

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

CORSO DI LAUREA IN CHIMICA

MOFs COME MEZZO PER RIMUOVERE IL MERCURIO DALLE ACQUE

Relatrice: Prof.ssa Cristina Tubaro

Laureando: Alberto Bertoldo
matr. 1216558

Anno Accademico 2021/2022

INDICE

1. INTRODUZIONE.....	3
2. IL PROCESSO DI ADSORBIMENTO	5
2.1. Isotherme di adsorbimento	5
2.1.1. I modelli di Langmuir e Freundlich	5
2.1.2. Cosa si osserva per i MOFs.....	6
2.2. Cinetica di adsorbimento	8
2.2.1. Le leggi cinetiche di pseudo-primo ordine e pseudo-secondo ordine	8
2.2.2. Cosa si osserva per i MOFs.....	9
2.3. Meccanismo di adsorbimento	10
2.3.1. FTIR	10
2.3.2. XPS.....	11
2.3.3. Cosa si osserva per i MOFs.....	11
2.4. Efficienza di rimozione del mercurio	12
3. VARIABILI DI ADSORBIMENTO E FASE DI DESORBIMENTO	14
3.1. Effetto del pH sull'adsorbimento	14
3.2. Selettività verso il mercurio.....	15
3.3. Rigenerazione del MOF dopo l'adsorbimento	17
4. CONCLUSIONI	19
5. BIBLIOGRAFIA.....	20

1. INTRODUZIONE

La ricerca e la sperimentazione di nuove modalità e strumenti per la purificazione delle acque risulta a dir poco fondamentale in un periodo storico in cui la sovrappopolazione e la limitata disponibilità di risorse costringono l'uomo a sfruttare al meglio ciò di cui dispone, a partire dall'acqua potabile. I metalli pesanti, in forma ionica, costituiscono un possibile e pericoloso inquinante la cui rimozione è d'obbligo per la salvaguardia della salute e dell'ambiente; tra i vari metalli che devono essere scrupolosamente rimossi un posto di rilievo è occupato dal mercurio, solitamente presente in soluzione acquosa come Hg^{2+} o specie affini che contengono tale ione. In questo breve elaborato, si illustrerà una modalità piuttosto recente ma decisamente promettente per la purificazione delle acque dal mercurio, ossia l'utilizzo dei "metal-organic frameworks" (abbreviati come MOFs da qui in avanti).

I MOFs sono dei materiali costituiti da singoli ioni metallici o clusters metallici collegati tra loro da leganti organici (si veda la *Figura 1* per un esempio).¹ Le cavità presenti al loro interno li rendono materiali molto porosi, con una grande area superficiale: generalmente i pori hanno dimensioni tali da poter accomodare al loro interno piccole molecole e l'area superficiale complessiva supera quella delle zeoliti e del carbone attivo.² Questi aspetti permettono già di comprendere le potenzialità dei MOFs come materiali adsorbenti in grado di rimuovere

tutta una serie di contaminanti dalle acque, apparentemente senza particolare selettività: in realtà, il punto di forza dei MOFs è la possibilità di modificare i leganti organici che lo costituiscono, dotando il materiale di una o più tipologie di gruppi funzionali in grado di interagire selettivamente con un dato agente contaminante; pertanto, nel corso degli anni sono stati ideati e poi sintetizzati specifici MOFs proprio per la rimozione del mercurio dalle acque, spesso sfruttando la grande affinità del mercurio verso lo zolfo, o la più ridotta affinità verso

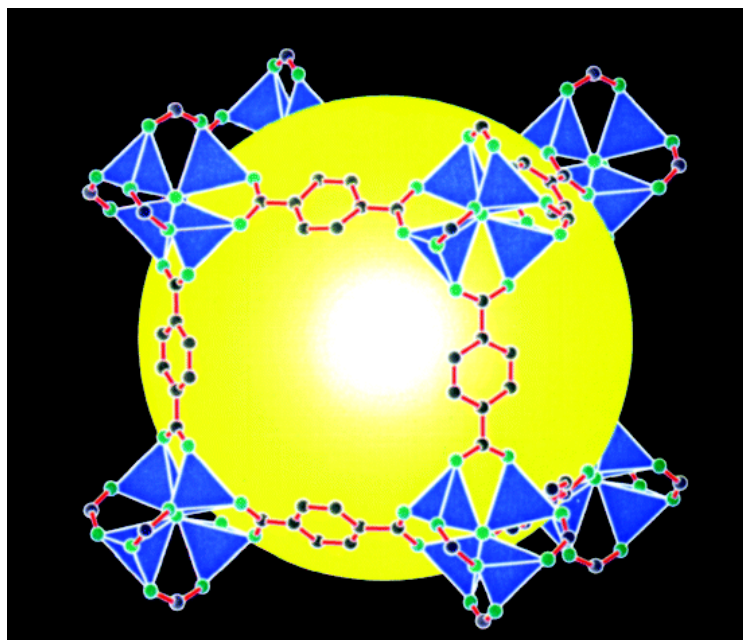


Figura 1 - Rappresentazione schematica della cella unitaria di MOF-5, in cui la sfera gialla evidenzia la cavità presente all'interno del materiale. In blu sono evidenziati i tetraedri dei cluster metallici (quattro atomi di ossigeno ai vertici e un atomo di zinco al centro, quest'ultimo non visibile), connessi da leganti organici

l'azoto e l'ossigeno. Nella maggior parte degli esempi riportati in letteratura, i MOFs vengono

impiegati tal quali, come materiale puro, mentre in alcuni esempi il MOF, che comunque rappresenta l'unità adsorbente vera e propria, è incorporato in materiali compositi, membrane o filtri. In seguito, verranno trattati gli aspetti principali del processo di adsorbimento del mercurio tramite MOFs, analizzandone le prestazioni, il meccanismo, la cinetica, gli effetti del pH, la selettività, la riciclabilità etc. anche relazionando questi aspetti al gruppo funzionale inserito nel MOF.

2. IL PROCESSO DI ADSORBIMENTO

In generale, con adsorbimento si intende un processo nel quale un atomo, uno ione o una molecola (l'adsorbato) si lega, con interazioni chimiche o fisiche, alla superficie di un solido, chiamato adsorbente. Non bisogna confondere questo fenomeno con l'assorbimento, nel quale atomi e/o molecole penetrano nella parte interna del solido, senza limitarsi ad aderire alla sua superficie. Nel caso dei MOFs utilizzati per rimuovere il mercurio dalle acque, si parla sempre di adsorbimento poiché i canali e i pori del MOF, anche se non facenti parte delle sue facce esterne, rappresentano di fatto la sua superficie.

2.1. Isotherme di adsorbimento

Qualsiasi processo di adsorbimento è caratterizzato da una serie di variabili fondamentali: l'adsorbato può limitarsi a ricoprire la superficie dell'adsorbente con un singolo strato di particelle, oppure si può avere un adsorbimento multistrato; i siti di legame dell'adsorbente possono essere tra loro equivalenti oppure non esserlo; le particelle adsorbite possono interagire tra loro oppure no, solo per citare le variabili più rilevanti. È chiaro che determinare come avviene l'adsorbimento risulta imperativo per sviluppare e ottimizzare materiali adsorbenti, pertanto anche nel caso dei MOFs impiegati per rimuovere il mercurio la ricerca deve inizialmente prevedere lo studio e definizione del modo di adsorbimento. Un metodo semplice per rispondere a tale esigenza è l'impiego delle isoterme di adsorbimento.

2.1.1. I modelli di Langmuir e Freundlich

Le isoterme di adsorbimento sono delle espressioni matematiche che descrivono il grado di adsorbimento (inteso come rapporto tra i siti occupati e i siti totali) di un adsorbato su un materiale adsorbente al variare della concentrazione di adsorbato, a temperatura costante. Esistono diversi modelli teorici da cui è possibile ricavare altrettante espressioni per le isoterme di adsorbimento, ma due dei più importanti e diffusi sono il modello di Langmuir e il modello di Freundlich.

Il modello di Langmuir³ è molto semplice e si basa su una serie di assunzioni:

- l'adsorbimento si ferma al singolo strato;
- una particella di adsorbato può legarsi solo su un sito libero dell'adsorbente;
- tutti i siti dell'adsorbente sono tra loro equivalenti;
- non vi sono interazioni tra le particelle di adsorbato già adsorbite.

Da queste ipotesi, si può ricavare facilmente la formula dell'isoterma di Langmuir:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{k_l q_m} + \frac{c_e}{q_m}$$

c_e è la concentrazione, in mg/L, di adsorbato in soluzione all'equilibrio

q_e è la quantità di adsorbato adsorbito all'equilibrio per grammo di adsorbente (mg/g)

q_m è la quantità massima di adsorbato adsorbibile per grammo di adsorbente (mg/g)

k_l è la costante di equilibrio per il processo di adsorbimento (L/mg)

Il modello di Freundlich,⁴ a differenza di quello di Langmuir, è empirico e si basa sul fatto che sperimentalmente non è raro che l'entalpia di adsorbimento diventi meno negativa man mano che l'adsorbimento procede, perché i siti energeticamente più favoriti vengono occupati per primi:⁵ dunque, i siti disponibili sull'adsorbente non sono tra loro equivalenti, anche perché non sempre le interazioni tra le molecole di adsorbato già adsorbite sono trascurabili. L'equazione che descrive l'isoterma di Freundlich è la seguente:

$$\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln c_e$$

k_f è una costante correlata alla massima quantità di assorbimento ((mg^{1-1/n}·L^{1/n})/g)

n è una costante adimensionale

2.1.2. Cosa si osserva per i MOFs

In generale, per determinare quale dei due modelli meglio descriva un processo di adsorbimento, è necessario rappresentare graficamente sia i valori sperimentali di c_e/q_e contro c_e sia i valori sperimentali di $\ln(q_e)$ contro $\ln(c_e)$ e verificare in quale dei due casi si ottiene il coefficiente di correlazione (R^2) più vicino a 1. A tale scopo, bisogna condurre una serie di misure di q_e e c_e all'equilibrio, a temperatura costante, variando di volta in volta la concentrazione iniziale dell'adsorbato. Il raggiungimento dell'equilibrio è garantito attendendo un tempo sufficientemente lungo.

I MOFs con leganti allo zolfo impiegati per adsorbire il mercurio mostrano sempre un buon accordo con l'isoterma di Langmuir: è il caso, ad esempio, del MOF Zr-DMBD,⁶ nel quale i leganti organici contengono ciascuno due gruppi SH. Per l'isoterma di Langmuir, infatti, si ottiene $R^2 = 0.997$ mentre per l'isoterma di Freundlich si ha $R^2 = 0.944$, a dimostrazione che il processo di adsorbimento è omogeneo, che non si ha adsorbimento multistrato e che non vi sono interazioni significative tra gli ioni adsorbiti. Inoltre, il modello di Langmuir permette di calcolare il valore della capacità massima di adsorbimento q_m dal grafico c_e/q_e contro c_e , fornendo un dato importante per valutare le prestazioni di un dato MOF. Nello studio appena citato, la capacità massima di adsorbimento si attesta a 171.5 mg di Hg²⁺ per grammo di MOF impiegato. Parlando sempre di leganti allo zolfo, anche il MOF Zr-MSA (MSA = acido

mercaptosuccinico) mostra un adsorbimento compatibile con l'isoterma di Langmuir e una capacità di adsorbimento massima di ben 734 mg/g;⁷ spiccano anche MOF-808-SH (che contiene acido tioglicolico), con $q_m = 977.5$ mg/g⁸ e MIL88A-SH (ottenuto inglobando mercaptoetanololo in MIL 88A via modifica post-sintetica) con $q_m = 1111.1$ mg/g.⁹

Anche nel caso di MOFs con leganti all'azoto l'isoterma di Langmuir è il modello migliore, ma le capacità di adsorbimento massime mediamente sono inferiori: PCN-221, un MOF porfirinico, mostra una q_m pari a 233.65 mg/g,¹⁰ mentre per MIL-101-Thymine (in cui il mercurio è coordinato all'azoto della timina) $q_m = 59.28$ mg/g.¹¹

Altri casi in cui l'adsorbimento segue il modello di Langmuir sono i MOFs con leganti aventi più di un atomo donatore, tra cui si citano MOF-808-EDTA (con incorporato l'EDTA, che coordina i centri metallici tramite gruppi carbossilato e amminici) con $q_m = 592$ mg/g¹² e UiO-66-DMTD (DMDT = 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazolo, con atomi donatori di azoto e zolfo) con $q_m = 675.67$ mg/g.¹³

Infine, per completezza, si citano il caso di Mn-MOF, che non presenta leganti specifici per adsorbire il mercurio, con $q_m = 96.15$ mg/g¹⁴ e il caso di MOF-74-Zn, funzionalizzato con gruppi -OH, per il quale si ha $q_m = 74.85$ mg/g.¹⁵ Anche in questi due casi l'adsorbimento segue il modello di Langmuir. Nella *Tabella 1* sono riassunti i dati appena esposti.

Nome MOF	Atomo donatore	Isoterma di ads.	q_m (mg/g)
Zr-DMBD	S	Langmuir	171.5
SH-MiL-68(In) ¹⁶	S	Langmuir	450.36
Zr-MSA	S	Langmuir	734
MOF-808-SH	S	Langmuir	977.5
MIL88A-SH	S	Langmuir	1111.1
PCN-221	N	Langmuir	233.65
MIL-101-Thymine	N	Langmuir	59.28
MOF-808-EDTA	N + O	Langmuir	592
UiO-66-DMTD	S + N	Langmuir	675.67
Mn-MOF	-	Langmuir	96.15
MOF-74-Zn	O	Langmuir	74.85

Tabella 1 - Capacità massima di adsorbimento del mercurio di alcuni MOFs e isoterma di adsorbimento che meglio descrive l'adsorbimento

Per tutti i MOFs considerati, l'adsorbimento è meglio descritto dal modello di Langmuir: ne consegue che l'adsorbimento del mercurio avviene in modo omogeneo, senza preferenza per un sito di adsorbimento piuttosto che per un altro. Ciò si può facilmente razionalizzare

ricordando che i MOFs in questione sono materiali altamente cristallini, simmetrici e regolari. Inoltre, il mercurio si lega al MOF formando un singolo strato poiché una volta legatosi uno ione Hg^{2+} al sito di legame del MOF non se ne possono legare facilmente altri per le interazioni elettrostatiche repulsive che si creerebbero. Queste semplici considerazioni non dipendono da quale sia l'atomo donatore e si spiega quindi come mai il modello di Langmuir si applichi a tutti i MOFs citati indistintamente.

2.2. Cinetica di adsorbimento

Non è sufficiente che un MOFs sintetizzato per rimuovere il mercurio abbia una grande capacità massima di adsorbimento, ma vi sono anche altri importanti fattori da tenere in considerazione, uno tra tutti la velocità con cui il processo ha luogo. I modelli cinetici che potenzialmente possono descrivere l'adsorbimento si basano sull'assunzione che il MOF impiegato sia in largo eccesso rispetto al mercurio in soluzione, perciò i modelli che più facilmente descrivono il processo saranno, per esempio, cinetiche di pseudo-primo ordine (PPO), pseudo-secondo ordine (PSO) etc.

2.2.1. Le leggi cinetiche di pseudo-primo ordine e pseudo-secondo ordine

I modelli cinetici più semplici sono quelli di PPO e di PSO, le cui equazioni differenziali nei casi dei processi di adsorbimento assumono rispettivamente le seguenti forme:¹⁷

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$$

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$$

q_e è la quantità di adsorbato adsorbito all'equilibrio per grammo di adsorbente (mg/g)

q_t è la quantità di adsorbato adsorbito al tempo t (min) per grammo di adsorbente (mg/g)

k_n è la costante cinetica del processo di adsorbimento ($n=1 \text{ min}^{-1}$; $n=2 \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)

Integrando le equazioni appena scritte, si ottengono, rispettivamente per il PPO e il PSO, le seguenti espressioni:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

Si è dimostrato che è possibile ricavare le equazioni appena illustrate per le leggi cinetiche di PPO e PSO anche a partire dal modello cinetico di Langmuir,¹⁷ ponendo le opportune condizioni al contorno; conseguentemente, è naturale che questi due modelli cinetici siano i primi per i quali si va a verificare l'accordo con i dati sperimentali nel caso del processo di

adsorbimento del mercurio da parte dei MOFs, che si è visto essere sempre aderente all'isoterma di Langmuir. Due tra le condizioni al contorno che bisogna porre per ricavare la legge cinetica di PSO sono una bassa concentrazione iniziale di adsorbato e un adsorbente ricco di siti attivi (i MOFs soddisfano questa caratteristica), dunque è ragionevole aspettarsi che la cinetica sia di PSO piuttosto che di PPO.

2.2.2. Cosa si osserva per i MOFs

Per comprendere quale legge cinetica (PPO oppure PSO) meglio descriva il processo di adsorbimento da parte di uno specifico MOF è sufficiente costruire dei grafici in cui si rappresenta $\ln(q_e - q_t)$ contro t e t/q_t contro t , verificando poi in quale delle due rette ottenute si ha R^2 più vicino a 1. Dal punto di vista sperimentale, è sufficiente misurare il valori di q_e ad equilibrio raggiunto e i valori di q_t a diversi tempi, per tutta la durata del processo di adsorbimento. Praticamente in tutti i casi considerati (*Tabella 2*), come ci si può aspettare, la legge cinetica risulta di PSO.

Nome MOF	Atomo donatore	Legge cinetica	k_2 (g·mg ⁻¹ ·min ⁻¹)
Zr-DMBD ⁶	S	PSO	0.005
SH-MiL-68(In) ¹⁶	S	PSO	1.25
Zr-MSA ⁷	S	PSO	15.33
MOF-808-SH ⁸	S	PSO	36.89
MIL88A-SH ⁹	S	PSO	0.726
PCN-221 ¹⁰	N	PSO	0.350
MIL-101-Thymine ¹¹	N	PSO	0.001
MOF-808-EDTA ¹²	N + O	PSO	0.41
UiO-66-DMTD ¹³	S + N	PSO	0.00116
Mn-MOF ¹⁴	-	PSO	0.00024
MOF-74-Zn ¹⁵	O	PPO	0.0251 (min ⁻¹)

Tabella 2 - Dati cinetici relativi all'adsorbimento del mercurio da parte di alcuni MOFs

Il fatto che l'adsorbimento segua una cinetica di PSO indica anche che il rate-limiting step è l'adsorbimento chimico,¹⁸ ossia la formazione di un legame chimico tra l'adsorbente e l'adsorbato; ciò porta a supporre che il legame chimico in questione sia quello tra il mercurio e l'atomo donatore del MOF, e tale ipotesi viene supportata dal fatto che i MOF in cui si osserva una cinetica di PSO hanno un atomo donatore in grado di instaurare forti legami chimici con il mercurio, come zolfo o azoto, e che l'unico MOF in *Tabella 2* che non mostra una cinetica di PSO, MOF-74-Zn, è anche l'unico che non contiene tali atomi, ma presenta

un atomo donatore all'ossigeno; in questo caso probabilmente l'adsorbimento segue un altro meccanismo, che non coinvolge la formazione di legami chimici ma solo interazioni elettrostatiche e/o di non legame. In ogni caso, ulteriori e più dettagliate analisi sul meccanismo di adsorbimento saranno esposte in seguito.

I diversi valori di k_2 ricavati per ogni MOF permettono di fare dei rapidi (ma non necessariamente corretti) confronti tra i vari atomi donatori: generalmente, una costante più alta indica un adsorbimento più rapido,¹⁹ dunque i MOFs con leganti allo zolfo sono quelli in cui l'adsorbimento è più veloce; ciò è probabilmente dovuto alla grande affinità tra zolfo e mercurio. Tuttavia, non sempre confrontare le costanti cinetiche porta a conclusioni corrette, poiché bisogna anche tenere conto che il valore della k_2 dipende dalle condizioni sperimentali, compresa la concentrazione iniziale di adsorbente: se quest'ultima aumenta, k_2 cala.¹⁹ Questo potrebbe spiegare, per esempio, la bassa costante per il MOF Zr-DMBD rispetto agli altri MOF con legante allo zolfo.

2.3. Meccanismo di adsorbimento

Determinare il meccanismo di adsorbimento del mercurio sul MOF significa verificare quali interazioni si instaurino tra lo ione Hg^{2+} e gli atomi del MOF, quindi definire con certezza quali legami chimici vengano a crearsi. Diverse tecniche di analisi sono state sfruttate per dedurre le interazioni tra gli atomi del MOF e il mercurio: le più utilizzate sono l'FTIR (Fourier-transform infrared spectroscopy) e l'XPS (X-ray photoelectron spectroscopy).

2.3.1. FTIR

L'FTIR è una tecnica di indagine che sfrutta la radiazione infrarossa per eccitare i moti molecolari di stretching e di bending: ogni gruppo funzionale presenta delle frequenze caratteristiche a cui si osserva l'eccitazione, con una ristretta variabilità in molecole diverse, dovuta al diverso intorno chimico in cui si trova il gruppo funzionale considerato.²⁰ Risulta quindi chiaro che è possibile individuare la formazione di nuovi legami chimici, come quelli tra MOF e mercurio, confrontando gli spettri FTIR registrati prima e dopo l'adsorbimento: i numeri d'onda delle nuove bande permettono di identificare specifici moti di bending e stretching per confronto con i dati tabulati in letteratura. Per esempio, è possibile osservare lo stretching Hg–N tra 400 e 700 cm^{-1} , mentre lo stretching Hg–S in composti del tipo $Hg(SR)_2$ (dove R è una catena alchilica) cade tra 220 e 415 cm^{-1} .²¹ Anche la scomparsa di bande già esistenti o un loro spostamento permette di ricavare informazioni utili alla definizione del meccanismo.

2.3.2. XPS

L'XPS è una spettroscopia che sfrutta i raggi X per estrarre gli elettroni di *core* dagli atomi; in particolare, il raggio è composto da fotoni con una certa energia ($h\nu$), una cui parte viene spesa per estrarre l'elettrone dall'atomo (BE, ossia "Binding Energy") mentre la parte restante è l'energia cinetica dell'elettrone (KE) a meno di un fattore correttivo chiamato funzione lavoro (Φ):

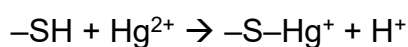
$$h\nu = BE + KE + \Phi$$

conoscendo l'energia del raggio e il fattore correttivo, misurando l'energia cinetica dell'elettrone emesso si risale facilmente alla binding energy dell'elettrone.²²

I valori delle binding energies permettono di identificare un elemento presente in un campione, in quanto le energie degli elettroni di *core* di ogni atomo sono tra loro diverse; inoltre, si osservano delle piccole variazioni delle binding energies al variare dello stato di ossidazione e dei legami in cui un dato atomo è coinvolto.²³ Ciò significa che confrontando gli spettri XPS di un MOF prima e dopo l'adsorbimento del mercurio è possibile verificare quali atomi abbiano modificato il loro stato chimico per interagire con il mercurio stesso, ossia si riesce a stabilire quali atomi del MOF siano coinvolti in una interazione di legame con il mercurio adsorbito.

2.3.3. Cosa si osserva per i MOFs

Per quanto riguarda i MOFs con leganti allo zolfo, la teoria Hard and Soft Acids and Bases (HSAB)²⁴ induce a ipotizzare che si instauri un'interazione tra lo ione Hg^{2+} e l'atomo di zolfo, e questa ipotesi viene ampiamente supportata dalle evidenze. Nel MOF Zr-DMBD⁶ lo spettro FTIR registrato dopo l'adsorbimento del mercurio non mostra più la caratteristica banda a circa 2550 cm^{-1} , osservata nel MOF puro, lasciando intendere che il legame S–H non esista più, mentre lo spettro XPS registrato dopo l'adsorbimento presenta un nuovo picco a 101.5 eV attribuibile al mercurio (orbitale 4f), oltre che un lieve spostamento di circa un 1 eV dei picchi relativi all'orbitale 2p dello zolfo. Queste osservazioni, unite al fatto che i restanti picchi dello spettro XPS non presentano variazioni e che il pH in soluzione risulta più basso dopo l'adsorbimento, suggeriscono un meccanismo in cui si forma un legame tra zolfo e mercurio(II) con rottura del legame S–H, secondo la seguente reazione:



Del tutto analogo è il meccanismo in altri MOFs recanti gruppi SH liberi, come MOF-808-SH⁸ e SH-MiL-68(In).¹⁶ In un altro studio in cui si utilizza Zr-DMBD, gli spettri FTIR mostrano

nuovamente la scomparsa della banda a 2550 cm^{-1} e si evidenzia anche la comparsa di una banda a 355 cm^{-1} attribuita allo stretching del legame Hg–S che conferma la formazione di un legame tra zolfo e mercurio.²⁵ Anche nel caso in cui l'atomo di zolfo del MOF faccia parte di un gruppo tiocianato si osserva la formazione di un legame tra zolfo e mercurio, dimostrato da un leggero aumento del numero d'onda della banda relativa al gruppo tiocianato nello spettro FTIR registrato dopo l'adsorbimento, rispetto allo spettro del MOF puro.²⁶ Infine, anche nel caso di un MOF con legante tioeterico (NENU-401,²⁷ dove lo zolfo fa parte di un anello tiofenico sostituito) lo spettro XPS mostra uno spostamento del picco relativo all'orbitale 2p dello zolfo, evidenza di un'interazione di legame tra zolfo e mercurio.

In alcuni MOFs con leganti all'azoto lo ione Hg^{2+} viene catturato formando complessi tetraordinati, come nel caso del MOF porfirinico PCN-221¹⁰ e del MOF TMU-40,²⁸ oppure complessi bicoordinati, come nel caso del MOF MIL-101-Thymine.¹¹ Un comportamento simile è osservato nel MOF-808-EDTA,¹² nel quale il mercurio viene chelato dagli atomi donatori liberi dell'EDTA. Un interessante meccanismo "misto" si osserva con UiO-66-DMTD,¹³ nel quale gli ioni Hg^{2+} possono essere complessati da atomi di azoto e zolfo, ma anche essere semplicemente legati a singoli atomi di zolfo. Nella maggioranza dei MOFs appena citati, il meccanismo proposto è stato dedotto dai dati ricavabili dallo spettro XPS.

Osservando tutti i meccanismi appena elencati, si può notare una tendenza generale: i MOF con leganti allo zolfo rimuovono il mercurio in soluzione grazie alla formazione di un legame chimico Hg–S, mentre in presenza di leganti all'azoto e nei casi in cui vi siano leganti misti il metallo viene complessato. Ciò può essere giustificato ricordando che il legame Hg–N è più debole del legame Hg–S, quindi la formazione di un complesso nel caso dell'azoto è spesso necessaria per rimuovere il mercurio efficacemente, mentre non è imperativa nel caso dello zolfo.

Altrettanto significativo è il MOF-74-Zn:¹⁵ gli autori giungono alla conclusione che il mercurio si leghi al MOF grazie a interazioni deboli, a differenza di tutti gli altri casi già discussi in cui si forma un vero e proprio legame chimico, probabilmente poiché l'ossigeno dei gruppi OH liberi è una specie troppo hard per il mercurio(II).²⁴ Il fatto che si tratti di interazioni deboli potrebbe efficacemente spiegare come mai questo MOF sia l'unico a seguire una cinetica di PPO.

2.4. Efficienza di rimozione del mercurio

Essendo il mercurio un elemento fortemente inquinante, è importante che la sua rimozione sia pressoché totale. Per valutare l'efficienza di rimozione di un generico contaminante, si utilizza la seguente formula:

$$efficienza (\%) = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \cdot 100$$

dove c_0 è la concentrazione iniziale di mercurio in soluzione e c_e è la concentrazione all'equilibrio (ossia ad adsorbimento terminato). In *Tabella 3* si riportano le efficienze massime registrate per una serie di MOFs; naturalmente l'efficienza dipende da molti fattori sperimentali come temperatura e pH, oltre che dal rapporto tra concentrazione di adsorbente e di adsorbato (per esempio con poco MOF e grandi quantità di mercurio in soluzione si può rischiare la saturazione dei MOF).

Nome MOF	Atomo donatore	Efficienza massima (%)
Zr-DMBD ⁶	S	fino a 99.6
Zr-DMBD ²⁵	S	>99.9
SH-MiL-68(In) ¹⁶	S	>99
Zr-MSA ⁷	S	>99.9
MOF-808-SH ⁸	S	99.8
MIL88A-SH ⁹	S	98.5
PCN-221 ¹⁰	N	93
MIL-101-Thymine ¹¹	N	100
TMU-40 ²⁸	N	100
MOF-808-EDTA ¹²	N + O	>99
UiO-66-DMTD ¹³	S + N	99.6
Mn-MOF ¹⁴	-	65.2
MOF-74-Zn ¹⁵	O	72.3

Tabella 3 - Efficienza di rimozione massima del mercurio di alcuni MOFs

In generale i dati mostrano un'eccellente capacità di adsorbimento da parte di tutti i MOFs considerati, fatta eccezione per quelli che non contengono leganti all'azoto o allo zolfo, come ci si sarebbe dovuti aspettare alla luce di quanto esposto nei paragrafi precedenti. Inoltre, le efficienze dei MOF con leganti allo zolfo e dei MOF con leganti all'azoto coincidono, mostrando come anche l'azoto possa essere un valido legante per la rimozione del mercurio pur non avendo affinità così elevata per il metallo come nel caso dello zolfo; si deve però ricordare che i MOFs con leganti all'azoto hanno una capacità massima di adsorbimento inferiore, fattore importante tanto quanto l'efficienza quando si deve scegliere un MOF piuttosto che un altro.

3. VARIABILI DI ADSORBIMENTO E FASE DI DESORBIMENTO

Ci sono diversi fattori che influenzano l'adsorbimento del mercurio da parte dei MOFs: quelli che sicuramente hanno un impatto maggiore e che presentano una grande variabilità nei contesti reali di depurazione sono il pH e la presenza di altri metalli in grado di competere con il mercurio per legarsi ai siti liberi del MOF. Inoltre, essendo il mercurio una specie chimica fortemente inquinante e tossica, è cruciale smaltire correttamente il metallo adsorbito, auspicabilmente recuperando il MOF puro e intatto da poter riutilizzare; in poche parole, il processo di adsorbimento deve essere reversibile.

3.1. Effetto del pH sull'adsorbimento

Per comprendere gli effetti del pH sul processo di adsorbimento del mercurio, bisogna ricordare che il mercurio(II) esiste sotto forma di diverse specie chimiche in soluzione acquosa al variare del pH, come mostra il diagramma in *Figura 2*:²⁹ lo ione Hg^{2+} libero è predominante soltanto fino a pH poco sotto il 4, dopodiché la maggior parte del mercurio si trova sotto forma di HgO precipitato

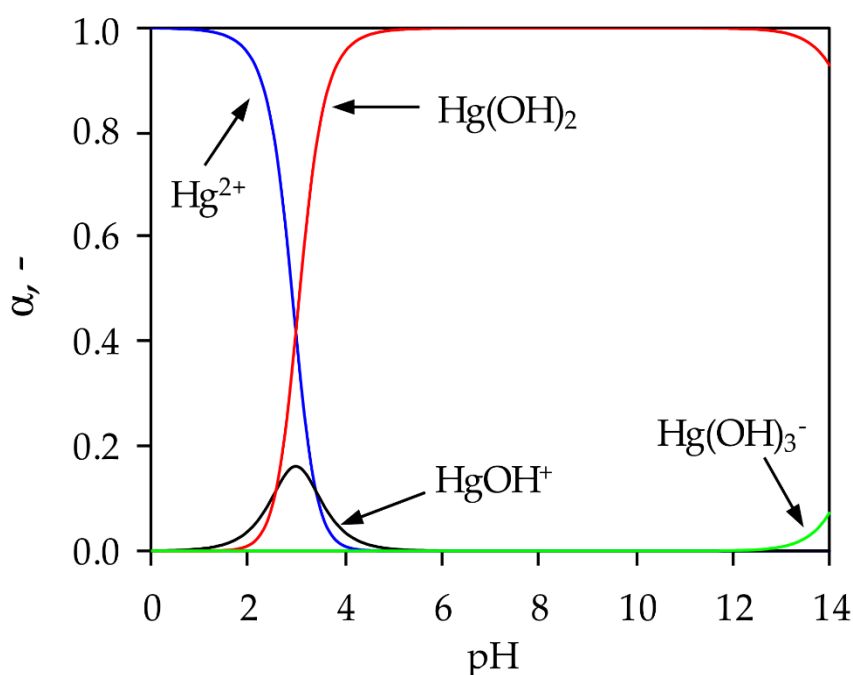


Figura 2 - Diagramma di distribuzione delle specie di mercurio(II) in soluzione acquosa al variare del pH

(indicato nel diagramma come diidrossido, che potrebbe essere l'intermedio della reazione di precipitazione a partire da Hg^{2+} e OH^- o che potrebbe essere visto come ossido idrato).³⁰

L'influenza del pH sull'adsorbimento è dovuta anche all'adsorbente, nel caso in cui i leganti appositamente inseriti per rimuovere il mercurio siano coinvolti in equilibri acido-base: si pensi a leganti aventi gruppi SH, sia aromatici che alifatici, a leganti come la timina, l'EDTA o una porfirina, tutti esempi già incontrati nei MOF dei paragrafi precedenti.

Si potrebbe ipotizzare che l'adsorbimento in generale sia favorito a pH superiori alla pK_a del gruppo legante il mercurio (in modo da favorire la sostituzione $\text{H}^+/\text{Hg}^{2+}$ e/o rimuovere la carica positiva sulla superficie che impedisce l'avvicinamento del catione metallico), ma come già accennato in precedenza, a pH troppo basici il mercurio precipita come ossido. Ci si

potrebbe quindi aspettare un pH ottimale di adsorbimento né troppo basico da far precipitare il mercurio né troppo acido da rendere impossibile la deprotonazione dei gruppi leganti il mercurio, con una decrescita graduale delle prestazioni man mano che ci si allontana dal suddetto valore di pH, sia verso pH più acidi che più basici: la situazione è decisamente più complessa e lontana da queste previsioni.

In generale, negli esperimenti sull'adsorbimento del mercurio al variare del pH il range di indagine è quello tra pH=0 e pH=7, poiché a pH maggiore il mercurio è quasi totalmente precipitato come HgO. Non si trova un pH ottimale di adsorbimento che vada bene per tutti i MOFs considerati ed esiste molta variabilità tra un adsorbente e l'altro, anche se l'atomo che lega il mercurio è lo stesso: Zr-MSA⁷ e UiO-66-(SH)₂³¹ hanno sempre eccellenti prestazioni da pH=0 a pH=7; Zr-DMBD⁶ e SH-MIL-68(In)¹⁶ eccellono a pH=5-6 e pH=4 rispettivamente e peggiorano gradualmente le loro prestazioni man mano che le soluzioni divengono più acide o più basiche; MIL88A-SH⁹ performa decisamente bene tra pH=5 e pH=8; MOF-808⁸ adsorbe efficacemente il mercurio a tutti i pH tra 3 e 7; infine, due MOF contenenti cisteamina³² mostrano un progressivo aumento della capacità di adsorbimento da pH=0 a pH=7. In questi casi non si nota una tendenza comune anche se il legante specifico per il mercurio è in tutti un gruppo SH. La stessa conclusione si trae per i MOFs con leganti all'azoto^{10,11,28} e per i MOFs con leganti misti.^{13,33,34}

Non essendo possibile riscontrare delle analogie tra MOFs con lo stesso gruppo legante, si deduce che le prestazioni di ogni MOF sono influenzate dal pH in modo peculiare e caratteristico; si deve comunque ricordare che in tutti i casi che le prestazioni di adsorbimento possono peggiorare drasticamente quando i valori del pH si discostano da quelli ottimali, per cui non riservare la giusta attenzione a questa variabile può trasformare un MOF eccellente in un MOF pessimo.

3.2. Selettività verso il mercurio

Nel momento in cui si voglia trattare una soluzione acquosa al fine di rimuovere il mercurio presente in essa, bisogna considerare la possibilità che al suo interno vi siano anche ioni di altri metalli. A seconda dell'origine dell'acqua da depurare, ci si può aspettare di incontrare metalli interferenti come sodio, magnesio, potassio e calcio, nelle acque potabili, ma anche ferro, cadmio, piombo, cromo, rame, zinco, manganese e nichel nelle acque di scarto di alcune attività industriali. Nonostante molti di questi metalli siano inquinanti e pericolosi per la salute, spesso si auspica che un MOF sintetizzato specificatamente per rimuovere il mercurio mantenga delle ottime prestazioni di adsorbimento anche in presenza di uno o più dei suddetti ioni interferenti; in poche parole, il MOF deve essere selettivo verso il mercurio.

Valutare la selettività di un adsorbente non è complicato: è sufficiente inserire il MOF in una soluzione contenente sia mercurio(II) che tutti gli interferenti di cui si vuole valutare l'effetto, ricavando poi i valori di efficienza di rimozione e/o di capacità massima di adsorbimento per tutte le specie chimiche in soluzione per capire se gli altri metalli presenti hanno influenzato negativamente il processo di rimozione del mercurio(II). È possibile anche calcolare il coefficiente di distribuzione per ogni specie chimica (K_D^i) e il coefficiente di selettività (α_i) verso il mercurio tramite le seguenti formule:

$$K_D^i = \frac{c_0^i - c_e^i}{c_e^i} \cdot \frac{V}{M} \qquad \alpha_i = \frac{K_D^{Hg}}{K_D^i}$$

dove c_0^i e c_e^i sono rispettivamente le concentrazioni iniziali e di equilibrio della specie chimica i -esima, V è il volume della soluzione e M è la massa di MOF impiegato. Dalle formule appena scritte, si evince che un alto coefficiente di distribuzione indica una grande affinità tra il MOF e l'adsorbito, dunque un valore di α_i molto maggiore di 1 significa una spiccata selettività del MOF verso il mercurio. Nella *Tabella 4* sono indicati i valori del coefficiente di distribuzione per il mercurio e dei coefficienti di selettività verso il mercurio di alcuni MOFs; tutte le specie chimiche indicate sono da intendersi in forma dicationica.

NOME MOF	K_D^{Hg} (mL/g)	α_{Pb}	α_{Cu}	α_{Cd}	α_{Zn}	α_{Ni}	α_{Mg}	α_{Ca}
Cys-Uio-66 ³⁴	11920	-	molto alto	-	molto alto	molto alto	molto alto	-
MOF-808-SH ⁸	$\sim 5.0 \cdot 10^6$	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$	$>10^4$	$>10^4$	$>10^4$	$>10^4$
Zr-DMBD ⁶	84417	59.639	75.767	456.72	704.52	885.89	997.85	1139.0
MIL-101-Thymine ¹¹	0.569	5.02	46.83	6.12	-	568.18	947.34	15.87
UiO-66-DMTD ¹³	-	-	196.51	499.62	787.9	696.44	617.9	727.15

Tabella 4 - Valori dei coefficienti di distribuzione del mercurio e dei coefficienti di selettività verso il mercurio per alcuni MOFs

In generale, si nota che la selettività verso il mercurio è ottima, eccezion fatta per MIL-101-Thymine, l'unico MOF della *Tabella 4* con legante all'azoto; negli altri casi, il legante è allo zolfo oppure si tratta di leganti misti con almeno un atomo donatore di zolfo, mostrando ancora una volta la singolare affinità tra il suddetto elemento e il mercurio. Si osserva anche che i coefficienti di selettività sono più bassi per cadmio, piombo e rame rispetto agli altri

elementi. Nel caso del cadmio, ciò è probabilmente dovuto al raggio ionico simile a quello di Hg^{2+} (con numero di coordinazione pari a 6, il raggio ionico di Cd^{2+} è 0.95 Å, quello di Hg^{2+} è 1.02 Å),³⁵ alla carica uguale e al fatto appartenere allo stesso gruppo, mostrando quindi una certa affinità per lo zolfo, anche se in misura minore rispetto al mercurio: è sufficiente considerare che la K_{sp} di HgS è $4.8 \cdot 10^{-54}$, mentre quella di CdS è $9.6 \cdot 10^{-28}$.³⁶ Piombo e rame sono acidi di Lewis considerati “borderline”²⁴ per i quali non ci si aspetterebbe forte competizione con il mercurio durante l’adsorbimento, ma i valori delle K_{sp} di PbS e CuS (rispettivamente $3.6 \cdot 10^{-28}$ e $7.2 \cdot 10^{-34}$)³⁶ mostrano che i due ioni metallici possono creare legami piuttosto forti con lo zolfo, subentrando in certi casi allo ione Hg^{2+} ; pertanto, nell’impiego dei MOFs come mezzo per depurare le acque dal mercurio bisogna porre particolare attenzione all’eventuale presenza di questi tre metalli, che potrebbero interferire nel processo di adsorbimento.

3.3. Rigenerazione del MOF dopo l’adsorbimento

Un grande valore aggiunto per un adsorbente è la sua capacità di desorbire, in condizioni specifiche e controllate, le sostanze adsorbite, mantenendo invariate le sue prestazioni in modo da poter essere riutilizzato più volte.

Nel caso dei MOFs, dopo l’adsorbimento è possibile immergere il materiale in una soluzione contenente una o più sostanze estraenti in grado di legare il mercurio riportandolo in soluzione, liberando dunque i siti di legame del MOF. Tra le sostanze estraenti impiegate si trova spesso la tiourea, vista la sua grande affinità verso il mercurio (per la formazione di HgL_4^{2+} si ha $\log(K_4) = 26.8$, dove L è la tiourea)³⁷ e per il fatto che i suoi derivati sono in genere degli ottimi estraenti per il mercurio.³⁸ Il processo di rigenerazione è piuttosto delicato e non mancano complicazioni: non è detto che le sostanze estraenti utilizzate siano in grado di desorbire tutto il mercurio catturato nella fase di adsorbimento, come avviene, per esempio, con i MOFs TMU-32S³⁹ e PCN-221;¹⁰ inoltre, non sempre il MOF conserva intatta la sua struttura originaria dopo il trattamento di rigenerazione, che di fatto distrugge l’adsorbente, come accade con LMOF-263.⁴⁰

Non mancano comunque esempi di MOFs in cui il processo di adsorbimento va a buon fine e le prestazioni nei cicli di adsorbimento e desorbimento successivi restano invariate: tutte le informazioni a riguardo, come il numero di cicli di rigenerazione che il MOF è stato in grado di affrontare con successo e le sostanze rigeneranti impiegate, sono raccolte nella *Tabella 5*.

Nome MOF	Atomo donatore	Numero di cicli testati	Sostanza/e rigenerante/i
SH-MiL-68(In)¹⁶	S	5	HCl + tiourea
MOF-808-SH⁸	S	6	HCl + tiourea
MIL88A-SH⁹	S	5	Tiourea
MOF-808-EDTA¹²	N + O	4	EDTA
Zr-L3 e Zr-L4⁴¹	S	3	Mercaptoetanolo
Zr-M1⁴²	S	4	Acetonitrile + mercaptoetanolo

Tabella 5 – Informazioni relative ai test di riciclabilità di alcuni MOFs

Non sembra che ci sia una correlazione tra la capacità del MOF di resistere alla rigenerazione e le caratteristiche dello stesso, né per quanto riguarda la struttura (leganti organici e centri metallici impiegati), né per l'atomo donatore presente; analogamente non si trova una sostanza estraente che funzioni in modo impeccabile in tutti i casi; pertanto, è probabile che la riciclabilità di un MOF dipenda da una combinazione di fattori intrinseci ed estrinseci, tra cui potrebbero esserci, per esempio, dimensione dei pori, tempi del processo di estrazione, concentrazione delle sostanze estraenti, forza del legame MOF-Hg²⁺, temperatura, presenza di legami idrolizzabili nel MOF, e così via.

4. CONCLUSIONI

Dopo aver analizzato decine di MOFs, risulta evidente che si tratta di materiali decisamente promettenti, specialmente per l'alta efficienza e per la grande capacità di adsorbimento. Tra i vari MOFs citati, quelli migliori nel rimuovere il mercurio sono MIL88A-SH,⁹ SH-MiL-68(In)¹⁶ e MOF-808-SH:⁸ tali adsorbenti, tutti dotati di gruppi SH per catturare il mercurio, si distinguono per l'elevata capacità massima di adsorbimento, la rimozione veloce ed efficiente del mercurio e la possibilità di rigenerazione senza un peggioramento delle prestazioni; MOF-808-SH merita particolare attenzione poiché, alle ottime caratteristiche già elencate, si aggiungono anche una altissima selettività verso il mercurio e un intervallo di pH di esercizio ampio ($3 \leq \text{pH} \leq 7$), proprietà che lo rendono adatto a essere impiegato in molti contesti differenti.

I MOFs presentano anche due difetti che devono essere menzionati: è probabile che il loro smaltimento, al termine del ciclo di vita, non sia semplice, essendo costituiti da metalli e leganti organici che devono essere separati gli uni dagli altri per poter essere trattati e/o riciclati adeguatamente; inoltre, i costi di produzione attuali, anche su larga scala, sono decisamente più alti dei materiali adsorbenti comunemente impiegati oggi per rimuovere il mercurio. A titolo esemplificativo, si considerino i filtri a carboni attivi: il loro costo di produzione odierno oscilla tra \$ 0.15 per kg e \$ 3.24 per kg^{43,44,45} a seconda di come vengono prodotti, mentre per un MOF si parla di circa \$ 30 per kg.⁴⁶ Tuttavia, alcuni MOFs hanno il vantaggio di avere una alta capacità di adsorbimento massima (*Tabella 1*), mentre i filtri a carboni attivi raramente superano i 300 mg/g,⁴⁷ oltre al fatto che la loro efficienza si attesta spesso intorno al 70-93% circa^{48,49,50,51} da confrontare con i MOFs per i quali si supera spesso il 99% (*Tabella 3*); pertanto, la ricerca futura potrebbe concentrarsi sull'abbattimento dei costi di produzione piuttosto che sul miglioramento delle prestazioni di adsorbimento, già ottime, dei MOFs.

5. BIBLIOGRAFIA

- ¹ Immagine adattata da Li, H.; Eddaoudi, M.; O'Keeffe, M. *et al. Nature* **1999**, *402*, 276–279
- ² Furukawa, H.; Cordova, K.E.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O.M. *Science* **2013**, *341* (6149), 1230444
- ³ Langmuir, I. *J. Am. Chem. Soc.* **1918**, *40* (9), 1361-1403
- ⁴ Freundlich, H. *Kapillarchemie: eine Darstellung der Chemie der Kolloide und verwandter Gebiete*; Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig (1909)
- ⁵ Atkins, P.; De Paula, J.; Keeler, J. *Atkins' Physical Chemistry*, 11th edition; Oxford University Press, Oxford (2018)
- ⁶ Ding, L.; Luo, X.; Shao, P.; Yang, J.; Sun, D. *ACS Sust. Chem. & Eng.* **2018**, *6* (7), 8494-8502
- ⁷ Yang, P.; Shu, Y.; Zhuang, Q.; Li, Y.; Gu, J. *Chem. Commun. (Camb)* **2019**, *55*, 12972–12975
- ⁸ Ji, C.; Ren, Y.; Yu, H.; Hua, M.; Lv, L.; Zhang, W. *Chem. Eng. J.* **2022**, *430* (3), 132960
- ⁹ Singh, N.; Srivastava, I.; Dwivedi, J.; Sankararamakrishnan, N. *Chemosphere* **2021**, *270*, 129490
- ¹⁰ Hasankola, Z. S.; Rahimi, R.; Shayegan, H.; Moradi, E.; Safarifard, V. *Inorg. Chim. Acta* **2020**, *501*, 119264
- ¹¹ Luo, X.; Shen, T.; Ding, L.; Zhong, W.; Luo, J.; Luo, J. *J. of Haz. Mat.* **2016**, *306*, 313-322
- ¹² Peng, Y.; Huang, H.; Zhang, Y.; Kang, C.; Chen, S.; Song, L.; Liu, D.; Zhong, C. *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 187.
- ¹³ Fu, L.; Wang, S.; Lin, G.; Zhang, L.; Liu, Q.; Fang, J.; Wei, C.; Liu, G. *J. Haz. Mat.* **2019**, *368*, 42–51.
- ¹⁴ Abd El Salam, H.; Sharara, T. *Egypt. J. Chem.* **2019**, *62* (5), 837-851
- ¹⁵ Xiong, Y. Y.; Li, J. Q.; Gong, L. L.; Feng, X. F.; Meng, L. N.; Zhang, L.; Meng, P. P.; Luo, M. B.; Luo, F. *J. Solid State Chem.* **2017**, *246*, 16-22
- ¹⁶ Li, G. P.; Zhang, K.; Zhang, P. F.; Liu, W. N.; Tong, W. Q.; Hou, L.; Wang, Y. Y. *Inorg. Chem.* **2019**, *58* (5), 3409-3415
- ¹⁷ Wang, J.; Guo, X. *J. Haz. Mat.* **2020**, *390*, 122156
- ¹⁸ Sahoo, T. R.; Prelot, B. *Nanomaterials for the Detection and Removal of Wastewater Pollutants*; Elsevier, Amsterdam (2020), pag. 178
- ¹⁹ Plazinski, W.; Rudzinski, W.; Plazinska, A. *Adv. Coll. Interf. Sc.* **2009**, *152* (1–2), 2-13
- ²⁰ <https://www.treccani.it/enciclopedia/spettroscopia/> accesso in rete 10/08/2022
- ²¹ Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*, 6th Edition; Wiley, Hoboken (2009), pagg. 14, 215
- ²² <https://encyclopedia.pub/entry/24758> accesso in rete 10/08/2022
- ²³ Hüfner, S. *Photoelectron spectroscopy: principles and applications*; Springer Verlag, Berlino (1995), pag. 31
- ²⁴ Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85* (22), 3533–3539
- ²⁵ Yee, K. K.; Reimer, N.; Liu, J.; Cheng, S. Y.; Yiu, S. M.; Weber, J.; Stock, N.; Xu, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (21), 7795-7798

- ²⁶ Halder, S.; Mondal, J.; Ortega-Castro, J.; Frontera A.; Roy, P. *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 1943-1950
- ²⁷ Jiang, S. Y.; He, W. W.; Li, S. L.; Su, Z. M.; Lan, Y. Q. *Inorg. Chem.* **2018**, *57* (10), 6118-6123
- ²⁸ Rouhani, F.; Morsali, A. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 5529 – 5537
- ²⁹ Ugrina, M.; Čeru, T.; Nuić, I.; Trgo, M. *Processes* **2020**, *8*, 1523
- ³⁰ Wang, X.; Andrews, L. *Inorganic Chemistry* **2005**, *44* (1), 108-113
- ³¹ Leus, K.; Perez, J. P. H.; Folens, K.; Meledina, M.; Van Tendeloo, G.; Du Laing, G.; Van Der Voort, P. *Faraday Discuss.* **2017**, *201*, 145-161
- ³² Liu, F.; Xiong, W.; Feng, X.; Cheng, G.; Shi, L.; Chen, D.; Zhang, Y.; *Environ. Tech.* **2019**, *41*:23, 3094-3104
- ³³ Luo, F.; Chen, J. L.; Dang, L. L.; Zhou, W. N.; Lin, H. L.; Li, J. Q.; Liu, S. J.; Luo, M. B. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 9616-9620
- ³⁴ Zhao, M.; Huang, Z.; Wang, S.; Zhang, L.; Zhou, Y. *ACS Appl. Mat. Interf.* **2019** *11* (50), 46973-46983
- ³⁵ A.A. V.V. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 84th edition; CRC press, Boca Raton (2003-2004), pag. 1959
- ³⁶ Di Marco, V.; Pastore, P.; Bombi, G. G. *Chimica analitica*; EdiSES, Napoli (2015), pag. 479-480
- ³⁷ Speight, J. G. *Lange's Handbook of Chemistry*, 17th edition; Mc Graw Hill Education, New York (2017), pag. 392
- ³⁸ Zuo, G.; Muhammed, M. *Solvent Extr. and Ion Exch.* **1995**, *13*:5, 855-878
- ³⁹ Esrafil, L.; Gharib, M.; Morsali, A. *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 17831-17839
- ⁴⁰ Rudd, N. D.; Wang, H.; Fuentes-Fernandez, E. M. A.; Teat, S. J.; Chen, F.; Hall, G.; Chabal, Y. J.; Li, J. *ACS Appl. Mat. & Interf.* **2016**, *8* (44), 30294-30303
- ⁴¹ He, Y.; Hou, Y. L.; Wong, Y. L.; Xiao, R.; Li, M. Q.; Hao, Z.; Huang, J.; Wang, L.; Zeller, M.; He, J.; Xu, Z. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 1648-1654
- ⁴² Hou, Y. L.; Yee, K. K.; Wong, Y. L.; Zha, M.; He, J.; Zeller, M.; Hunter, A. D.; Yang, K.; Xu, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (45), 14852-14855
- ⁴³ Mukherjee, A.; Okolie, J. A.; Niu, C.; Dalai, A. K. *En. Conver. and Manag.: X* **2022**, *14*, 100218
- ⁴⁴ León, M.; Silva, J.; Carrasco, S.; Barrientos, N. *Processes* **2020**, *8*, 945
- ⁴⁵ Lai, J. Y.; Ngu, L. H. *Greenhouse Gas Sci. Technol.* **2020**, *10*, 999-1026
- ⁴⁶ Severino, M. I.; Gkaniatsou, E.; Nouar, F.; Pinto, M. L.; Serre, C. *Faraday Disc.* **2021**, *231*, 326-341
- ⁴⁷ Hadi, P.; To, M. H.; Hui, C. W.; Lin, C. S. K.; McKay, G. *Water Res.* **2015**, *73*, 37-55
- ⁴⁸ Budihardjo, M. A.; Wibowo, Y. G.; Ramadan, B. S.; Serunting, M. A.; Syafrudin, E. Y. *Environ. Tech. & Innov.* **2021**, *24*, 102022
- ⁴⁹ Wahby, A.; Abdelouahab-Reddam, Z.; El Mail, R. *et al. Adsorption* **2011**, *17*, 603–609
- ⁵⁰ Zhang, F. S.; Nriagu, J. O.; Itoh, *Water Res.* **2005**, *39* (2–3), 389-395
- ⁵¹ Li, Z.; Wu, L.; Liu, H.; Lan, H.; Qu, J. *Chem. Eng. J.* **2013**, *228*, 925-934