



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.

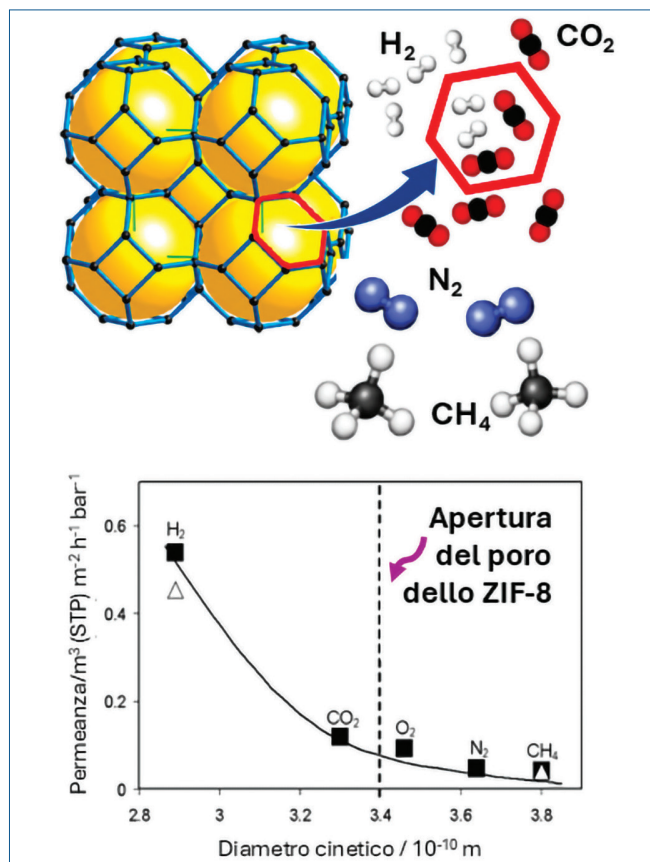


Fig. 1 - Meccanismo di selettività tipo "setaccio molecolare" dello ZIF-8. L'apertura massima del poro è 3,4 Å - diametro che permette il passaggio di CO₂ e H₂ ma non di O₂, N₂ o CH₄. Adattata da [3]

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 modularne 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.

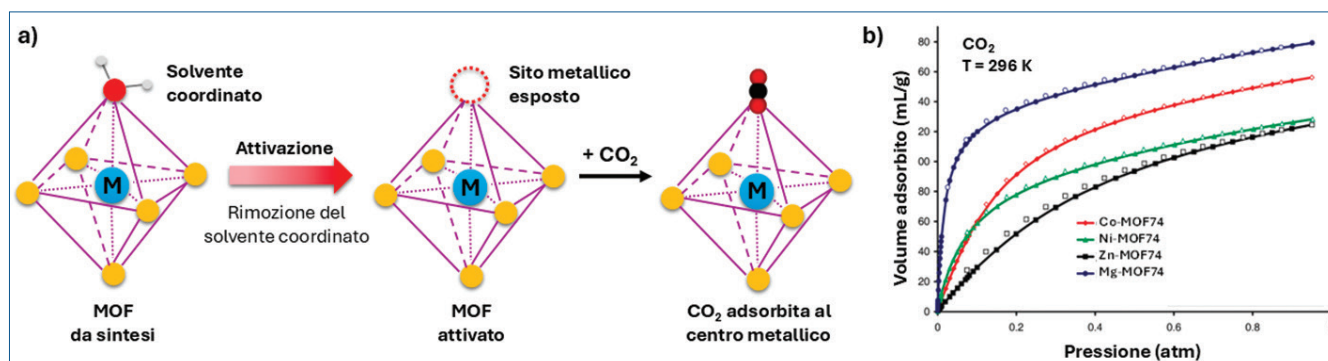


Fig. 2 - a) Schema semplificato di adsorbimento mediato da siti metallici aperti (*open metal sites*). La molecola di solvente coordinata al centro metallico viene rimossa durante l'attivazione del MOF, lasciando un sito di coordinazione vacante accessibile all'adsorbimento selettivo di molecole come 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.

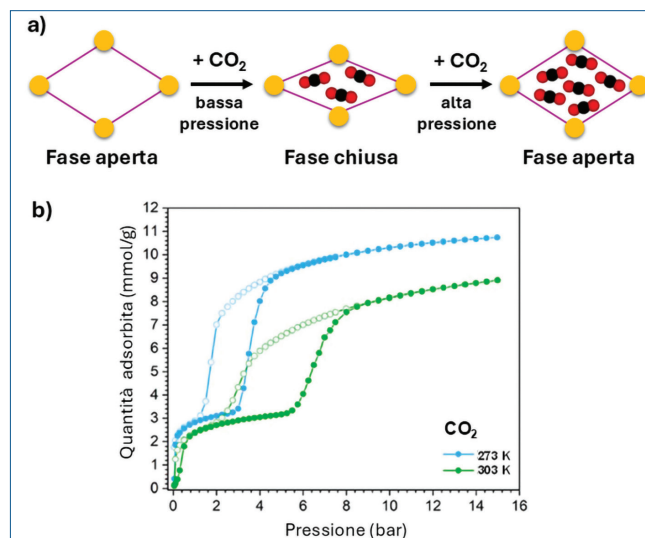


Fig. 3 - a) Schema semplificato del fenomeno di *breathing* indotto dall'adsorbimento di CO_2 a pressioni crescenti, b) isoterme di adsorbimento della CO_2 del MIL-53(Al) a 273 K (azzurro) e 303 K (verde), caratterizzate da un tipico comportamento “a gradino”, nell'intervallo di pressione 0-16 bar. Adattata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

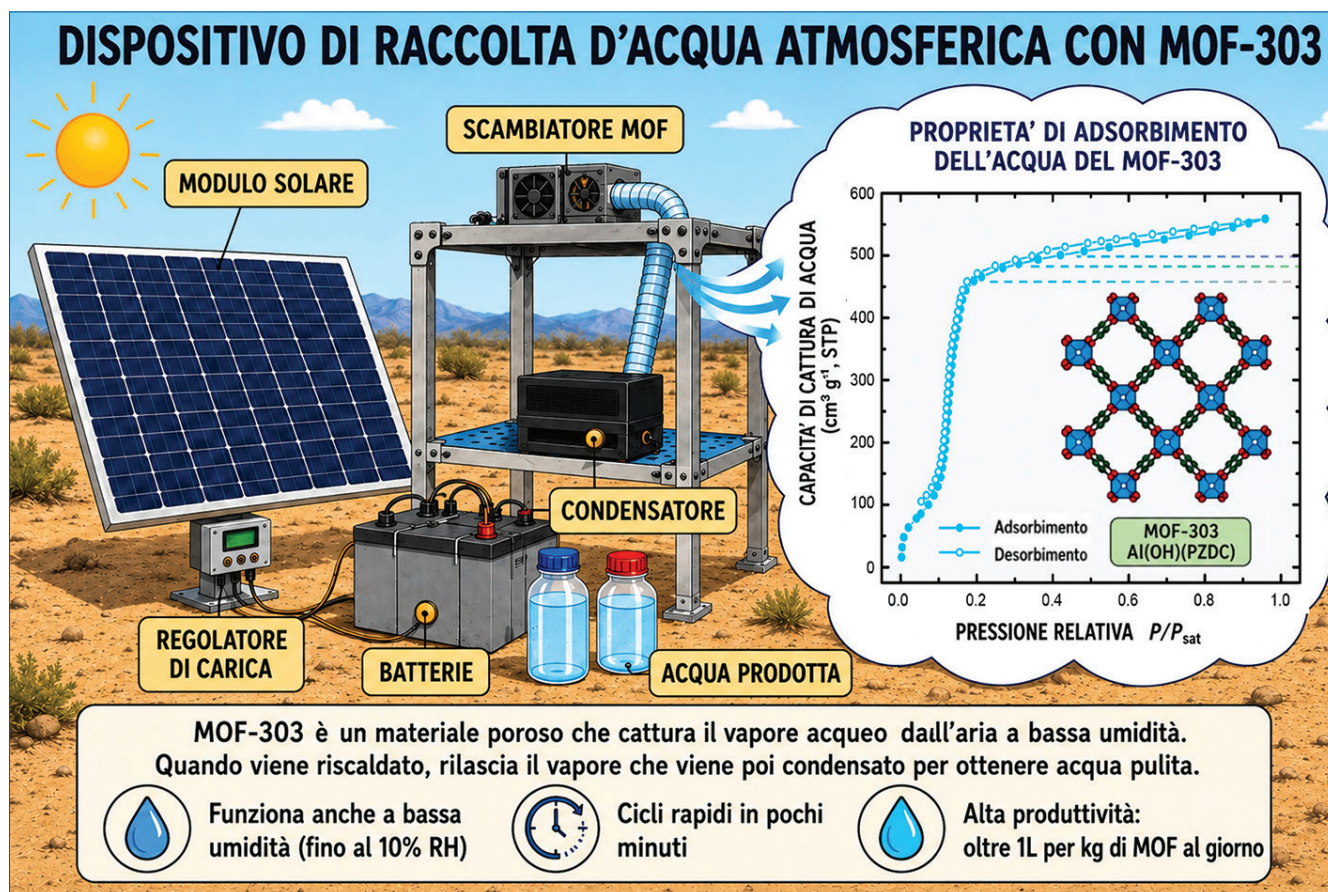


Fig. 4 - Il MOF-303 per la raccolta di acqua dall'atmosfera: struttura cristallografica del materiale, isoterma di adsorbimento dell'acqua e schema di funzionamento del dispositivo sviluppato dal gruppo di Omar M. Yaghi. Adattato da [15]

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, SO_x, NO_x 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 Kärö, 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

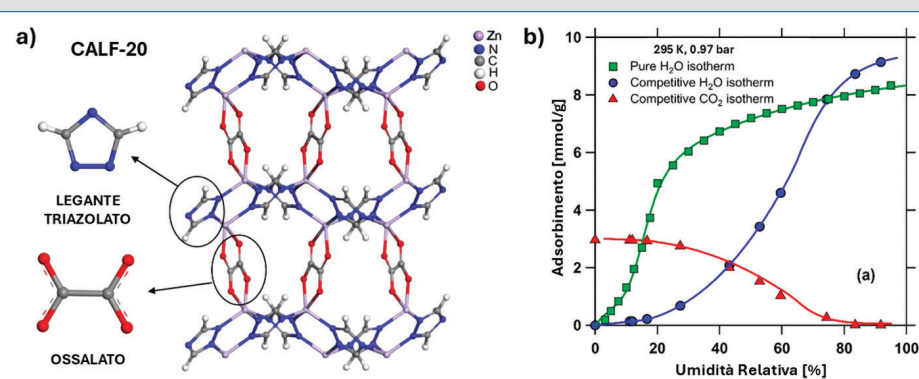


Fig. 5 - a) Struttura cristallografica del CALF-20; b) adsorbimento competitivo di CO₂ e H₂O su CALF-20 a 295 K e 0,97 bar, determinato mediante TGA e prove dinamiche di adsorbimento in colonna. Adattata da [17]

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. Guiootto, 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.