targets in Heterocyclic Systems", a cura di Orazio A. Attanasi, Bortolo Gabriele e Domenico Spinelli



https://www.societachimica.it/libri_collane/ths/2025/29

Sono disponibili anche i volumi 1-28 della serie.

I seguenti volumi sono a disposizione dei Soci gratuitamente, è richiesto soltanto un contributo spese di € 10:

- G. Scorrano "La Storia della SCI", Edises, Napoli, 2009 (pp. 195)
- G. Scorrano "Chimica un racconto dai manifesti", Canova Edizioni, Treviso, 2009 (pp. 180)
- AA.VV. CnS "La Storia della Chimica" numero speciale, Edizioni SCI, Roma 2007 (pp. 151)
- AA.VV. "Innovazione chimica per l'applicazione del REACH" Edizioni SCI, Milano, 2009 (pp. 64)

Oltre "La Chimica e l'Industria", organo ufficiale della Società Chimica Italiana, e "CnS - La Chimica nella Scuola", organo ufficiale della Divisione di Didattica della SCI (www.soc.chim.it/riviste/cns/catalogo), rilevante è la pubblicazione, congiuntamente ad altre Società Chimiche Europee, di riviste scientifiche di alto livello internazionale:

- ChemPubSoc Europe Journal
- Chemistry A European Journal
- EURJOC
- EURJIC
- ChemBioChem
- ChemMedChem
- ChemSusChem
- Chemistry Open
- ChemPubSoc Europe Sister Journals
- Chemistry An Asian Journal
- Asian Journal of Organic Chemistry
- Angewandte Chemie
- Analytical & Bioanalytical Chemistry
- PCCP, Physical Chemistry Chemical Physics

Per informazioni e ordini telefonare in sede, 06 8549691/8553968, o inviare un messaggio a segreteria@soc.chim.it



a cura di Silvia Cauteruccio e Monica Civera

Dipartimento di Chimica

Università di Milano

silvia.cauteruccio@unimi.it

monica.civera@unimi.it

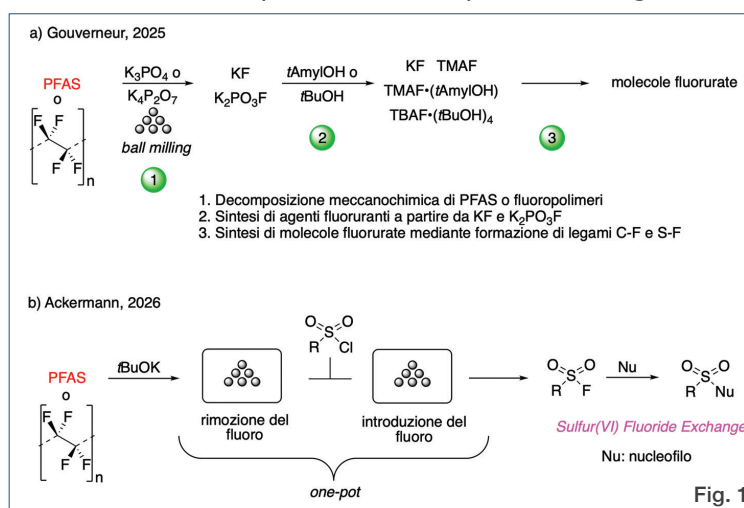
PFAS: quando un contaminante diventa una materia prima

L'elevata stabilità del legame carbonio-fluoro conferisce alle sostanze per- e polifluoroalchiliche (PFAS) proprietà chimico-fisiche peculiari che ne hanno decretato il successo industriale in numerose applicazioni, dai rivestimenti antiaderenti ai materiali per il confezionamento degli alimenti fino ai dispositivi medicali. La stessa stabilità chimica e termica è però anche responsabile della loro eccezionale persistenza nell'ambiente e delle crescenti preoccupazioni per i possibili effetti sulla salute umana. L'esposizione ai PFAS è stata associata a numerosi effetti avversi, tra cui immunotossicità, epatotossicità, alterazioni endocrine e, per diversi derivati, a un possibile aumento del rischio di alcune forme tumorali [G. Melagraki *et al.*, *Environ. Sci.: Adv.*, 2026, **5**, 1527]. La ricerca ha concentrato notevoli sforzi nello sviluppo di tecnologie per la separazione o la distruzione di questi contaminanti. Tuttavia, mentre le tecniche di separazione si limitano a trasferire semplicemente i PFAS da una matrice ad un'altra, i metodi di distruzione richiedono spesso elevati apporti energetici [W. Yu *et al.*, *Chem. Eng. J.*, 2026, **534**, 174838]. La vera sfida è quindi rompere i legami C-F in modo efficiente, sostenibile e valorizzando il fluoro liberato. Da questa esigenza nasce un cambio di prospettiva, che consiste nel considerare il fluoro contenuto nei PFAS non più come un semplice sottoprodotto dei processi di rimozione del fluoro, ma come una risorsa da recuperare e reimpiegare nella sintesi di nuove molecole secondo i principi dell'economia circolare. Questo approccio assume un valore ancora maggiore se si considera che il fluoro impiegato dall'industria chimica deriva quasi esclusivamente dalla fluorite (CaF_2), materia prima classificata dall'Unione Europea tra quelle critiche. Nel 2025 il gruppo di V. Gouverneur ha introdotto il concetto di *closed-loop fluorine economy*, dimostrando come sia possibile rimuovere il fluoro da diverse classi di PFAS, inclusi fluoropolimeri, per via meccanochimica in presenza di fosfati di potassio [V. Gouverneur *et al.*, *Nature*, 2025, **640**, 100]. L'energia meccanica fornita dalla macinazione meccanochimica promuove infatti la scissione dei legami C-F, consentendo il recupero del fluoro sotto forma di fluoruro di potassio e monofluorofosfato di potassio,

successivamente trasformati in reagenti fluoruranti per la sintesi di nuove molecole fluorurate (Fig. 1a). Più recentemente, il gruppo di L. Ackermann ha ulteriormente sviluppato questa strategia accoppiando, nello stesso reattore meccanochimico, la rimozione del fluoro dai PFAS e il suo successivo trasferimento a solfonil cloruri mediante un processo one-pot [L. Ackermann *et al.*, *Nat. Commun.*, 2026, **17**, 2696]. I solfonil fluoruri così ottenuti rappresentano piattaforme sintetiche di grande interesse per le trasformazioni **SuFEx** (*Sulfur(VI) Fluoride Exchange*) (Fig. 1b). Questi lavori delineano così una direzione di ricerca molto promettente, proponendo un modo alternativo di concepire i PFAS, non più esclusivamente come sostanze da eliminare, ma come una nuova fonte di fluoro da reimpiegare nella sintesi organica.

Un force field coarse-grained generale per le proteine

Le simulazioni di dinamica molecolare (MD) consentono di studiare l'evoluzione temporale dei cambiamenti conformazionali delle macromolecole biologiche, come il *folding* proteico (il processo che porta la proteina nella propria struttura tridimensionale) e il *binding* di ligando all'interno della tasca di una proteina. Inoltre, permettono di stimare proprietà termodinamiche e di caratterizzare gli stati conformazionali accessibili al sistema. Nelle simulazioni *all-atoms*, tutti gli atomi della proteina sono rappresentati esplicitamente. Questo approccio offre una descrizione estremamente dettagliata dei fenomeni molecolari, ma l'elevato numero di particelle da simulare comporta costi computazionali significativi,





limitando sia la dimensione dei sistemi studiabili sia le scale temporali accessibili. Per superare questi limiti sono stati sviluppati modelli *coarse-grained* (CG), nei quali gruppi di atomi vengono rappresentati da particelle, dette *beads*. L'ipotesi alla base di questi approcci è che molti processi biologici dipendano principalmente da movimenti collettivi di regioni della proteina e non richiedano necessariamente il tracciamento del moto di ogni singolo atomo. La semplificazione introdotta dai modelli CG permette di simulare sistemi più grandi e di raggiungere scale temporali molto più lunghe rispetto alle simulazioni *all-atoms*, rendendo tali approcci particolarmente adatti allo studio di processi biologici complessi e su larga scala. Negli anni sono stati sviluppati diversi *force field* CG, tra cui Martini, UNRES e AWSEM, tuttavia, questi modelli non hanno ancora raggiunto una trasferibilità universale e risultano generalmente limitati a particolari tipologie di sistemi o applicazioni, senza riuscire a riprodurre con accuratezza l'intera varietà conformazionale osservata nelle simulazioni atomistiche. In un recente lavoro [N.E. Charron *et al.*, *Nature Chemistry*, 2025, **17**, 1284] è stato proposto un approccio *deep learning* per sviluppare un *force field* CG generale e trasferibile per le proteine. Gli autori hanno costruito un ampio dataset di simulazioni MD *all-atoms* in solvente esplicito comprendente 50 domini proteici appartenenti a differenti classi strutturali e circa 1.200 dimeri di mono- e dipeptidi, quest'ultimo senza rilevanti informazioni strutturali ma ricco di informazioni sulle forze di non legame che agiscono tra gli atomi. Durante il training del modello, le forze ottenute dalle simulazioni atomistiche vengono utilizzate per addestrare la rete neurale mediante un approccio di *force matching*, in cui il modello impara a riprodurre le stesse forze utilizzando una rappresentazione CG del sistema. In particolare, ogni residuo è rappresentato da cinque *beads* CG corrispondenti agli atomi del backbone (N, C α , C e O) e a un atomo rappresentativo della catena laterale (C β). Le coordinate e le tipologie dei *beads* vengono convertite in distanze interatomiche e utilizzate come input di una rete GNN, che apprende l'energia potenziale effi-

cace U e le corrispondenti forze F del modello CG. Le forze associate a ciascun *bead* sono ottenute aggregando le forze dei corrispondenti atomi nella simulazione *all-atoms*, da cui poi si ricava l'energia (Fig. 2). Un problema noto dei *force field* neurali è che il processo di addestramento utilizza esclusivamente configurazioni fisicamente realistiche campionate dalle simulazioni atomistiche. Di conseguenza una rete neurale potrebbe produrre previsioni non affidabili quando si trova a valutare regioni ad alta energia mai osservate durante il *training*. Per evitare questo problema, gli autori introducono un termine energetico che penalizza conformazioni fisicamente irrealistiche, come legami eccessivamente allungati, angoli diedri distorti o sovrapposizioni steriche tra particelle. Questo contributo non include interazioni di non legame e ha il solo scopo di garantire la stabilità fisica del sistema. Grazie a tale strategia, la rete neurale può concentrarsi sull'apprendimento delle componenti più complesse dell'interazione, quali le interazioni residuo-residuo, gli effetti del solvente implicito, i processi di *folding* e la presenza di stati metastabili, mantenendo al contempo una dinamica stabile e fisicamente realistica. Una volta addestrato, il modello è in grado di simulare la dinamica conformazionale di proteine mai utilizzate durante la fase di apprendimento, comprese sequenze che condividono soltanto il 16-40% di identità di sequenza con quelle presenti nel dataset di training. I risultati mostrano che il *force field* è in grado di riprodurre stati *folded*, *unfolded* e intermedi comparabili a quelli osservati nelle MD *all-atoms*, pur richiedendo costi computazionali inferiori di diversi ordini di grandezza.

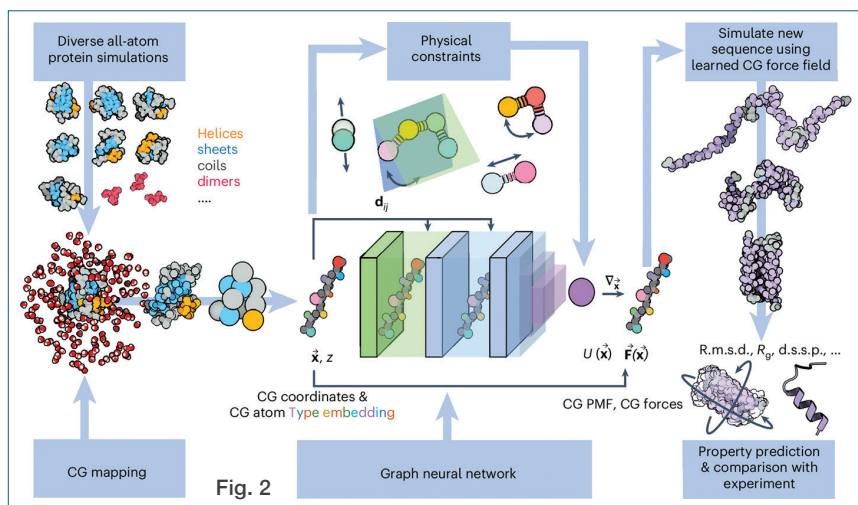


Fig. 2



Claudio Della Volpe
UNITN, SCI
claudio.dellavolpe@unitn.it

UNA NUOVA OCCASIONE, NON SPRECHIAMOLA!

Questo numero de *La Chimica e l'Industria* è dedicato ai MOF, che potremmo definire come le strutture metallo-organiche che hanno vinto il premio Nobel per la Chimica del 2025. Il riconoscimento è andato a Susumu Kitagawa, Richard Robson and Omar Yaghi, che, con il loro lavoro, hanno portato allo sviluppo di una nuova classe di materiali con proprietà uniche. Potremmo anche chiamare i MOF *reticoli metallorganici*, materiali porosi composti di ioni o cluster coordinati a ligandi organici. Le loro applicazioni potenziali sono molteplici e ne vedrete illustrate alcune in questo numero o nella vasta letteratura internazionale. Giusto, dunque, dedicare un numero a questo tema.

Personalmente farei notare ai lettori anche un secondo tema di avanguardia, anch'esso molto recente e connesso, tanto che se cercate in letteratura trovate parecchi riferimenti appunto alla potenziale miscela di MOF e MXeni. Cosa sono gli Mxeni? Mentre i MOF sono quasi sempre strutture tridimensionali, (ma a dire il vero si possono pensare anche in due o perfino una dimensione) gli MXeni sono parenti stretti del grafene, dal quale mutuano il nome, i MXeni sono *“strutture lamellari con ampi spazi tra le lamelle (1 nm) che li rendono dei materiali bi-dimensionali con un ampio spettro di applicazione e adatti all'intercalazione di ioni. Basti pensare che*

nella grafite, materiale molto usato come elettrodo, lo spazio tra le lamelle è di circa 0,3 nm. Nel termine MXene, la M sta per metallo di transizione (Ti, V, Cr, Mo), X per carbonio (C) o azoto (N), mentre il suffisso -ene ricorda proprio la struttura del grafene. In pratica si possono definire come carburi o nitruri di metalli di transizione a struttura grafenica”. Ci sono gruppi italiani prestigiosi che ci lavorano come quello di UniMib (diretto da Riccardo Ruffo)

Come potete vedere dalla Fig. 1 l'idea è proprio di rimediare ad alcuni limiti dei MOF intrecciandoli strutturalmente con gli MXeni e introducendo dunque quelle proprietà prima di tutto di conducibilità, ma

anche di capacità, idrofilicità e infine di incremento della stabilità che mancano ai MOF.

Siamo dunque di fronte ad una fase enormemente innovativa della sintesi chimica; ma proprio per questo occorre fare molta attenzione, poiché in passato scoperte di questo tipo ci sono letteralmente “esplose in mano” procedendo su una strada che ha trascurato gli effetti ambientali legati sia alla produzione, che allo smaltimento che alla degradazione dei nuovi materiali.

Al momento i ‘Metal-Organic Frameworks’ (che è poi l'origine dell'acronimo MOF) offrono un enorme potenziale per attività complesse e necessarie: la cattura del carbonio, la separazione dei gas, il rilascio controllato di farmaci e la raccolta di acqua dall'atmosfera, etc., ma le loro applicazioni pratiche incontrano ostacoli dovuti alla scarsa stabilità idrolitica e termica, alle difficoltà di *scale-up* e lavorabilità, e agli elevati costi di produzione. Non ho dubbi che la maggior parte di queste difficoltà siano risolubili, il problema è: a quali condizioni? Facciamo qualche esempio. Consideriamo l'instabilità strutturale e ambientale.

Uno dei principali svantaggi di molti MOF risiede nell'elevata suscettibilità dei legami metallo-carbossilato all'umidità. In caso di esposizione prolungata ad acqua, acidi o variazioni di pH, questi

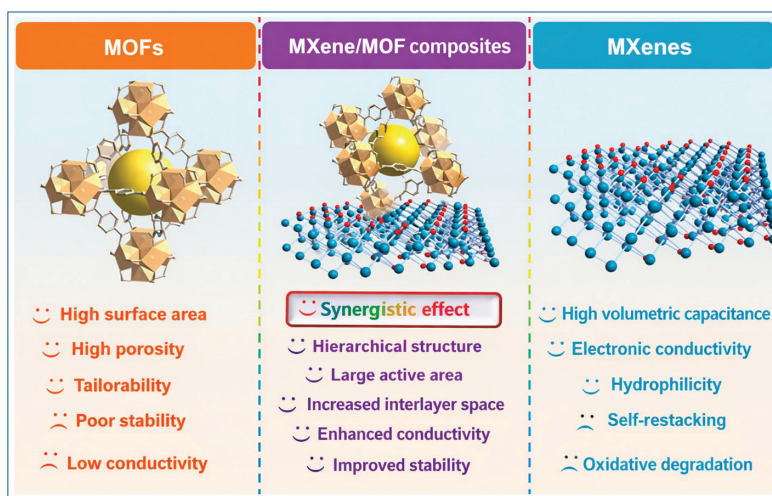


Fig. 1



materiali tendono a idrolizzarsi e a collassare. Nei processi industriali di depurazione dei gas (ad es. cattura di CO₂ da fumi umidi) o nella raccolta di acqua dall'atmosfera umida, i MOF non ottimizzati si degradano rapidamente, perdendo efficacia nel tempo. Ci sono colleghi che stanno sviluppando strutture altamente idrofobiche o formulando materiali compositi specifici per migliorarne la stabilità. Un altro aspetto critico è che i MOF vengono solitamente sintetizzati in laboratorio sotto forma di polveri microcristalline fini, che, però, risultano inadatte ai processi industriali reali poiché possono comportare rischi per la sicurezza (polveri volatili), causano cadute di pressione nelle colonne di trattamento gas e risultano difficili da riciclare. Inoltre, i cristalli di MOF sono tipicamente fragili e insolubili, il che rende difficile modellarli in componenti monolitici utilizzabili. In questo caso la soluzione potrebbe essere di trasformare i MOF in film, aerogel o macrostrutture 3D per integrarli in dispositivi pratici. E tutto ciò corrisponde poi a costi elevati e sfide nella sintesi, per cui, se è pur vero che i MOF siano “modulabili a livello molecolare”, la loro produzione su larga scala richiede condizioni specifiche difficili e costose da replicare. I costi elevati dei *linker* organici, la dipendenza da solventi tossici o volatili e la complessità delle configurazioni di reazione (come i metodi cosiddetti solvotermici ad alta temperatura) costituiscono barriere significative alla fattibilità industriale. Ed infine anche la riproducibilità tra i diversi lotti di produzione rappresenta una sfida importante durante lo *scale-up*. Tuttavia c'è un aspetto che sovrasta le altre problematiche e che spesso non è considerato nella sua giusta prospettiva per cui non vi si applicano abbastanza risorse: le loro criticità biomediche e di tossicità e la loro sorte nell'ambiente.

Questo fa sì che nell'ambito del rilascio di farmaci e delle terapie oncologiche, i MOF siano oggetto di forti critiche a causa della loro tossicità a lungo termine, che è ancora ignota.

Molte strutture fondamentali di MOF sono realizzate utilizzando metalli pesanti (ad es. zinco, cromo o

cadmio) che possono accumularsi nell'organismo o diffondersi in biosfera. Per ottenere una reale biocompatibilità, biodegradabilità e un'escrezione sicura *in vivo*, sono necessari rivestimenti delle nanoparticelle altamente specifici (e qua ripeto il *warning* ad usare sconsideratamente legami C-F che non sono facilmente degradabili).

Ci sono review, citate in fondo, che riassumono le strategie di mitigazione esistenti, tra cui la scelta di metalli biocompatibili, la stabilizzazione strutturale e i rivestimenti in materiale polimerico che provano a ridurre la citotossicità in condizioni controllate.

Nel complesso, la situazione attuale evidenzia l'urgente necessità di approfondimenti sui meccanismi d'azione, studi a lungo termine e interventi normativi volti a favorire lo sviluppo di un utilizzo e di una traslazione sicuri, responsabili e sostenibili dei MOF in ambito biomedico e industriale.

È una nuova occasione, non sprechiamola! Non facciamoci sorprendere da fenomeni prevedibili ma non studiati a sufficienza, non ripetiamo i medesimi errori fatti in altre occasioni e classi di composti, specie oggi a cinquant'anni da Seveso.

Consultati

- <https://journals.sagepub.com/doi/10.1177/23977914261426158>
- <https://www.mater.unimib.it/it/news/mxe-ni-nuovi-materiali-bi-dimensionali-batterie-litium-free>
- <https://www.wired.it/article/strutture-metallo-organiche-nobel-chimica-2025-cosa-sono-cosa-possiamo-farci/>
- https://www.sciopen.com/local/article_pdf/10.34133/energymatadv.0033.pdf
- <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/cr400005f>
- <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/sml.202309119>
- <https://pubs.rsc.org/qm/article/9/11/1650/864040/MOF-electrocatalysts-in-CO2-conversion-critical?silentauthchecked=true>



LA TRANSIZIONE ENERGETICA E IL RUOLO DELLA CINA

Il testo analizza le sfide globali del XXI secolo, in particolare cambiamento climatico e transizione energetica. Solare ed eolico sono le principali alternative ai combustibili fossili, ma richiedono tecnologie energivore e materie prime strategiche. Grazie a energia a basso costo, investimenti industriali e controllo di silicio e terre rare, la Cina è diventata leader mondiale nelle tecnologie rinnovabili.

Introduzione

L'ingresso nel ventunesimo secolo ha accolto l'umanità con una serie di formidabili sfide planetarie: il cambiamento climatico, l'approvvigionamento energetico, la disponibilità di cibo e acqua, la crescita esponenziale della popolazione sono tra quelle più pressanti. I diversi Paesi della Terra si pongono di fronte a questi problemi con atteggiamenti contrastanti che vanno dalla negazione della loro esistenza alla considerazione responsabile e alla ricerca di potenziali soluzioni. L'assenza di coesione sull'analisi delle cause e sulla volontà di contrastare le conseguenze dei fenomeni citati, è uno dei principali ostacoli alla messa in atto di soluzioni valide. I problemi planetari si possono risolvere solo a livello planetario poiché gli interventi locali sono certamente meritori ma non risolutivi. Questo argomento, ampio ed estremamente complesso, deve essere affrontato, almeno in una fase iniziale, in modo settoriale cercando di capire quali sono le dinamiche che muovono lo svolgersi degli eventi. Un caso emblematico è quello che ha visto lo sviluppo delle tecnologie atte a contrastare il cambiamento climatico e il ruolo che ha svolto la Cina nel contesto. In questo articolo cercherò di inquadrare il problema a partire dalle esigenze tecnologiche per poi analizzare le azioni che hanno portato la Cina ad essere un leader quasi incontrastato del settore.

Cambiamento climatico e transizione energetica.

Come dimostrato da varie fonti è necessario ridurre le emissioni antropiche di CO₂ per contenere il riscaldamento medio della Terra [1-4]. La 21^a Conferenza delle Parti (COP 21) a Parigi nel 2015 ha fissato l'obiettivo di contenimento del riscaldamento globale entro 1,5 °C rispetto al periodo preindustriale (1850-1900). In assenza di interventi mirati, l'aumento medio di 1,5 °C dovrebbe essere raggiun-

to verso il 2040 [4]. Le principali emissioni di CO₂ dalle attività umane derivano dalla produzione di energia mediante combustione di fonti fossili. Per questo da alcuni decenni si sta cercando di sostituire le fonti fossili con fonti rinnovabili. L'energia prodotta dalle varie fonti deve poi essere distribuita fino agli utilizzi finali tramite diversi vettori energetici. Nella Tab. 1 sono riportati i vettori energetici ottenibili direttamente dalle diverse fonti. Va inoltre considerata la possibilità di ottenere a cascata dei vettori da altri vettori. Ad esempio dall'elettricità è possibile ottenere idrogeno mediante elettrolisi dell'acqua e da questo è possibile ottenere metanolo o idrocarburi liquidi mediante idrogenazione della CO₂ (e-fuels) e altre trasformazioni simili si potrebbero citare a compendio di questa tabella, pur specificando che spesso le limitazioni alle possibili trasformazioni sono di natura economica. Se consideriamo le principali tecnologie utili per la sostituzione delle fonti fossili, possiamo fare alcune considerazioni: - il nucleare è una opzione da studiare con attenzione, ma una discussione su questo argomento richiederebbe un articolo dedicato;

FONTI								
VETTORI								
Elettricità	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Calore	✓	✓	✓	✓	✓	✓		✓
Idrogeno	✓		✓					✓
Metano	✓		✓					✓
Metanolo	✓		✓					✓
Benzina		✓						✓
Jet-fuel	✓	✓	✓					✓
Gasolio	✓	✓	✓					✓

Tab. 1 - Vettori energetici ottenibili direttamente dalle relative fonti

	Solar Thermal (year 2025)	Solar PV (year 2024)
Total installed capacity at the reference year GW	544 th	1600 ^e
Total energy generated in the reference year TWh	443	2136
References	[5]	[6]

Tab. 2 - Capacità totale installata e energia generata negli anni 2024 e 2025 dal solare termico e dal solare PV a livello mondiale

- le biomasse sono attrattive, poiché da queste è possibile ottenere quasi direttamente tutti i vettori energetici di interesse. Il limite delle produzioni agricole per scopo energetico sta nella possibile competizione con le produzioni agricole a scopo alimentare e come detto in apertura, disponibilità di cibo e acqua costituiscono altri problemi planetari tra i più rilevanti. Le produzioni agricole a scopo energetico devono perciò essere limitate all'utilizzo di terreni non idonei per produzioni alimentari. A causa della povertà dei terreni di destinazione la principale difficoltà è l'ottenimento di rese apprezzabili economicamente. Resta aperta e di grande interesse, la possibilità di usare a scopo energetico gli scarti dell'industria agroalimentare così come i rifiuti urbani;
 - l'idroelettrico è sicuramente una fonte rinnovabile interessante, ma limitata alla disponibilità di acqua e di territori che possano essere allagati dalla costruzione di nuove dighe.
- Al di fuori delle considerazioni riportate sopra, le tecnologie di maggiore interesse per la sostituzione delle fonti fossili, sono il solare e l'eolico.

Solare fotovoltaico

L'energia trasmessa dal Sole alla Terra può essere captata e utilizzata come calore (Solare termico) o convertita tramite l'effetto fotovoltaico in elettricità (Solare fotovoltaico). Se consideriamo solo l'efficienza energetica, il solare termico è più efficiente in quanto può produrre rendimenti fino all'80% per generare calore, mentre il solare fotovoltaico ha un'efficienza del 17-25% nella conversione in elettricità. Oggi però il solare fotovoltaico è molto più diffuso del solare termico sia in Italia che nel mondo. La ragione risiede nel fatto che l'elettricità è un vettore energetico più versatile del calore in quanto può essere utilizzata per varie applicazioni domestiche e industriali, per il trasporto ed è più facilmente accumulata, soprattutto attraverso le batterie. La Tab. 2 riporta un confronto tra la diffusione del solare termico (dati 2025) e del solare fotovoltaico (dati 2024). Nel se-

guito, per le ragioni esposte si prenderanno in considerazione gli argomenti legati al solare fotovoltaico. La generazione di elettricità avviene quando la radiazione solare colpisce un materiale semiconduttore cedendo energia agli elettroni più esterni che possono lasciare il materiale ed essere catturati da un conduttore.

I pannelli fotovoltaici svolgono quindi questa azione.

Essi sono costituiti da un supporto strutturale in genere di alluminio che racchiude uno strato superiore trasparente di vetro temperato che protegge le celle da impatti fisici, un foglio di polimero EVA (Etilene-Vinil-Acetato) che avvolge le celle proteggendole da umidità e vibrazioni, dai wafer di silicio monocristallino o policristallino che convertono la luce in elettricità, da un foglio isolante posteriore e da una scatola di giunzione che raccoglie la corrente continua e la trasmette alla linea. La produzione del wafer di silicio di grado fotovoltaico è estremamente onerosa dal punto di vista energetico, infatti il processo produttivo passa attraverso diversi stadi condotti a temperature elevate:

- riduzione del quarzo a Si metallurgico (Si-M) in arco elettrico a 2000 °C;
- reazione del Si-M con acido cloridrico a 300-350 °C per produrre triclorosilano (HSiCl_3) che poi viene distillato per purificarlo;
- il triclorosilano viene trasformato in Si metallico di grado fotovoltaico (Si-PV) mediante deposizione chimica da vapore in presenza di idrogeno a circa 1000 °C (Processo Siemens);
- il Si-PV viene fuso in un crogiuolo di quarzo a 1420 °C, e un seme di cristallo viene inserito e ritirato lentamente per formare un monocristallo da cui si ricavano i wafer (Processo Czochralski);
- oppure il Si-PV viene trasformato mediante il processo di fusione a zone per formare il silicio policristallino.

Tutte queste operazioni sono energivore:

- la produzione di silicio metallurgico richiede 20-30 kWh/kg;
- la produzione di silicio PV col processo Siemens richiede 100 kWh/kg;
- la produzione di silicio solar grade con il processo Czochralski richiede ~300-600 kWh/kg complessivi, considerando purificazione e cristallizzazione.

In generale si assume che per produrre 1 kg di silicio fotovoltaico servano tipicamente circa 300-500 kWh di energia elettrica [7].

Come vedremo più avanti, uno dei motivi per cui sono state fermate le produzioni di Silicio PV in Europa e, in genere, negli Stati occidentali è il costo dell'energia, oltre a quello della mano d'opera. Oggi La Cina copre oltre l'80% della produzione globale di pannelli solari, con una capacità che nel 2025 ha superato i 1.200 GW.

Eolico

L'altra fonte di energia rinnovabile in forte crescita è la generazione eolica [8]. La produzione di elettricità dal vento si può realizzare con due distinte linee tecnologiche. La bassa velocità di rotazione delle pale può essere moltiplicata fino a 100 volte da un moltiplicatore di giri (Gearbox) collegato ad un generatore che produce corrente elettrica. In questo assetto non sono necessarie le terre rare. Alternativamente si può avere produzione di elettricità in assenza di gearbox, in questo caso il rotore delle pale è collegato in presa diretta ad un generatore a magneti permanenti che produce energia elettrica anche a bassi regimi di rotazione. I magneti permanenti più potenti sono quelli costituiti dalla lega NdFeB (neodimio, ferro, boro), a cui, per migliorare le proprietà, vengono aggiunte altre terre rare come il disprosio (Dy) e il terbio (Tb). Entrambe queste soluzioni hanno vantaggi e svantaggi:

- la soluzione con magneti permanenti ha componenti meccaniche ridotte al minimo, per questo il rischio di guasto è molto basso e i costi di manutenzione nel lungo periodo sono contenuti;
- la soluzione (gearbox) senza magneti permanenti ha parecchie componenti meccaniche, perciò il rischio di guasto è elevato e i costi di manutenzione sono alti [9].

Negli impianti on-shore dove i costi per interventi di manutenzione sono più bassi prevalgono i sistemi con gearbox, mentre gli impianti off-shore sono prevalentemente realizzati con magneti permanenti. Questi ultimi si stanno consolidando come standard nell'off-shore e nell'on-shore ad alta efficienza, raggiungendo nel 2025 il 78% della quota di mercato in questo segmento. Come riportato sopra i magneti

permanentemente richiedono l'uso di terre rare il cui mercato globale è controllato dalla Cina per l'80-90% della produzione mondiale, con una quota di estrazione che si aggira intorno al 70-80%.

La crescita cinese e l'impatto sulla transizione energetica

Ho visitato la Cina per la prima volta nel 1990 riportando l'impressione di essere in un Paese del terzo mondo, povero, tecnologicamente arretrato. Le grandi città come Pechino e Shanghai erano sporche e la loro aria quasi irrespirabile a causa dell'utilizzo del carbone e della scarsa qualità dei veicoli circolanti e probabilmente del carburante allora disponibile.

Per capire la grande evoluzione che questa società ha visto in un breve periodo di tempo occorre ripercorrere in estrema sintesi le impostazioni date al governo del Paese dai politici che si sono succeduti dalla uscita di scena di Mao Zedong fino ai giorni nostri (Tab. 3).

Una forte spinta verso lo sviluppo della Cina fu impressa da Deng Xiaoping, che a partire dal 1978 lanciò il modello di "socialismo alla cinese" con una prima apertura all'economia di mercato basata su quattro direttrici: agricoltura, industria, difesa, scienza e tecnologia. Probabilmente da questa impostazione pragmatica è partito lo sviluppo del Paese. Una famosa frase di Deng, passata alla storia fu "Non importa se il gatto è nero o giallo, l'importante è che catturi i topi".

Dal punto di vista energetico la Cina dipendeva totalmente dal carbone, essendo le risorse interne di petrolio e gas scarse e poco sviluppate. Il carbone, assieme all'idroelettrico, ha sostenuto l'economia cinese fino ad oggi, attraverso lo sfrut-

Primi Ministri	Presidenti
• Hua Guofeng (1976–1980): succeduto a Zhou Enlai, fu l'ultimo a ricoprire contemporaneamente le cariche di Primo ministro e Presidente del Partito. • Zhao Ziyang (1980–1987): figura chiave delle riforme economiche degli anni '80. • Li Peng (1987–1998): noto per la linea dura durante le proteste di piazza Tienanmen e per il progetto della Diga delle Tre Gole. • Zhu Rongji (1998–2003): guidò la Cina verso l'ingresso nell'OMC e attuò riforme radicali delle imprese statali. • Wen Jiabao (2003–2013): ricordato per la gestione della crisi finanziaria globale e per il suo stile comunicativo più vicino al popolo. • Li Keqiang (2013–2023): si è concentrato sullo sviluppo della "new economy" e sulla riduzione del debito. • Li Qiang (2023–attuale): è l'attuale Primo ministro, nominato nel marzo 2023.	• Fase di transizione (1976–1983): In questo periodo la carica di "Presidente" non esisteva ufficialmente; le funzioni di Capo dello Stato erano esercitate dal Presidente del Comitato Permanente dell'Assemblea Nazionale del Popolo. • Ye Jianying (1978–1983): Esercì le funzioni cerimoniali di Capo dello Stato. In quegli anni il potere reale era detenuto da Deng Xiaoping, che non fu mai né Presidente né Primo Ministro, ma "Leader supremo" come Presidente della Commissione Militare Centrale. • Li Xiannian (1983–1988): primo Presidente dopo il ripristino della carica con la Costituzione del 1982. • Yang Shangkun (1988–1993): figura storica del partito che guidò il paese durante la transizione economica. • Jiang Zemin (1993–2003): fu il primo a consolidare l'usanza di ricoprire contemporaneamente i tre ruoli chiave (Presidente, Capo del Partito e delle Forze Armate). • Hu Jintao (2003–2013): la sua presidenza fu caratterizzata da una crescita economica record. • Xi Jinping (2013–attuale): nel 2018 ha rimosso il limite dei due mandati presidenziali, permettendogli di rimanere in carica a tempo indeterminato.

Tab. 3 - Primi ministri e presidenti della RPC succedutesi dopo Mao Zedong

 Shanxi – le miniere di carbone più antiche • Fine XIX secolo: prime estrazioni (dinastia Qing) • Anni 1910–30: sfruttamento industriale vero e proprio • 1949–anni '80: enorme espansione sotto la RPC	 Mongolia Interna – il boom moderno • Produzione su larga scala solo dagli anni '80–'90 • Dopo il 2000, miniere a cielo aperto gigantesche • La famosi Haerwusu avviata nei primi anni 2000
 Shaanxi (bacino Shenfu–Dongsheng) Risorse identificate negli anni '70 • Prime miniere: anni '80 • Forte crescita dal 2000 in poi, altamente meccanizzate In produzione da: ~1980, pieno regime dopo 2000	 Xinjiang – le più giovani • Produzione significativa solo dal 2000 • Il mega-bacino di Zhundong: ◦ sviluppo anni 2010 In produzione da: ~2005–2015

Tab. 4 - Principali assets carboniferi cinesi e indicazioni sul loro periodo di sviluppo

tamento delle miniere già note all’epoca e alla scoperta di enormi risorse carbonifere in anni più recenti (Tab. 4) e alla costruzione di enormi dighe.

La disponibilità di grandi quantità di energia a basso prezzo ha spinto diverse applicazioni e soluzioni. Da un lato ha permesso di potenziare l’elettrificazione del Paese che alla fine degli anni Ottanta era ancora scarsa. Ha spinto lo studio di batterie elettriche per sostituire ai veicoli endotermici i veicoli elettrici che hanno consentito, assieme all’elettricità per usi civili, l’abbattimento dell’inquinamento urbano nelle grandi metropoli.

Alla fine degli anni Ottanta, il basso costo dell’energia e della mano d’opera hanno consentito lo sviluppo di prodotti industriali ad alta intensità energetica come i pannelli solari. Le tecnologie occidentali sono state ottimizzate e godendo della competitività economica, hanno spiazzato le produzioni estere rendendo la Cina un produttore quasi monopolista delle tecnologie del fotovoltaico. Analogo pragmatismo è stato applicato alla produzione delle terre rare. Questi elementi sono prodotti con tecniche idrometallurgiche che hanno un pesante impatto ambientale per il rilascio di soluzioni altamente inquinanti. Accanto al principale sito produttivo cinese, gli scarichi di queste attività minerarie hanno generato un grande lago, il lago Baotou, ai confini con la Mongolia, che è il lago più inquinato al mondo [10]. La disponibilità di terre rare ha aperto la via alla produzione di materiali pregiati come di-

Paese	Costo residenziale (\$/kWh)	Costo industriale (\$/kWh)	Anno	Rif.
Cina	0,078	0,117	2025	[12]
Italia	0,353	0,287	2025	[13]
Europa (media)	0,255	0,217	Q1-2026	[14]

Tab. 5 - Costi dell’energia in Cina, Italia ed Europa

verse componenti elettroniche e i magneti permanenti per gli impianti eolici. La Cina ha quindi basato la propria rinascita su interventi molto pesanti dal punto di vista dell’impatto ambientale, che però hanno consentito lo sviluppo delle tecnologie di punta per la produzione dell’energia rinnovabile e ha dato una forte spinta all’elettrificazione e alle applicazioni da queste derivate. Nel 2023 lo share di fornitura energetica in Cina era il seguente: carbone 60,9%, petrolio 18,3%, gas 7,92%, nucleare 2,82%, idroelettrico 2,63%, solare-eolico-altre rinnovabili 4,31%, biomassa e waste 3,16% [11]. Nella Tab. 5 sono riportati a confronto i costi energetici per Cina, Italia e Media europea.

Nel 2024 la Cina ha superato i 1200 GW di rinnovabili installate, anticipando di 6 anni il target che si era posta al 2030. Da quanto riportato fino ad ora si desume la strategia adottata a supporto di questo sviluppo, che si può riassumere in “Prima installa il nuovo e poi rimuovi il vecchio”. L’Europa, stretta in un angolo tra gli sviluppi industriali cinesi sulle tecnologie rinnovabili, sull’elettrico e sulla mobilità e quelle americane sull’IT e sull’intelligenza artificiale, dovrebbe probabilmente riflettere di più sul gatto di Deng Xiaoping.

BIBLIOGRAFIA

- [1] C.W. Snyder, *Nature*, 2016, **538**, 226.
- [2] S. Schneider, <https://stephenschneider.stanford.edu/Climate/Overview.html>
- [3] Australian Academy of Science: How climate has changed? [https://science.org.au/our-focus/science-everyone/science-climate-change/2-how-has-climate-changed#:~:text=2.-,How%20has%20climate%20changed?,so%20\(Figure%202.1a\)](https://science.org.au/our-focus/science-everyone/science-climate-change/2-how-has-climate-changed#:~:text=2.-,How%20has%20climate%20changed?,so%20(Figure%202.1a))
- [4] IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) <https://www.ipcc.ch/sr15/faq/faq-chapter-1/>
- [5] IEA <https://pubs.iea-shc.org/solar-heat-worldwide>
- [6] IEA https://iea-pvps.org/trends_reports/trends-in-pv-applications-2024/
- [7] A. Stoppato, *Energy*, 2008, **33**(2), 224.
- [8] <https://www.iea.org/reports/electricity-2026/supply>
- [9] G. van de Kaa *et al.*, *Technological Forecasting & Social Change*, 2020, **153**, 119933.
- [10] <https://www.lifegate.it/la-dove-nasce-la-tecnologia-e-si-avvelena-la-terra>
- [11] <http://www.iea.org/countries/china>
- [12] <https://www.globalpetrolprices.com/China/electricity.prices/>
- [13] <https://www.globalpetrolprices.com/Italy/>
- [14] https://globalpetrolprices.com/electricity_prices/



Insieme, accendiamo l'innovazione.

Entra in SCI

La voce della Chimica in Italia.

