

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

CORSO DI LAUREA IN CHIMICA INDUSTRIALE

ASSORBIMENTO DI INQUINANTI MEDIANTE NANOSTRUTTURE DI
CARBONIO: RECENTI SVILUPPI

Relatore: Prof. Enzo Menna

Laureanda: Erika Polese
(1230198)

Anno Accademico 2021/2022

INDICE

Introduzione.....	2
1. Nanostrutture di carbonio.....	3
1.1. Grafene.....	3
1.2. Ossido di grafene.....	3
1.3. Nanotubi di carbonio.....	4
2. Farmaci antibiotici inquinanti delle acque.....	6
2.1. Ciprofloxacina.....	7
2.2. Sulfametossazolo.....	8
2.3. Tetraciclina.....	8
3. Adsorbimento degli antibiotici mediante CNS.....	10
3.1. Adsorbimento con grafene.....	10
3.2. Adsorbimento con GO.....	12
3.3. Adsorbimento con CNT.....	14
4. Funzionalizzazioni delle CNS e accoppiamenti con altri materiali.....	16
4.1. Funzionalizzazioni del grafene.....	17
4.2. Funzionalizzazioni del GO.....	18
4.3. Aerogel di nanofibre di cellulosa e GO.....	18
4.4. Compositi di GO e RGO con magnetite.....	20
5. Conclusioni.....	22
Bibliografia.....	24

Introduzione

Nei processi di adsorbimento dei contaminanti organici e inorganici, come quelli utilizzati nel trattamento tradizionale dell'acqua potabile, si utilizzano adsorbenti quali materia organica naturale, argilla e carbone attivo. La capacità di adsorbimento di tali substrati è limitata a causa della densità dei siti attivi superficiali, della lentezza della cinetica di adsorbimento nei sistemi eterogenei e della velocità con cui la massa si sposta date le elevate dimensioni, soprattutto in situazioni di bassa porosità. Le nanostrutture di carbonio (CNS) potrebbero essere ottimi sostituti grazie all'elevato rapporto superficie/volume, alle dimensioni e alla distribuzione dei pori e alla chimica di superficie, che può essere modificata mediante funzionalizzazione selettiva. Secondo gli studi di adsorbimento condotti con CNS, queste hanno elevate capacità di adsorbimento, equilibrio ed efficienza in un ampio intervallo di pH.^{1,2}

Tra i principali inquinanti presenti nelle acque vi sono diverse categorie di farmaci. Non sorprende quindi che in letteratura si trovino diversi studi di adsorbimento da parte di nanostrutture di carbonio nei confronti di queste molecole, ed in particolare di antinfiammatori, antibiotici, anticonvulsivi e stimolanti.

In questo elaborato, dopo una breve introduzione sulle CNS, prenderemo in considerazione la categoria dei farmaci antibiotici valutandone brevemente le fonti, le quantità presenti e le conseguenze che derivano dalla loro presenza nelle acque. In seguito, basandoci su recenti ricerche, analizzeremo i meccanismi d'azione relativi all'adsorbimento di determinati farmaci antibiotici tramite l'utilizzo delle CNS e loro eventuali funzionalizzazioni e modificazioni evidenziandone le eventuali influenze e valutando infine l'efficacia di questi adsorbenti.

1. Nanostrutture di carbonio

Le CNS costituiscono una vasta famiglia di allotropi del carbonio che comprende fullereni, nanotubi di carbonio, grafene, nanoconi, nanodiamanti e nanocipolle. Tra questi, hanno avuto particolare rilevanza nel trattamento delle acque per la rimozione di farmaci inquinanti, i materiali grafenici, ovvero grafene, ossido di grafene, nanotubi di carbonio e le relative forme funzionalizzate, ed è proprio su questi nanomateriali che andremo a focalizzarci.

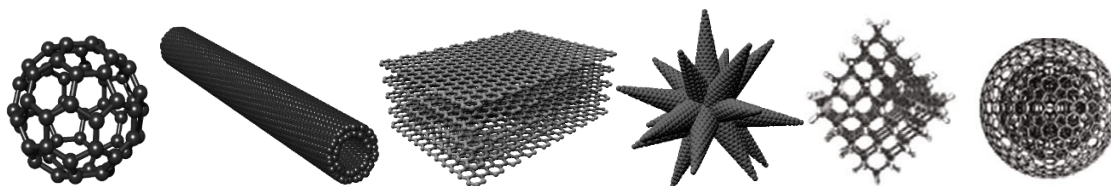


Figura 1.1: Rappresentazione delle nanostrutture di carbonio. Partendo da sx: fullerene, nanotubo, grafene, nanoconi, nanodiamante e nanocipolla.¹

1.1. Grafene

Il grafene puro a singolo strato è costituito da atomi di carbonio sp^2 disposti in un reticolo planare esagonale, detto anche a nido d'ape, confinato in due dimensioni. Grazie all'ampia superficie, all'elevata idrofobicità superficiale e alla struttura aromatica ricca di elettroni π , il grafene è in grado di adsorbire molti contaminanti organici idrofobici. In particolare, ha un'elevata affinità con le molecole contenenti elettroni π , che possono interagire con la superficie polarizzata del grafene tramite l'accoppiamento di elettroni π - π e interazioni di van der Waals. I nanoscheletri di grafene sono stati ottenuti per la prima volta mediante esfoliazione meccanica della grafite e deposizione chimica da vapore (CVD). Questi due metodi sono poco efficaci per la produzione su larga scala, l'ostacolo principale riguarda il superamento delle enormi forze di van der Waals interstrato.³

1.2. Ossido di grafene

La preparazione dell'ossido di grafene (GO), a differenza dei processi di ossidazione di altri materiali carboniosi, è conveniente e offre il potenziale per una produzione su larga scala. Inoltre, i gruppi funzionali presenti nella struttura permettono di modificare il materiale in base alle esigenze. Rispetto ad altri nanomateriali a base di carbonio, il GO può essere un materiale più ecologico e con una migliore biocompatibilità.⁴ GO presenta lo stesso scheletro del grafene puro, ma differisce per la presenza dei gruppi funzionali (presenti principalmente sui bordi, ma

in parte anche sul piano basale), tutti a base di ossigeno (carbossili, carbonili, epossidi e idrossili) che comportano l'aumento di idrofilia e la spaziatura tra i vari strati. Il metodo più utilizzato per la sintesi di GO è il metodo di Hummers, in cui la grafite viene ossidata mediante trattamento con KMnO_4 e NaNO_3 in H_2SO_4 concentrato. Questa procedura comporta la generazione di gas tossici NO_2 , N_2O_4 e/o ClO_2 .⁵ Il gruppo di ricerca di Marcano et al. ha proposto una procedura, detta “metodo di Hummers migliorato” che prevede l'ossidazione della grafite con KMnO_4 e una miscela 9:1 di $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ concentrato. In questo modo si ottiene una maggiore quantità di GO con meno difetti nel piano basale rispetto al GO preparato con il metodo di Hummers. I vantaggi del metodo migliorato sono il protocollo più semplice, la resa più elevata e l'assenza di generazione di gas tossici durante la preparazione. La fonte più comune di grafite utilizzata per le reazioni chimiche, compresa la sua ossidazione, è la grafite in fiocchi e il GO preparato dalla grafite in fiocchi può essere facilmente disperso in acqua.⁴

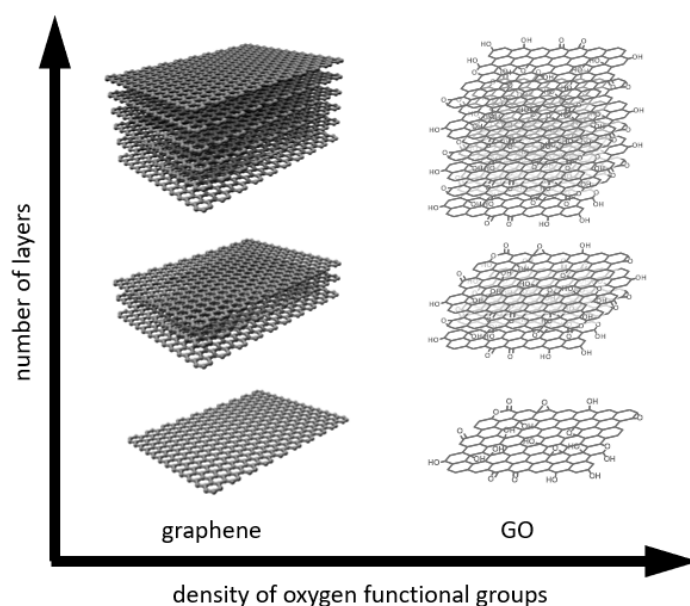


Figura 1.2: Strutture del grafene puro e ossido di grafene.

1.3. Nanotubi di carbonio

I CNT hanno forma cilindrica costituita da atomi di carbonio ibridati sp^2 , disposti in uno schema esagonale: si può considerare la struttura dei CNT come un foglio di grafene arrotolato in un cilindro. I CNT sono un materiale intermedio tra i fullereni e la grafite, infatti le estremità di alcuni CNT sono chiuse con calotte di tipo fullerenico. Il loro rapporto tra lunghezza (nell'ordine dei micron o dei millimetri) e diametro (nell'ordine dei nanometri) è molto elevato e ciò determina la loro resistenza meccanica e la loro rigidità. I CNT si differenziano in base al

numero di strati di carbonio, infatti possono essere a parete singola (SWCNT), a parete doppia (DWCNT) e a parete multipla (MWCNT).⁶

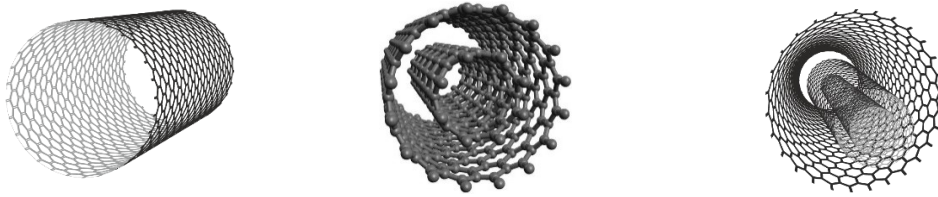


Figura 1.3: Nanotubi di carbonio a parete singola (SWCNT), doppia (DWCNT) e multipla (MWCNT).^{7,8}

I SWCNT sono costituiti da un unico strato di grafene con diametri dell'ordine di 1-2 nm e hanno la tendenza ad essere curvi. I MWCNT sono costituiti da più strati di grafene arrotolati su sé stessi a formare tubi concentrici con diametri diversi. La lunghezza e il diametro di queste strutture differiscono molto da quelle dei SWCNT e, di conseguenza, anche le loro proprietà sono molto diverse. La conduttività dei MWCNT è inferiore a quella dei SWCNT poiché la quantità di carbonio sp^2 è minore, a causa di una maggiore densità di difetti. Fanno parte dei MWCNT, i DWCNT, che hanno morfologia e proprietà molto simili a quelle dei SWCNT.⁹

Esistono vari modi per sintetizzare CNT, i principali per la produzione su larga scala sono la CVD, la scarica ad arco e l'ablazione laser. Tra questi, la CVD è il metodo più utilizzato per via della produzione di massa continua e del basso costo, inoltre è superiore in termini di resa e purezza ed è l'unico metodo praticabile per il controllo strutturale e dei parametri di crescita. In breve, nella CVD, un vapore di idrocarburi (ad esempio metano, CH_4) viene messo a contatto con nanoparticelle metalliche riscaldate e viene decomposto in carbonio e idrogeno. L'idrogeno si allontana con il flusso di gas riducente, mentre il carbonio si dissolve nel catalizzatore metallico. In seguito alla variazione di temperatura, viene raggiunto il limite di solubilità del carbonio nel metallo e di conseguenza, le particelle di carbonio decomposte precipitano e cristallizzano per formare i CNT.¹⁰

I CNT utilizzati negli studi presi in considerazione, hanno lunghezza compresa tra 5 e 15 μm e diametro esterno inferiore a 2 nm per SWCNT e compreso tra 10 e 30 nm per MWCNT.^{11,12}

2. Farmaci antibiotici inquinanti delle acque

Tra i vari prodotti farmaceutici presenti negli ecosistemi del suolo e dell'acqua, ci sono gli antibiotici, che sono essenziali per il mantenimento della salute umana e animale. Gli antibiotici sono antimicrobici in grado di uccidere o inibire la crescita di microrganismi, nello specifico batteri nell'uomo e negli animali.¹³ Le quantità più elevate di antibiotici nelle acque si trovano soprattutto in aree ad elevata antropizzazione, ad esempio nelle acque reflue generate da ospedali, ambulatori e cliniche veterinarie. Basse concentrazioni sono solitamente rilevate negli ambienti naturali. Gli antibiotici vengono escreti principalmente come sostanza madre attiva nelle feci e nelle urine ed entrano nell'ambiente attraverso le acque reflue e il letame. Vengono escreti in parte in forma invariata, in parte sotto forma di metaboliti poiché, pur essendo scarsamente metabolizzati, subiscono una serie di processi negli organismi umani e animali per ottenere l'effetto desiderato. Altre fonti di contaminazione dell'ambiente acquatico sono rappresentate dagli antibiotici immessi per prevenzione nelle vasche degli allevamenti ittici, dai rifiuti medici non smaltiti correttamente e dall'uso agricolo di liquami e fanghi utilizzati come fertilizzanti che portano alla contaminazione del suolo e, di conseguenza, anche delle acque sotterranee.¹³ Una volta entrati nell'ambiente, gli antibiotici possono influenzare i funzionamenti delle comunità microbiche che svolgono un ruolo fondamentale nei processi ecologici, soprattutto nel mantenimento della qualità del suolo e dell'acqua. Di conseguenza, si ha lo sviluppo della resistenza batterica, ovvero un adattamento naturale dei microrganismi contro le sostanze che cercano di impedirne la crescita. Più precisamente, si riferisce alla capacità di un microrganismo di sopravvivere e moltiplicarsi, nonostante la presenza di una molecola biocida come un antibiotico.

L'Agenzia Europea per i Medicinali (EMA), suggerisce un limite di concentrazione per le acque superficiali di 10 ng/L, al di sotto del quale non è necessario effettuare ulteriori test di tossicità del farmaco. Se nella prima fase dei controlli la concentrazione di un farmaco o dei suoi metaboliti è > 10 ng/L, è richiesta una seconda fase di rischio quantitativo che stimi gli effetti ambientali del farmaco.¹¹

Alcuni antibiotici, come le penicilline, sono facilmente degradabili, mentre altri, come i fluorochinoloni (ad esempio la ciprofloxacina), le tetracicline e i sulfonamidici sono molto più persistenti e quindi rimangono più a lungo nell'ambiente, si diffondono maggiormente e si accumulano in concentrazioni più elevate.¹¹

Considerando le varie classi di antibiotici, i più studiati in letteratura a livello di adsorbimento con le nanostrutture di carbonio sono: ciprofloxacina (CIP, classe dei fluorochinoloni); sulfametossazolo (SMX, classe dei sulfonamidici); tetraciclina (TC, classe delle tetracicline).

Tabella 1: concentrazione media di ciprofloxacina, tetraciclina e sulfametossazolo in alcuni Paesi europei.¹³

	CONCENTRAZIONE MEDIA (ng/L)	PAESE
CIP	320	Svezia (Kristianstad)
	861	UK
	399	Spagna (Girona)
	2200	Italia (regioni del nord)
	219	Portogallo (Coimbra)
SMX	323	Croazia (Zagabria)
	220	Repubblica Ceca
	119	Grecia (Preveza)
	290	Spagna (Girona)
	440	Italia (regioni del nord)
	912	Portogallo (Coimbra)
TC	32	Portogallo (Coimbra)

2.1. Ciprofloxacina

La ciprofloxacina (CIP) è un antibiotico fluorochinolonico, caratterizzato da un'elevata solubilità acquosa e da un'alta stabilità nei sistemi di acque reflue. Dal punto di vista chimico, CIP è un acido 1-ciclopropil-6-fluoro-4-ossido-7-piperazin-1-il-chinolone-3-carbossilico. Possiede un'estesa parte aromatica e gruppi funzionali adatti al legame a idrogeno. CIP è un composto zwitterionico che mostra due valori di pKa ($pK_{a1} = 6.1$; $pK_{a2} = 8.7$). Si presenta in forma cationica a $pH < 6.1$ per la protonazione del gruppo amidico ciclico. A $6.1 < pH < 8.7$ esiste in forma zwitterionica a causa della deprotonazione del gruppo carbossilico e, a $pH > 8.7$, è presente in forma anionica per la deprotonazione del gruppo amidico ciclico.

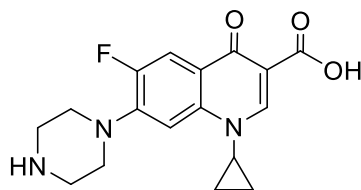


Figura 2.1: Rappresentazione della molecola di CIP

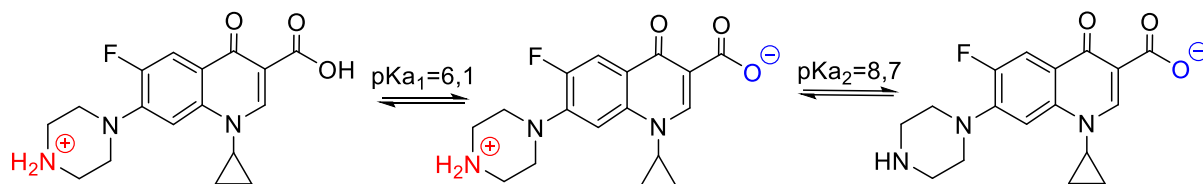


Figura 2.2: equilibrio acido-base di CIP

2.2. Sulfametossazolo

Il sulfametossazolo (SMX) è un antibiotico sulfamidico (4-amino-N-(5-metilisossazol-3-il)-benzensulfonamide) che mostra un'elevata mobilità e una bassa degradazione nell'ambiente. SMX è un composto zwitterionico che mostra due valori di pKa ($pK_{a1} = 1.7$; $pK_{a2} = 5.6$): si presenta in forma cationica a $pH < 1.7$, in forma zwitterionica a $1.7 < pH < 5.6$ e in forma anionica a $pH > 5.6$.

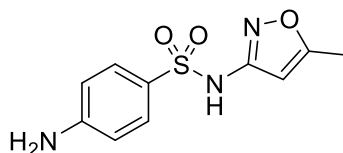


Figura 2.3: Rappresentazione della molecola di SMX

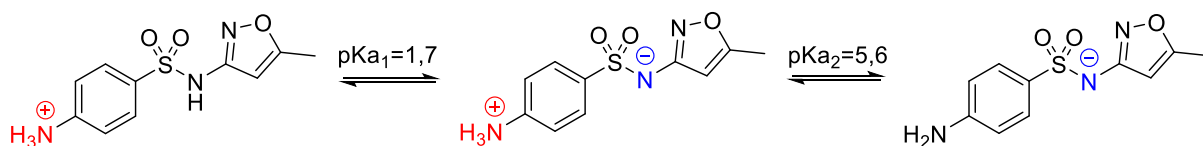


Figura 2.4: Equilibrio acido-base di SMX

2.3. Tetraciclina

La tetraciclina (TC) è poco solubile in acqua e ha carattere anfotero. TC è un composto zwitterionico che mostra tre valori di pKa ($pK_{a1} = 3.3$; $pK_{a2} = 7.7$; $pK_{a3} = 9.7$). Quando il pH è inferiore a 3.3, la TC esiste come catione a causa della protonazione del gruppo dimetilammonio. A pH compresi tra 3.3 e 7.7, il TC esiste come zwitterione a causa della perdita di

un protone dal sistema tricarbonilico. A pH superiori a 7,7, il TC esiste come anione a causa della perdita di protoni dal sistema fenolico a dichetone e dal gruppo dimetil-ammonio.

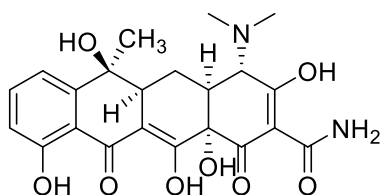


Figura 2.5: Rappresentazione della molecola TC

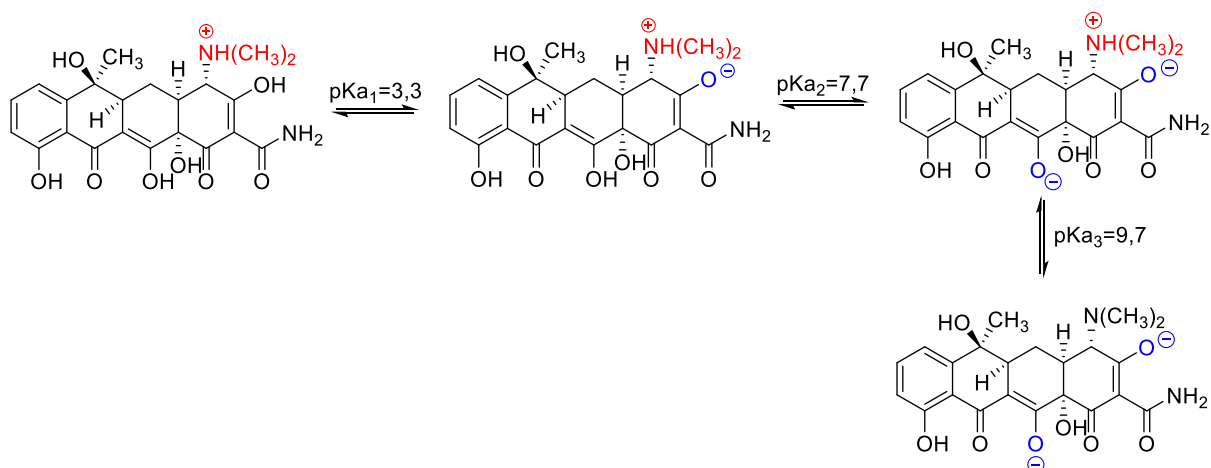


Figura 2.6: equilibrio acido-base di TC

3. Adsorbimento degli antibiotici mediante CNS

A questo punto andremo a descrivere i meccanismi che controllano l'adsorbimento dei tre antibiotici sopra descritti da parte del grafene, del GO e dei CNT tenendo in considerazione l'influenza del pH della soluzione. Le concentrazioni utilizzate nei diversi studi sono superiori alle concentrazioni rilevanti per l'ambiente, ma sono necessarie per gli intervalli sperimentali richiesti riguardo il limite di rilevamento degli antibiotici e la capacità di adsorbimento delle CNS.

Tabella 2: capacità di adsorbimento e interazioni degli antibiotici CIP, SMX e TC con grafene, GO e CNT.^{3,11,12,15,16,17,18,20}

	ANTIBIOTICO	CAPACITÀ DI ADSORBIMENTO (mg/g)	INTERAZIONI
GRAFENE	CIP	322.6	π - π EDA
	SMX	239.0	π - π EDA, π - π stacking
	TC	240.4	π - π EDA, catione- π , van der Waals
GO	CIP	379.0	elettrostatiche
	SMX	323.0	π - π EDA, π - π stacking
	TC	240.0	π - π EDA, catione- π , π - π stacking
CNT	CIP	724.0 (SW) 475.0 (MW)	idrofobiche, elettrostatiche
	SMX	77.7	π - π EDA, π - π stacking, idrofobiche
	TC	269.5 (MW)	π - π EDA, van der Waals

3.1. Adsorbimento con grafene

Dagli studi condotti da Zhu et al.,¹⁵ Chen et al.³ e Sui et al.¹⁶, rispettivamente su CIP, SMX e TC, si può osservare che il processo di adsorbimento è dominato dalle interazioni π - π donatore-accettore di elettroni (EDA) tra accettori di elettroni π e regioni ricche di elettroni π sulle superfici del grafene.

La molecola di CIP contiene anelli benzenici legati a F e N, che grazie alla loro forte capacità di sottrarre elettroni, li rendono accettori di elettroni in grado di esercitare un'interazione π - π EDA con la superficie del grafene.¹⁵

Nel caso di SMX, oltre alle forze di attrazione per dispersione (π - π stacking), l'anello benzenico sostituito e il gruppo eterociclico aromatico delle sulfonammidi possono esercitare un'interazione π - π EDA con le superfici del grafene. Il gruppo solforico, che sottrae elettroni, attira elettroni dall'anello aromatico, rendendolo un efficace accettore di elettroni π . Inoltre, la densità di elettroni π del gruppo eterociclico è ulteriormente diminuita dall'atomo di ossigeno contenuto a causa della sua elevata elettronegatività.³

Per quanto riguarda TC, il grafene ha interagito principalmente attraverso l'interazione π - π EDA, grazie all'elevata capacità di attrarre elettroni del gruppo chetonico che rende TC accettore di elettroni π . Un altro meccanismo di interazione è il legame catione- π . A causa del valore elevato della pK_{a3} (9.69), il gruppo $N(CH_3)_2$ è facilmente protonato e poiché la superficie del grafene e le molecole di TC formano complessi faccia a faccia, i gruppi $NH(CH_3)^{2+}$ possono facilmente interagire con la superficie del grafene attraverso il legame catione- π . Inoltre, la molecola di TC ha una grande struttura ad anello e la superficie del grafene ha un'affinità di van der Waals molto elevata. Di conseguenza, è probabile che si verifichino intense forze di van der Waals tra la superficie del grafene e le molecole di TC.¹⁶

Con la variazione del pH della soluzione da 2 a 9, si ha la speciazione degli antibiotici in base ai loro valori di pK_a che influenzano le interazioni π - π EDA con il grafene e ciò comporta una variazione della capacità di adsorbimento. Il grafene ha un potenziale zeta pari a zero a $pH=3.9$ ed è quindi carico negativamente in quasi tutto l'intervallo di pH .¹⁵ In generale, si ha una diminuzione della capacità di adsorbimento dei tre antibiotici con l'aumento del pH .

L'adsorbimento di CIP diventa meno favorevole con il graduale aumento sopra a 6.1 (pK_{a1}) del pH della soluzione, in cui si passa progressivamente dalla forma cationica alla forma neutra/zwitterionica e anionica ($pK_{a2}=8.7$) di CIP, perché le interazioni elettrostatiche attrattive con il grafene diventano di natura repulsiva.¹⁴

Per SMX non è stato osservato alcun adsorbimento a $pH=9$ perché entrambi i gruppi funzionali dello SMX sono deprotonati e la solubilità è aumentata. Di conseguenza, diminuisce la capacità di sottrarre elettroni dell'anello p-ammino-sulfonammidico e sopprime le interazioni π - π EDA

con le strutture π -donatrici del grafene. Invece a pH=2, in cui SMX è presente principalmente in forma neutra e in piccola parte in forma cationica, l'adsorbimento è aumentato drasticamente nonostante non ci siano interazioni elettrostatiche con il grafene e la solubilità sia leggermente aumenta. Ciò è dovuto alle specie SMX caricate positivamente che facilitano l'interazione π - π EDA promuovendo la capacità di sottrarre elettroni.³

Anche per TC si ha un effetto minore sull'adsorbimento con l'aumento del pH della soluzione poiché, a partire da pH=3.3, diminuiscono progressivamente le specie cationiche e aumentano le interazioni repulsive con il grafene.¹⁶

3.2. Adsorbimento con GO

L'adsorbimento con GO è stato sperimentato dai gruppi di ricerca di Chen et al.¹⁷ per CIP e SMX e di Ghadim et al.¹⁸ per TC. Dagli studi risulta che il processo sia controllato principalmente dall'attrazione π - π EDA sui piani basali, tranne per quanto riguarda CIP, in quanto il suo adsorbimento è avvenuto per attrazione elettrostatica. Inoltre, l'adsorbimento di TC è stato anche caratterizzato dall'interazione cationi- π .

CIP contiene due gruppi funzionali carichi e una struttura π carente dal punto di vista elettrostatico, per questo motivo può interagire sia con i bordi del GO funzionalizzati sia con la struttura aromatica all'interno dei piani basali del GO. Dallo studio condotto da Li et al., è stato evidenziato che nelle condizioni sperimentali, si verifica un'attrazione elettrostatica tra la specie cationica CIP e i gruppi carbossilici o fenolici sul GO, in particolare sui bordi.¹⁷

L'attrazione elettrostatica tra i gruppi funzionali del GO e lo SMX è trascurabile perché entrambi hanno cariche negative o nulle. L'adsorbimento di SMX su GO avviene tramite le stesse interazioni che comportano l'adsorbimento con grafene, ovvero l'anello benzenico sostituito dell'SMX, grazie al gruppo solforico, e il gruppo eterociclico aromatico, grazie all'ossigeno contenuto, possono generare un'interazione π - π EDA con le superfici di grafene del GO.¹⁷

L'interazione π - π EDA tra TC e GO avviene tra la struttura ad anello, grazie alla presenza del gruppo chetonico e la superficie di GO. Il legame catione- π avviene, come nel caso dell'adsorbimento del grafene, tra il gruppo amminico facilmente protonato della molecola di TC e gli elettroni π del grafene. Il TC e SMX interagiscono in modo appropriato con il GO

anche attraverso la dispersione tra i sistemi bulk sulla superficie del GO (stacking π - π) poiché contengono anelli benzenici.¹⁸

Il GO si disperde bene nella soluzione acquosa grazie alla presenza di gruppi funzionali contenenti ossigeno e quindi possiede un'area superficiale di contatto con gli antibiotici più elevata. Tuttavia, i gruppi funzionali hanno interrotto la rete sp^2 estesa del GO e reso la sua superficie idrofila, con conseguente diminuzione della capacità di adsorbimento della tetraciclina su base unitaria di superficie. Infatti, come si può vedere dalla Tabella 2, la capacità di assorbimento tra grafene e GO per TC è praticamente la stessa, mentre aumenta per CIP e SMX.

La speciazione del gruppo funzionale del GO cambia con il pH. In genere, il gruppo funzionale alchil-carbossilico (COOH) ha un $pK_a=4.5$. Pertanto, a $pH=2$, tutti i gruppi carbossilici sono protonati, a $pH=5$, circa l'80% dei gruppi carbossilici sono deprotonati e diventano carichi negativamente; a $pH=9$, tutti i gruppi carbossilici sono carichi negativamente dopo la deprotonazione. Il gruppo alchil-idrossile possiede un $pK_a > 15$, quindi la speciazione non cambia nelle condizioni sperimentali utilizzate in questi lavori. L'alternanza della carica del GO, dovuta ai vari gruppi funzionali presenti sulla sua superficie, può alterare la stabilità dei fogli di GO, e quindi influenzare l'assorbimento degli antibiotici.

La capacità di adsorbimento del CIP con GO ha raggiunto il valore più basso a $pH=2$, il che potrebbe essere attribuito alla diminuzione dell'attrazione elettrostatica perché sia i gruppi funzionali del GO che il CIP erano protonati e all'aumento della solubilità delle specie cariche del CIP. A $pH=5$ si ha il massimo valore di adsorbimento dovuto alle cariche di segno opposto. A $pH=9$ si ha una leggera diminuzione, perché una parte di CIP inizia a presentare carica negativa in seguito alla deprotonazione, ma una quantità considerevole è ancora carica positivamente e si può quindi prevedere una forte attrazione elettrostatica tra i CIP e i gruppi carbossilici del GO carichi negativamente.¹⁷

Il pH della soluzione può influenzare l'interazione π - π EDA tra SMX e GO esattamente come nel caso del grafene. A $pH=2$, la protonazione del gruppo funzionale favorisce la densità elettronica della struttura π sia per SMX che per GO, pertanto la variazione dell'interazione π - π EDA può essere trascurabile, ma si ha un aumento della solubilità di SMX e quindi una diminuzione dell'adsorbimento. A $pH=5$, l'adsorbimento è massimo come per CIP. Invece, a $pH=9$, la deprotonazione diminuisce l'abilità di sottrarre elettroni π dell'anello p-ammino

sulfonamidico e sopprime le interazioni π - π EDA con le strutture π -donatrici del grafene. In generale, l'assorbimento degli antibiotici sulfonamidici può ridursi con l'aumento del pH della soluzione.¹⁷

TC ha cariche variabili su diversi siti a seconda del pH della soluzione. Aumentando il pH da 2 a 7, l'adsorbimento del TC sul GO aumenta. Il massimo adsorbimento si verifica a pH=7. A pH>7, le percentuali di adsorbimento diminuiscono perché sia TC che GO sono carichi negativamente.¹⁸

3.3. Adsorbimento con CNT

L'area superficiale e la porosità interstiziale sono due parametri significativi sull'efficienza di rimozione, soprattutto per i CNT. Gli SWCNT forniscono l'area superficiale più elevata e il maggiore volume totale di pori. Per questo motivo, gli SWCNT hanno generalmente mostrato un coefficiente di adsorbimento molto più elevato rispetto agli MWCNT poiché lo spazio interstiziale negli aggregati di MWCNT potrebbe non essere completamente disponibile per l'adsorbimento a causa dell'effetto di setacciamento molecolare.¹¹ Le superfici dei SWCNT e MWCNT hanno un potenziale zeta pari a zero a pH molto basso (< 3) a causa della dissociazione dei gruppi funzionali acidi di superficie, quindi entrambi hanno superfici cariche negativamente nell'intervallo di pH considerato ($4 < \text{pH} < 10$).¹² I CNT prodotti per CVD, infatti, non presentano una purezza al 100%, ma contengono difetti strutturali, particelle di catalizzatore residue e una piccola percentuale di gruppi funzionali.¹⁹

Iniziando con CIP, dallo studio condotto da Ncibi et al.²⁰, si è visto come le interazioni idrofobiche controllino l'adsorbimento del CIP zwitterionico, mentre le interazioni elettrostatiche sono il meccanismo dominante per l'adsorbimento del CIP ionico. La repulsione elettrostatica si è verificata tra le molecole di CIP e le superfici dei CNT a pH < 4.0 e a pH > 8.7 a causa dello stesso segno di carica. L'aumento dell'assorbimento elettrostatico si ha nell'intervallo $4.0 < \text{pH} < 6.1$ a causa delle cariche opposte tra le molecole di CIP e la superficie dei CNT. A $6.1 < \text{pH} < 8.7$, l'interazione elettrostatica si indebolisce, mentre l'interazione idrofobica aumenta e diventa dominante a causa della maggiore idrofobicità di CIP zwitterionico, che trova valore massimo a pH=7 in cui si riscontra la maggiore capacità di adsorbimento.²⁰

Prendendo ora in considerazione SMX, il meccanismo che controlla il suo adsorbimento su CNT è ancora in gran parte sconosciuto. SMX ha una bassa idrofobicità, quindi l'effetto idrofobico è un fattore che contribuisce in misura minore all'adsorbimento. I meccanismi identificati e riportati dallo studio di Tian et al.¹¹, sono dovuti a interazioni π - π EDA e π - π stacking tra l'anello benzenico e il gruppo eterociclico aromatico di SMX e le superfici di grafene, esattamente come con i due adsorbenti analizzati in precedenza, grafene e GO. A pH > 5.6, una porzione significativa di SMX è deprotonata quindi il gruppo sulfamidico carico negativamente rende la molecola molto meno idrofobica e molto più debole nella capacità di accettare elettroni. Di conseguenza, l'adsorbimento di SMX deprotonato è notevolmente ridotto rispetto alla forma neutra protonata.¹¹

Anche le proprietà di adsorbimento di TC sui CNT non sono state adeguatamente stimate. TC ha diversi gruppi funzionali capaci di accoppiamento elettronico, che rendono la molecola solubile in acqua, ma non ripartibile in una fase idrofobica non polare. Di conseguenza, il gruppo di ricerca di Zhang et al.¹², ha dimostrato che tra le molteplici funzionalità delle tetracicline e le corrispondenti strutture sulla superficie dei CNT esistono varie interazioni più o meno specifiche, come forze di van der Waals e interazioni π - π EDA con la superficie dei CNT, le stesse che avvengono con grafene e GO. Il meccanismo proposto di interazione π - π EDA è supportato dall'effetto del pH. Infatti, l'aumento del pH al di sopra di 7 facilita la deprotonazione del gruppo amminico carico e dei gruppi enolici protonati e quindi indebolisce la capacità di accettare elettroni, sopprimendo l'interazione π - π EDA con la superficie del grafene con conseguente diminuzione della capacità di adsorbimento. La variazione di idrofobicità della tetraciclina mediata dal pH è molto ridotta e può essere esclusa come causa primaria dell'effetto del pH sull'adsorbimento.¹²

4. Funzionalizzazioni delle CNS e accoppiamenti con altri materiali

Sebbene le CNS dimostrino grandi capacità di adsorbimento, le loro caratteristiche, il loro recupero e la loro rigenerazione sono i principali ostacoli per l'applicazione su larga scala.

Ad esempio, il grafene dimostra scarsa disperdibilità e stabilità nelle soluzioni acquose e queste limitazioni potrebbero essere risolte attraverso la funzionalizzazione della superficie.³ La funzionalizzazione consiste nel modificare la chimica della superficie del materiale introducendo gruppi funzionali che ne modificano la reattività e/o la polarità, per fornire proprietà specifiche e permette un migliore accoppiamento con altre sostanze a livello molecolare, ad esempio l'instaurarsi di legami con specifici inquinanti.

Per quanto riguarda il recupero e la rigenerazione degli adsorbenti, le CNS potrebbero essere accoppiate a materiali porosi o arricchite di particelle magnetiche.¹⁵

Di seguito analizziamo alcuni esempi di funzionalizzazioni e di accoppiamenti delle CNS con altri materiali.

Tabella 3: capacità di adsorbimento e interazioni degli antibiotici CIP, SMX, e TC con CNS funzionalizzate e accoppiate con aerogel e particelle magnetiche.^{3,21,22,23,24,25,26}

		ANTIBIOTICO	CAPACITÀ DI ADSORBIMENTO (mg/g)	INTERAZIONI
GRAFENE FUNZIONALIZZATO	-NH ₂	SMX	40.6	π - π EDA, elettrostatiche
	-COOH		20.5	π - π EDA
	-OH		11.5	π - π EDA
CNT FUNZIONALIZZATI	MH	CIP	-	π - π EDA, elettrostatiche, idrofobiche
	MC MG	SMX	-	
AEROGEL	CNF/GO	SMX	302.7	elettrostatiche, π - π stacking, π -p stacking, legami a idrogeno
		TC	454.6	
ADSORBENTI MAGNETICI	RGO-M	CIP	18.22	π - π EDA, elettrostatiche, catione- π
		SMX	-	π - π EDA, idrofobiche
	GO-MPs	TC	39.1	π - π EDA, π - π stacking

4.1. Funzionalizzazioni del grafene

Dallo studio condotto dal gruppo di ricerca di Chen et al.³, si possono osservare gli effetti della funzionalizzazione della superficie del grafene con gruppi amminici ($-NH_2$), carbossilici ($-COOH$) e idrossilici ($-OH$), per l'adsorbimento di SMX.

La capacità di adsorbimento è diminuita per tutte e tre le funzionalizzazioni rispetto al grafene nativo, analizzato precedentemente, sempre dal lavoro svolto da Chen et al.³ In particolare, l'adsorbimento si è ridotto passando rispettivamente dal grafene- NH_2 , al grafene- $COOH$ e al grafene- OH e ciò può essere spiegato dalle reazioni necessarie ad introdurre le funzionalizzazioni (ossidazione, funzionalizzazione e riduzione) che portano ad una riduzione dei siti π - π e ad un aumento dei difetti sulla superficie dell'adsorbente.

La variazione del pH contribuisce in modo importante alla variazione della capacità di adsorbimento poiché altera la carica dei gruppi funzionali. Le pKa di grafene- NH_2 , grafene- $COOH$ e grafene- OH sono di circa 10, 5 e 10, rispettivamente. Considerando il pH=6, in cui SMX si trova in forma anionica, il grafene- NH_2 è presente in forma cationica quindi si crea un'interazione elettrostatica; il grafene- $COOH$ presenta cariche in parte negative, di conseguenza l'interazione elettrostatica è di tipo repulsivo, ma potrebbero crearsi legami a idrogeno; infine, il grafene- OH è nella sua forma neutra perciò le interazioni sono molto limitate. A pH=2, SMX si trova in parte in forma cationica, il grafene- NH_2 è, a sua volta, in forma cationica, mentre il grafene- $COOH$ e il grafene- OH sono nella loro forma neutra. Con la diminuzione del pH della soluzione, al contrario del grafene non modificato in cui l'adsorbimento subisce un incremento, non si hanno avuto grandi variazioni con il grafene funzionalizzato con i gruppi carbossilici e idrossilici. Questo indica che le interazioni elettrostatiche non sono un processo dominante e la causa della minor capacità adsorbente è probabilmente dovuta al fatto che le interazioni π - π EDA sono più deboli. Per quanto riguarda il grafene funzionalizzato con i gruppi amminici, si ha addirittura una diminuzione dell'efficacia adsorbente perché entrambe le specie sono cariche positivamente e si può intuire che le interazioni elettrostatiche svolgono un ruolo importante nell'adsorbimento di SMX con grafene- NH_2 .³

4.2. Funzionalizzazioni dei CNT

Anche i MWCNT possono essere funzionalizzati, in particolare idrossilati (MH), carbossilati (MC) e grafitizzati (MG), ovvero trattati termicamente ad elevate temperature ($>1800^{\circ}\text{C}$) per rimuovere i difetti microstrutturali e le particelle di catalizzatore residue.¹⁹

Tabella 4: Percentuali di atomi di ossigeno e gruppi funzionali presenti nei CNT funzionalizzati.²¹

	O%	Gruppi funzionali (wt%)
MG	<0.1	<0.1
MC	4.2	2.19
MH	4.1	4.28

Due esempi sono gli studi condotti da Li et al.²¹ e da Zhang et al.²², rispettivamente riguardo l'adsorbimento di CIP e SMX. In generale, si può dire che la capacità di adsorbimento segua l'ordine $\text{MG} > \text{MH} > \text{MC}$ a $\text{pH} > 7$, in cui CIP e SMX si trovano in forma prevalentemente anionica, come MH e MC ($\text{pK}_a=4$) e di conseguenza avviene una repulsione elettrostatica, invece MG ($\text{pK}_a=7$) si trova prevalentemente in forma neutra. Inoltre, con la diminuzione del pH, l'idrofobicità si riduce e i gruppi funzionali contenenti ossigeno potrebbero interagire con le molecole di acqua che entrerebbero in competizione con quelle di CIP e SMX. Mentre a $4 < \text{pH} < 7$, l'ordine risulta $\text{MH} > \text{MG} > \text{MC}$ perché dominano le specie cationiche e neutre di CIP e SMX quindi c'è attrazione elettrostatica con MC e MH. Oltre alle interazioni elettrostatiche, l'adsorbimento è dominato anche da interazioni π - π EDA che contribuiscono all'ordine $\text{MH} > \text{MG} > \text{MC}$. MH ha dimostrato una capacità di adsorbimento maggiore rispetto a MG poiché i legami -OH sulla superficie di MH rendono gli anelli benzenici donatori di elettroni, mentre gli anelli benzenici con il gruppo fluoro, i gruppi funzionali amminici e gli anelli N-eteroaromatici di CIP e SMX agiscono da accettori di elettroni. Con MC invece, le interazioni π - π EDA si riducono perché i gruppi -COOH sulla sua superficie rendono gli anelli benzenici accettori di elettroni. Inoltre, i gruppi funzionali contenenti ossigeno di MH e MC permettono la formazione di legami a idrogeno con le molecole di CIP e SMX.^{21,22}

4.3. Aerogel di nanofibre di cellulosa e GO

Gli aerogel sono materiali porosi nanostrutturati che possiedono proprietà utili nel processo di adsorbimento, ad esempio l'elevata superficie e la bassa densità. Gli aerogel organici, ottenuti

da biomateriali, sono caratterizzati anche da un'elevata flessibilità, al contrario di quelli inorganici che sono molto fragili. Un esempio è l'aerogel basato su reti di nanofibre di cellulosa (CNF), che oltre alle proprietà già elencate, dimostra un elevato rapporto superficie/volume e una struttura porosa. Il gruppo di ricerca di Yao et al.²³, ha studiato la capacità di adsorbimento di CNF/GO su 21 tipi di antibiotici. CNF/GO è stato preparato utilizzando un metodo ad ultrasuoni per facilitare la dispersione del GO che, successivamente, è cresciuto lungo le nanofibre di cellulosa attraverso legami a idrogeno formando una struttura a rete 3D porosa. La combinazione CNF/GO permette di ottenere una struttura con una distribuzione dei pori più uniforme, rispetto al solo CNF. I 21 antibiotici utilizzati, sono raggruppabili in 6 categorie e l'efficienza di adsorbimento segue l'ordine: Tetracicline > Chinoloni > Sulfamidici > Cloramfenicoli > β -Lattami > Macrolidi. Di nostro interesse sono TC e SMX, appartenenti alle classi delle tetracicline e dei sulfonamidi, con hanno ottenuto un'efficienza di adsorbimento dell'82.1% del 77.4%, rispettivamente. L'adsorbimento da parte di CNF/GO avviene per attrazione elettrostatica, π - π stacking, π -p stacking e legami a idrogeno. CNF/GO, presentando stacking π - π , è accettore di elettroni e interagisce con le strutture coniugate e i doppi legami insaturi degli antibiotici. Inoltre, possiede anche numerosi gruppi idrossilici che permettono la formazione di legami a idrogeno con i gruppi funzionali contenenti ossigeno degli antibiotici. La struttura composta da micropori, mesopori e macropori consente una più facile diffusione degli antibiotici all'interno della struttura 3D, in cui i siti attivi esposti di CNF/GO permettono l'instaurarsi di interazioni elettrostatiche con le molecole organiche. Un'ulteriore caratteristica a favore di CNF/GO è la sua semplice rigenerazione con una minima perdita di prestazioni, il che permette di effettuare un efficiente recupero e riutilizzo.²³



Figura 4.1: Schema delle fasi di sintesi dell'aerogel CNF/GO.²³

4.4. Compositi di GO e RGO arricchiti con particelle magnetiche

Dato che il grafene e il GO sono materiali difficili da recuperare e richiedono processi come centrifugazione e filtrazione per essere separati dall'acqua, sono stati sviluppati adsorbenti magnetici per ottenere un efficace metodo di separazione post adsorbimento. Come già sappiamo, GO presenta molti gruppi funzionali contenenti ossigeno che lo rendono particolarmente idrofilo e quindi adatto ad essere applicato in soluzioni acquose, per questo motivo viene sfruttato nella preparazione di adsorbenti magnetici. Questi adsorbenti possono essere sintetizzati attraverso svariati metodi, ma hanno in comune il fatto che vengono separati e recuperati dalla soluzione acquosa attraverso l'applicazione di un campo magnetico esterno.

Il composito prodotto dal gruppo di Tang et al.²⁴, per l'adsorbimento di CIP, prevede lo sviluppo di una reazione in situ in cui GO e $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sono separatamente dispersi in glicole etilenico sotto agitazione e poi miscelati in autoclave fino ad ottenere un composito di GO ridotto e magnetite (RGO-M). Si ottiene RGO perché GO viene ridotto durante il trattamento termico in autoclave (circa 200°C) in cui si ha la formazione delle microsfele di ossido di ferro (Fe_3O_4) in presenza di glicole etilenico. Queste microsfele presentano un diametro medio di 130 nm e si distribuiscono omogeneamente sulla superficie di RGO a cui si legano in modo covalente, formando un complesso con i gruppi carbossilici, inoltre migliorano la stabilità dei fogli di RGO. Il punto isoelettrico di RGO-M risulta 2.7 a causa dei gruppi funzionali contenenti ossigeno sulla sua superficie quindi presenta una carica negativa in quasi tutto l'intervallo di pH. Il massimo adsorbimento si è ottenuto a $5 < \text{pH} < 7$, in cui si ha la forma zwitterionica idrofobica di CIP. Diminuendo il pH al di sotto di 5 o aumentandolo al di sopra di 7, la capacità di adsorbimento diminuisce perché si formano le specie cationiche e anioniche di CIP che sono meno idrofobiche. Il meccanismo dominante è l'interazione π - π EDA tra gli anelli aromatici del CIP e la superficie di RGO-M. A pH bassi, si ha l'interazione catione- π , mentre a $\text{pH} > 7$ prevale la repulsione elettrostatica.²⁴

Per l'adsorbimento di SMX, facciamo riferimento allo studio condotto da Wu et al.²⁵ in cui il composito magnetico è stato sviluppato in situ miscelando una soluzione mista di $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ad una sospensione di fogli di GO. In seguito, sono state aggiunte NH_3 per regolare il pH e idrazina idrata e il tutto è stato trasferito in autoclave per ottenere la riduzione di GO in RGO. Il diametro delle nanoparticelle di Fe_3O_4 ottenute è di 30-40 nm e sono legate efficientemente alla superficie di RGO. L'adsorbimento avviene sempre per interazione π - π

EDA ed idrofobica e la massima efficienza di estrazione si ottiene a pH 6.0. A questo valore di pH, SMX si trova in forma prevalentemente neutra ad alta idrofobicità e in parte protonata, di conseguenza può interagire con la superficie carica negativamente di RGO-M.²⁵

Infine, il gruppo di ricerca di Lin et al.²⁶ si è occupato dell'adsorbimento di TC tramite particelle magnetiche disperse in GO (GO-MPs). La sintesi è avvenuta in due fasi. Nella prima fase sono state sintetizzate le nanoparticelle magnetiche funzionalizzate con ammina (NH₂-MPs), ovvero FeCl₃·6H₂O è stato sciolto con glicole etilenico e poi sono stati aggiunti acetato di sodio e 1,6-esandiammina. Il tutto è stato miscelato e trasferito in autoclave e a circa 200°C. Nella seconda fase una soluzione omogenea di GO è stata aggiunta alla soluzione di NH₂-MPs e fatta reagire in atmosfera di azoto a 70°C. La dimensione del diametro delle nanoparticelle ottenute è di 500 nm e si sono legate con successo alla superficie di GO. La variazione del pH della soluzione non ha avuto una grande influenza sull'adsorbimento di TC su GO-MPs e l'adsorbimento, anche in questo caso, avviene attraverso l'interazione π - π EDA tra gli anelli benzenici di TC e la superficie di GO.²⁶

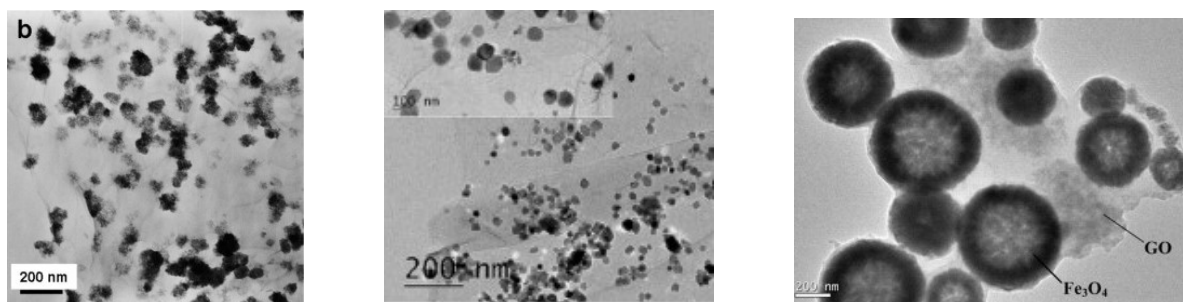


Figura 4.2: immagine TEM (200nm) di RGO-M (diametro 130 nm), RGO-M (diametro 30-40 nm) e GO-MPs (diametro 500 nm).^{24,25,26}

5. Conclusioni

Le quantità di antibiotici presenti nelle acque sono una potenziale minaccia per la salute umana e animale, soprattutto per quanto riguarda lo sviluppo della resistenza batterica. Per la rimozione degli antibiotici negli impianti di trattamento delle acque reflue si utilizzano vari metodi, ma tutti presentano costi elevati, limitata capacità di rimozione e difficili condizioni di reazione. Negli ultimi anni hanno attirato una forte attenzione il grafene e i suoi derivati, tra cui GO e CNT e sono stati condotti numerosi studi per determinare le loro capacità di adsorbimento verso varie sostanze inquinanti, tra cui gli antibiotici. L'adsorbimento è un metodo di rimozione che presenta molti vantaggi, come la facilità del metodo, l'elevata efficienza, il basso costo, la disponibilità di numerosi adsorbenti e l'assenza di produzione di sottoprodotti tossici. L'efficienza di adsorbimento dipende dall'area superficiale, dalle dimensioni dei pori e dai gruppi funzionali presenti sugli adsorbenti. I meccanismi di adsorbimento sono fortemente influenzati dal pH della soluzione e avvengono attraverso varie interazioni molecolari: π - π EDA, π - π stacking, elettrostatiche, forze di van der Waals, idrofobiche e legame a idrogeno.

Il grafene possiede la più ampia superficie specifica, rispetto a GO e CNT e grazie alla sua superficie ricca di elettroni ha avuto ottimi risultati nell'adsorbimento di CIP, SMX e TC. Tuttavia, il grafene presenta molti difetti intrinseci, tra cui la facilità ad agglomerarsi in soluzioni acquose e la difficile separazione e riciclabilità in seguito al processo di adsorbimento. Questi problemi possono essere in parte risolti tramite la funzionalizzazione della superficie del grafene, a discapito però della capacità di adsorbimento che diminuisce, come abbiamo visto nel caso di SMX dallo studio di Chen et al.³

Il GO ha mostrato capacità di adsorbimento leggermente superiori e, rispetto al grafene, forma sospensioni stabili in soluzione acquosa, grazie all'alta densità di gruppi funzionali contenenti ossigeno sulla superficie.

I CNT sono uno degli adsorbenti più promettenti per il trattamento delle acque, ma presentano anch'essi due principali limitazioni: la scarsa disperdibilità in acqua e il costo di produzione. I CNT infatti, non si disperdono nell'acqua o nei solventi organici e di solito sono uniti in fasci da forti interazioni di van der Waals, ma questi limiti possono essere superati mediante funzionalizzazione della superficie. L'introduzione di gruppi funzionali permette la formazione di legami a idrogeno con gli antibiotici e aumenta il numero di siti disponibili per l'adsorbimento elettrostatico, di contro però potrebbero formarsi legami a idrogeno anche con

le molecole d'acqua che coprono i siti di adsorbimento e bloccano l'accesso alle molecole organiche. Inoltre, quanto più forti sono i gruppi funzionali polari, tanto più facilmente le molecole d'acqua formano legami a idrogeno con essi, per cui gli effetti negativi dei legami a idrogeno sull'adsorbimento causati da -COOH sono più evidenti di quelli causati da -OH, come dimostrato dagli studi di Li et al.²¹ e da Zhang et al.²²

I materiali tridimensionali, come CNF, associati a GO, permettono una facile separazione dopo l'adsorbimento e possono essere riutilizzati svariate volte senza avere elevate perdite delle prestazioni di rimozione degli antibiotici. Inoltre, garantiscono il trasporto di massa aumentando la porosità del sistema e hanno capacità di adsorbimento migliori rispetto a grafene e GO e, per alcuni antibiotici, superano anche le capacità dei CNT.

Infine, i materiali grafenici arricchiti di particelle magnetiche sono utili per il recupero della matrice alla fine del processo di adsorbimento. Dall'altro lato però, le nanoparticelle di ossido di ferro sulla superficie di GO e RGO diminuiscono l'area di adsorbimento disponibile, determinando una minore capacità di adsorbimento rispetto agli adsorbenti incontaminati.

In questa rassegna, è possibile osservare come il grafene e i suoi derivati, siano ottimi adsorbenti che presentano elevate capacità di adsorbimento per i tre antibiotici presi in considerazione, CIP, SMX e TC. Tuttavia, la maggior parte di questi materiali sono ancora in fase di studio e non disponibili sul mercato a causa di vari problemi tecnici come la produzione su larga scala, gli effetti ambientali (inquinamento secondario), il recupero e il riciclaggio.²

Bibliografia

1. Babu, J. Suresh; Prasanna, H. B. R.; Babu J. Satish; Rao, Y. N.; Beyan, S. M. *Adsorption Science & Technology* **2022**, 1-13.
2. Li, M.-fang; Liu, Y.-guo; Zeng, G.-ming; Liu, N. & Liu, S.-bo. *Chemosphere* **2019**, 226, 360–380.
3. Chen, H.; Gao, B. & Li, H. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2014**, 2(1), 310 315.
4. Marcano, D. C.; Kosynkin, D. V.; Berlin, J. M.; Sinitskii, A.; Sun, Z.; Slesarev, A.; Alemany, L. B.; Lu, W. & Tour, J. M. *ACS Nano* **2010**, 4(8), 4806–4814.
5. Hummers, W. S.; Offeman, R. E. *Preparation of Graphitic Oxide* **1958**, 80, 1339.
6. Selvaraj, M.; Hai, A.; Banat, F.; Abu Haija, M. *Journal of Water Process Engineering* **2020**, 33, 100996 (Art.).
7. <https://tuball.com/articles/multi-walled-carbon-nanotubes>; accesso in rete 29/07/2022
8. <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/ntrev-2021-0003/html>; accesso in rete 29/07/2022
9. Aqel, A.; Abou El-Nour, K.M.M.; Ammar, R.A.A.; Al-Warthan, A. *Arabian Journal of Chemistry* **2012**, 5, 1-23.
10. Wang, X.-D.; Vinodgopal, K.; & Dai, G.-P. *Perspective of Carbon Nanotubes* **2019**.
11. Tian, Y.; Gao, B.; Morales, V. L.; Chen, H.; Wang, Y. & Li, H. *Chemosphere* **2013**, 90(10), 2597–2605.
12. Zhang, L.; Song, X.; Liu, X.; Yang, L.; Pan, F. & Lv, J. *Chemical Engineering Journal* **2011**, 178, 26–33.
13. Grenni, P.; Ancona, V.; Barra Caracciolo, A. *Microchemical Journal* **2018**, 136, 25–39.
14. Szymańska, U.; Wiergowski, M.; Sołtyszewski, I.; Kuzemko, J.; Wiergowska, G.; Woźniak, M. K. *Microchemical Journal* **2019**, 147, 729–740.
15. Zhu, X.; Tsang, D. C. W.; Chen, F.; Li, S. & Yang, X. *Environmental Technology* **2015**, 36(24), 3094–3102.
16. Sui, D. P.; Li, H. H.; Chai, Y.; Li, J.; Liu, S.; Zhao, Y.; Fan, H. T. & Xu, H. B. *Desalination And Water Treatment* **2017**, 94, 263–271.
17. Chen, H.; Gao, B. & Li, H. *Journal of Hazardous Materials* **2015**, 282, 201–207.
18. Ghadim, E. E.; Manouchehri, F.; Soleimani, G.; Hosseini, H.; Kimiagar, S. & Nafisi, S. *Plos One* **2013**, 8(11).

19. Andrews, R.; Jacques, D.; Qian, D. & Dickey, E. C. *Carbon* **2001**, 39(11), 1681–1687.
20. Ncibi, M. C. & Sillanpää, M. *Journal of Hazardous Materials* **2015**, 298, 102–110.
21. Li, H.; Zhang, D.; Han, X. & Xing, B. *Chemosphere* **2014**, 95, 150–155.
22. Zhang, X.; Pan, B.; Yang, K.; Zhang, D. & Hou, J. *Journal of Environmental Science and Health, Part A* **2010**, 45(12), 1625–1634.
23. Yao, Q.; Fan, B.; Xiong, Y.; Jin, C.; Sun, Q. & Sheng, C. *Scientific Reports* **2017**, 7(1).
24. Tang, Y.; Guo, H.; Xiao, L.; Yu, S.; Gao, N. & Wang, Y. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2013**, 424, 74–80.
25. Wu, J.; Zhao, H.; Chen, R.; Pham-Huy, C.; Hui, X. & He, H. *Journal of Chromatography B* **2016**, 1029-1030, 106–112.
26. Lin, Y.; Xu, S. & Li, J. *Chemical Engineering Journal* **2013**, 225, 679–685.