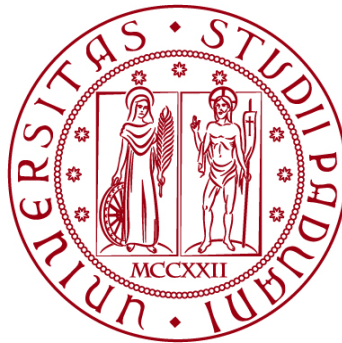


UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CIVILE, EDILE E AMBIENTALE
Department Of Civil, Environmental and Architectural Engineering

Corso di Laurea Triennale in Ingegneria per l'Ambiente e Territorio



TESI DI LAUREA

**SINTESI DI DERIVATI DI NITRURO DI CARBONIO
GRAFITICO PER LA DEGRADAZIONE
FOTOCATALITICA DI INQUINANTI ORGANICI**

Relatore: PROFESSORE PAOLO SGARBOSSA

Laureando: GIULIO GAIGHER

ANNO ACCADEMICO 2021-2022

Indice

| | |
|---|--|
| 1 Riassunto | 3 |
| 2 Introduzione | 3 |
| 2.1 Definizione | 3 |
| 2.2 Origine..... | 3 |
| 2.3 Problematiche | 4 |
| 3 Prodotti farmaceutici | 4 |
| 3.1 Ciclo..... | 6 |
| 3.2 Impatti..... | 7 |
| - <i>Ambiente</i> | 7 |
| - <i>Uomo</i> | 8 |
| 3.3 AOP (Advanced Oxidation Process) | 9 |
| - <i>Processo fotocatalitico</i> | 9 |
| 4 Prova Sperimentale | 11 |
| 4.1 Prodotti usati..... | 11 |
| 4.2 Strumentazione..... | 12 |
| - <i>Centrifuga</i> | Errore. Il segnalibro non è definito. |
| - <i>Pirolisi</i> | 12 |
| - <i>Elemental Analysis</i> | 14 |
| - <i>FT-IR (Spettroscopia ad Infrarossi a Trasformata di Fourier)</i> | 15 |
| - <i>Spettrofotometro UV-visible</i> | 16 |
| 4.3 Preparazione composti..... | 17 |
| - <i>Sintesi di nitruro di carbonio grafítico</i> | 17 |
| - <i>Drogaggio di g-C₃N₄</i> | 18 |
| - <i>Esfoliazione di g-C₃N₄</i> | 21 |
| - <i>Osservazione su composti</i> | 21 |
| 5 Risultati e discussione | 31 |
| Bibliografia e Sitografia | 24 |

1 Riassunto

A seguito della rivoluzione industriale, la contaminazione da materia organica è un problema di rilevanza sempre maggiore ed è nell'interesse di tutti cercare di trovare metodi alternativi o sempre più efficienti per il corretto smaltimento di tali sostanze.

Nella tesi ci soffermeremo a dare maggior rilevanza al settore farmaceutico elencandone le problematiche che scarichi non controllati di tali sostanze producono nell'ambiente.

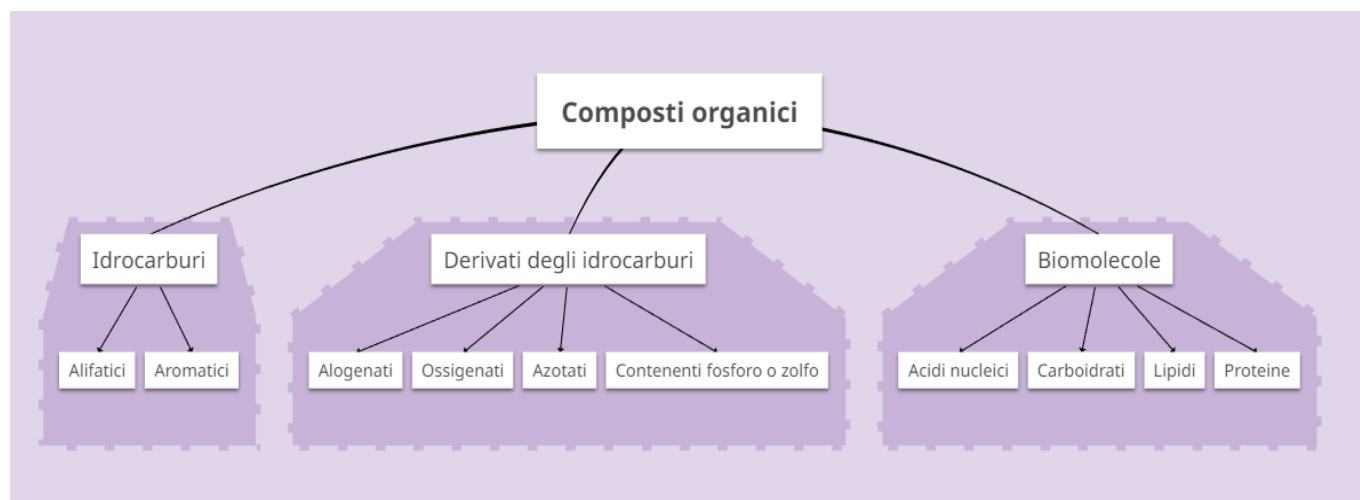
In questa prospettiva, lo scopo della tesi è stata la sintesi di composti innovativi ed efficaci per la degradazione di inquinanti organici attraverso il processo di fotocatalisi con luce visibile. In seguito, i composti prodotti sono stati testati su una molecola sonda di colorante organico quale la Rodamina B.

2 Introduzione

2.1 Definizione

L'inquinamento può essere visto come l'azione di "Contaminare l'ambiente naturale, o particolari ambienti e mezzi di vita, alterandone le qualità e le condizioni così da renderli incompatibili, inadatti, o quanto meno dannosi alla vita umana, animale e vegetale" (Treccani).

Prendendo in considerazione la contaminazione provocata dallo sversamento incontrollato di inquinanti organici nell'ambiente, le principali fonti sono i combustibili fossili. Essi hanno bassi punti di fusione ed ebollizione, sono idrofobici, possono avere pesi molecolari elevati (1000 g/mol) e molti di loro sono scarsamente *biodegradabili*.¹



Schema 2.1

2.2 Origine dell'inquinamento

Le **Sorgenti** possono essere:

1. Puntuali

- Scarichi urbani
- Scarichi industriali/zootecnici
- Scarichi accidentali o dolosi → Es. rottura condotte

2. Diffuse

- Dilavamento terreni agricoli

- Scorrimento su suolo contaminato *Run-off*
- Precipitazione attraverso atmosfera contaminata *Wash out*

Gli **inquinanti** sono generalmente di natura:

1. Agricola

- Pesticidi/insetticidi/fungicidi → DDT, Glifosato, permetrina, imidacloprid, boscalid...
- Fertilizzanti → Nitrati di calcio e sodio, Solfati di ammonio, Fosfati di calcio...

2. Industriale

- Vernici
- Conciari
- Tinture
- Farmaceutici
- Prodotti igiene personale e domestica

2.3 Problematiche legate all'inquinamento

Gli **Effetti** possono essere:

1. Sull'uomo:

- Nocivo → Comporta rischi per la salute ma limitati.
- Tossico → Comporta rischi gravi persino la morte.
- Cancerogeno → Favorisce insorgenza di cancro.
- Teratogeno → Produce malformazioni congenite non ereditarie.
- Mutageno → Produce alterazioni genetiche che vengono trasmesse ereditariamente.
- Farmaco resistenza → Possono favorire l'evoluzione di ceppi batterici resistenti ai più comuni antibiotici.

2. Sull'ambiente:

- Ecotossico → Può causare rischi nel breve, medio, lungo termine per uno o più componenti dei comparti ambientali.

In base alla loro **stabilità**, gli inquinanti si possono distinguere in:

1. Permanenti → Se chimicamente stabile (non biodegradabile)
2. Biodegradabili → Può essere degradata dai microrganismi in prodotti finali stabili (H₂O, CO₂)
3. Bioaccumulabile (*Persistenti*) → Sostanza che tende ad accumularsi nei tessuti di organismi vegetali e/o animali.

3 Prodotti farmaceutici

Tra i microinquinanti persistenti nelle acque reflue, gli antibiotici fluorochinolonic sono di particolare interesse poiché grandi quantità vengono somministrati sia agli esseri umani sia agli animali per il trattamento di malattie e infezioni.

Questi farmaci espletano la loro azione battericida inibendo l'attività di due enzimi fondamentali per la replicazione cellulare: la DNA-girasi e la topoisomerasi di tipo IV. Si tratta di enzimi coinvolti nei processi di superavvolgimento, disavvolgimento, taglio e saldatura del DNA batterico. Con

l'inibizione dei suddetti enzimi, la cellula batterica non riesce più ad accedere alle informazioni contenute all'interno dei geni, di conseguenza tutti i processi cellulari inclusa la replicazione vengono meno e il microorganismo muore. ¹

Fanno parte di questa categoria la ciprofloxacina, levofloxacina, l'ovofloxacina e la moxifloxacina.

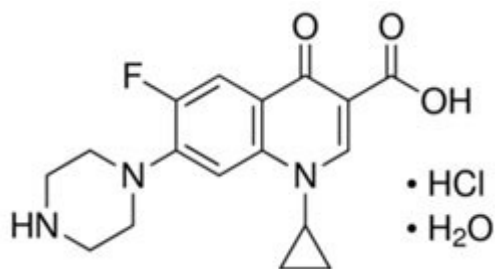


Figura 3 a: Struttura Fluoroquinoloni ²

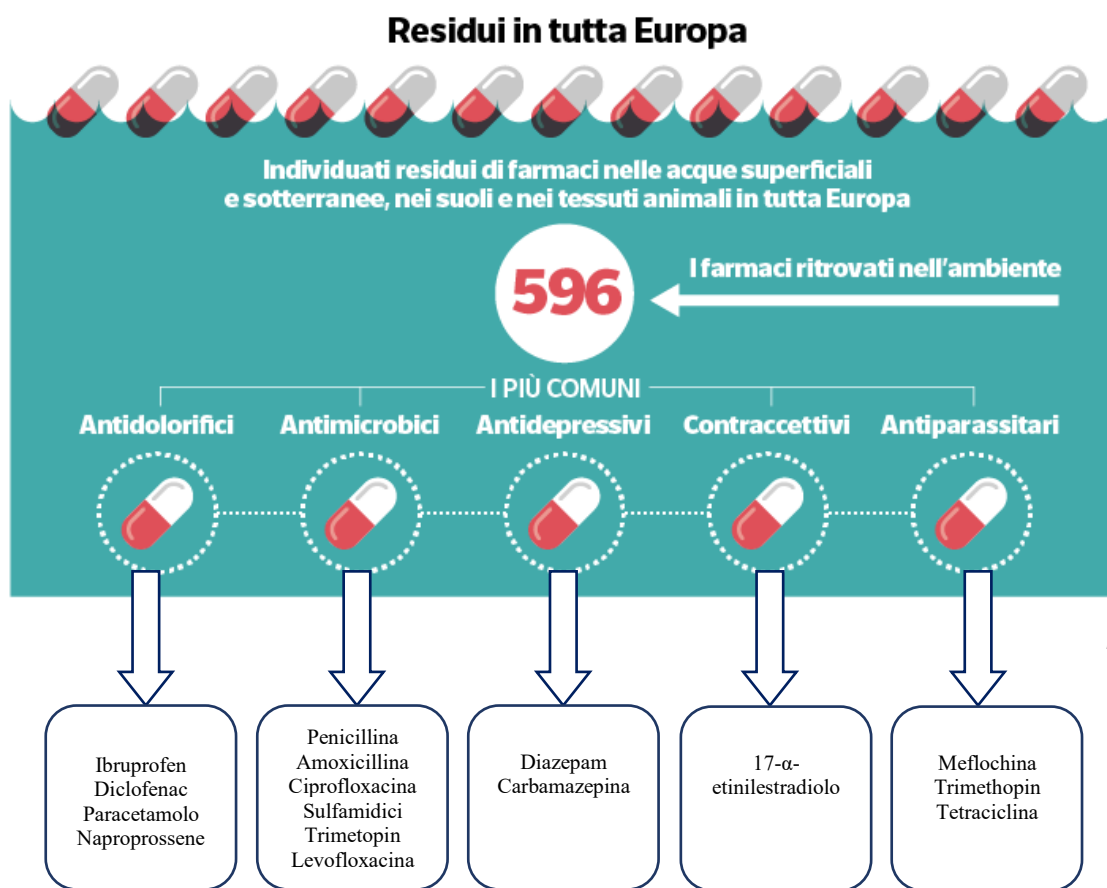


Figura 3 b ³

Altre tipologie di residui farmaceutici presenti nelle acque.

Atenololo
Furosemide
Omeprazolo, Ranitidina
Ciclofosfamide, Methotrexate

Applicazione

Cardiovascolare
Diuretico
Gastro-intestinale
Antitumorale

3.1 Ciclo

Vi sono diversi tipi di sorgenti per cui si trovano inquinanti farmaceutici nelle acque, lo schema sotto riportato raffigura i settori da cui l'origine è più impattante. L'immagine rappresenta a pieno come il sostentamento dell'uomo e l'ambiente siano strettamente collegati l'uno all'altro, e piccole alterazioni di quest'ultimo provochino enormi problematiche alla nostra specie.

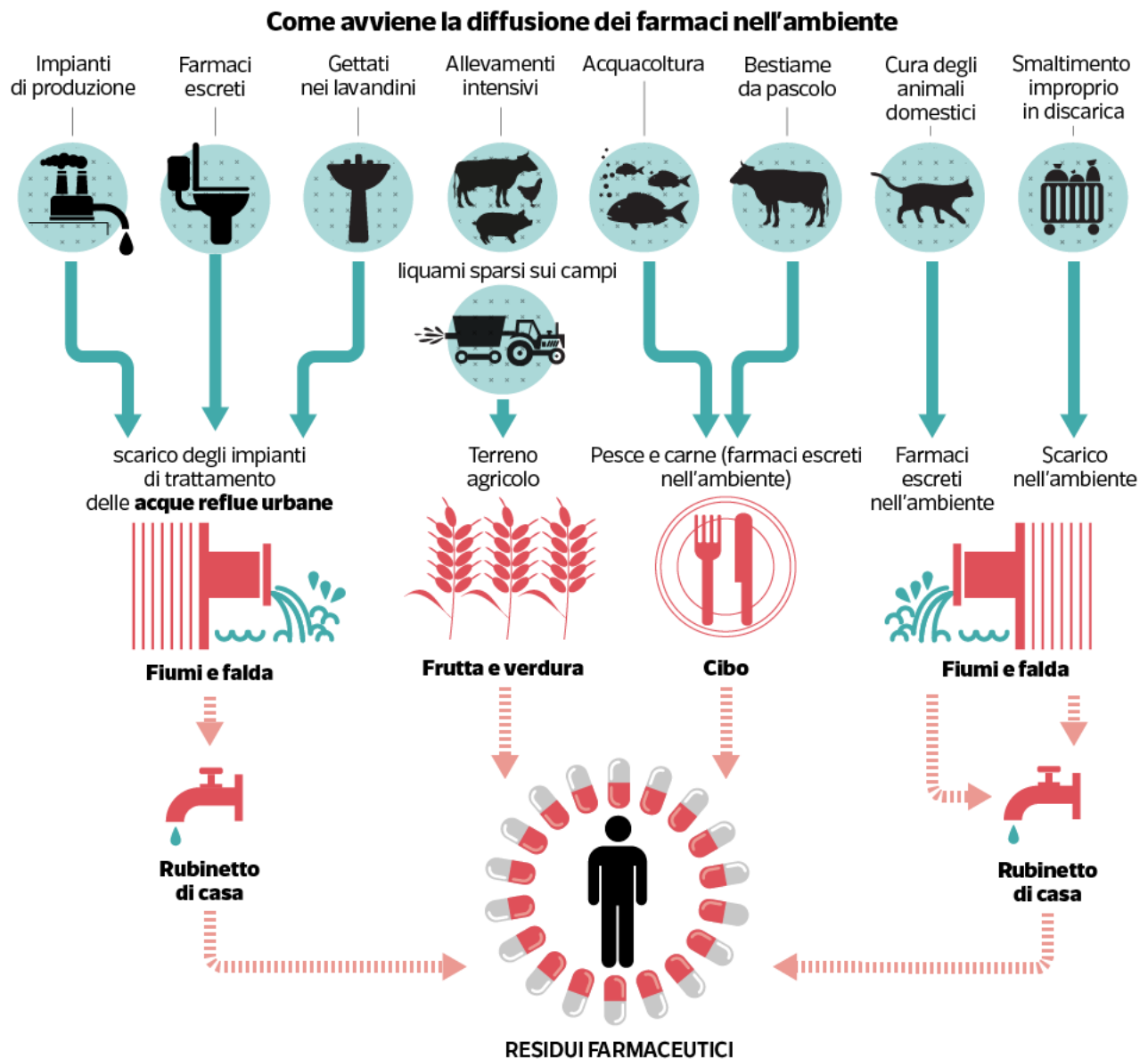
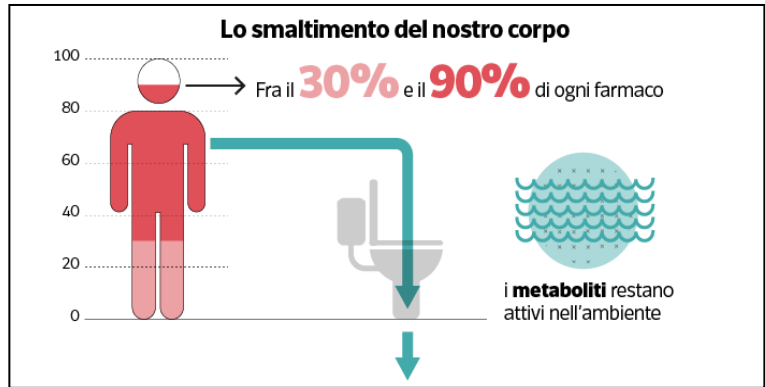


Figura 3.1 a Ciclo e origine inquinante organico³

Quando assumiamo un farmaco (vale anche per specie animali), questo viene assorbito dal nostro organismo, entra in circolo e si distribuisce in modo da raggiungere il sito bersaglio dove svolge la

sua funzione. A questo punto si attiva il processo del metabolismo, ovvero il principio attivo viene trasformato in quello che viene definito un metabolita inattivo, vale a dire una sostanza che non produce più effetti sull'organismo. Molti dei medicinali che assumiamo, tuttavia, vengono espulsi senza essere stati metabolizzati, o quanto meno senza essere stati resi del tutto inattivi.

Questi, assieme alle acque fognarie, raggiungono gli impianti di depurazione urbana, dove i carichi organici vengono degradati e l'acqua ripulita. Purtroppo, spesso queste strutture non sono progettate per degradare le sostanze attive di origine farmaceutica, che dunque ancora una volta riescono a resistere indenni e mantenere la propria efficacia. Le acque depurate (ancora ricche di principi attivi) si riversano poi nei canali riceventi, portando il carico di inquinanti fino ai fiumi e ai laghi. Così, ogni anno, tonnellate di sostanze attive come antibiotici, antineoplastici, estrogeni e altre si riversano nelle acque superficiali.

| Pharmaceuticals | Prescriptions (tonnes, active substance) | Excretion as parent compound (%) | Predicted environmental load (tonnes) |
|---------------------|--|----------------------------------|---------------------------------------|
| Amoxycillin | 209.58 | 60 | 125.75 |
| Atenolol | 22.07 | 90 | 19.86 |
| Hydrochlorothiazide | 14.66 | 95 | 13.93 |
| Ranitidine | 26.67 | 40 | 10.67 |
| Clarithromycin | 33.87 | 25 | 8.47 |
| Ceftriaxone | 8.47 | 70 | 5.93 |
| Furosemide | 6.40 | 90 | 5.76 |
| Bezafibrate | 7.60 | 50 | 3.80 |
| Ciprofloxacin | 14.82 | 20 | 2.96 |
| Enalapril | 4.91 | 30 | 1.47 |
| Spiramycin | 5.11 | 20 | 1.02 |
| Omeprazole | 3.34 | 20 | 0.67 |
| Erythromycin | 3.92 | 10 | 0.39 |
| Ibuprofen | 1.90 | 10 | 0.19 |

Tabella 3.1 Prescrizioni, tasso metabolico e carichi ambientali previsti di alcuni farmaci più venduti in Italia nel 2001⁴

mg / m³ (acqua depurata)

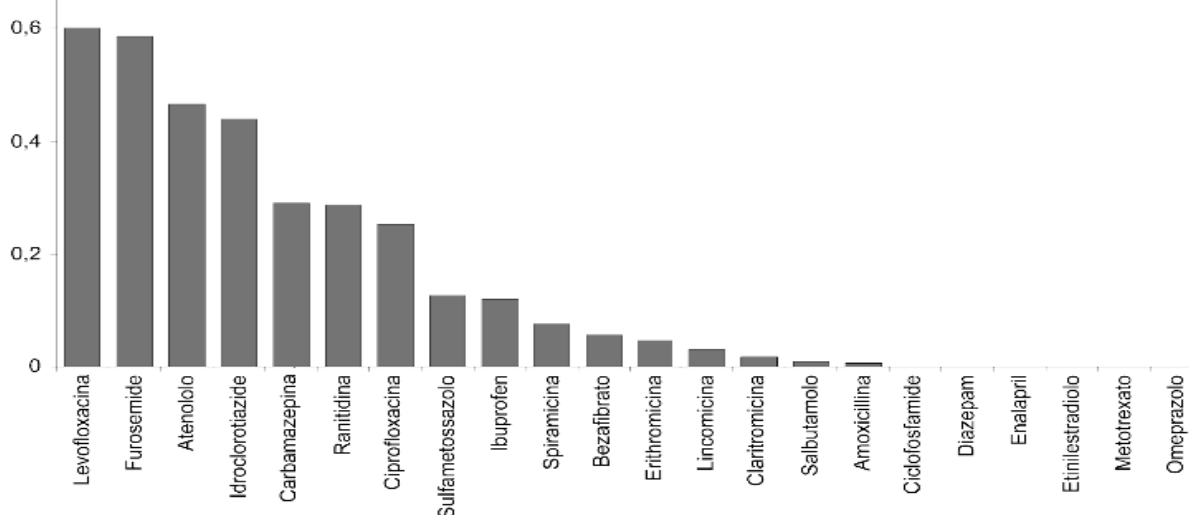


Diagramma 3.1 Inquinanti farmaceutici acque Italia⁴

3.2 Impatto

3.2.1 Ambiente

Possono provocare o accelerare il processo di estinzione di alcune specie di animali. Nel lago Michigan sono stati identificati ventisette prodotti chimici da cui è emerso che il farmaco antidiabetico metmorfinina non ha influenzato il metabolismo dei pesci dal punto di vista organico, ha indotto invece un effetto di femminilizzazione sulla specie di sesso maschile. I ricercatori hanno infatti isolato in alcuni esemplari maschi un gene legato alla produzione di uova, il che li ha indotti a pensare che fossero in atto dei cambiamenti ormonali che di conseguenza diminuirebbero la loro capacità di riprodursi.⁵

La contaminazione del lago



Tracce di **metformina**, un farmaco per il diabete, rinvenute nell'acqua



Questo farmaco, ha provocato **cambiamenti ormonali** nei pesci maschi

Figura 3.2.1 Contaminazione metmorfini lago Michigan (US)³

Tabella 3.2.2 Stabilità di farmaci in acqua⁴

Un'altra indagine ha posto l'accento sulla tossicità acuta del diclofenac (*Antinfiammatorio*) per le specie di avvoltoi asiatiche in seguito al consumo di carcasse di bestiame trattato in precedenza con questo farmaco, portando la specie ad essere in serio pericolo di estinzione⁵ da una popolazione di circa 10 000 unità alle 100 attuali.⁶

3.2.2 Uomo

FARMACO RESISTENZA

I farmaci sono stati progettati per essere biologicamente attivi (cioè per provocare effetti sulle cellule dell'organismo) anche a basse concentrazioni, per durare a lungo e molto spesso non si degradano velocemente nell'ambiente. Perciò tendono a persistere nell'ambiente e ad accumularsi (bioaccumulo) nel biota, cioè nell'insieme dei diversi organismi animali o vegetali, che vivono in un ecosistema.⁷

| Pharmaceuticals | Stability in water | Comments |
|------------------|---|--|
| Amoxicillin | $t_{90} < 2$ d | Low stability |
| Atenolol | Stable for 40 d (5–25 °C) t_{50} 45.2 h pH 7.4 (UV ray) | Moderate stability |
| Bezafibrate | 83% degraded in 6 d in STP | Low stability |
| Carbamazepine | t_{50} 100 d | Prolonged stability |
| Ceftriaxone | t_{90} 250 h (pH 6, 20 °C) | Low stability |
| Ciprofloxacin | Stability > 40 d in closed bottle test t_{50} 90.2 min (xenon lamp 200 W/m ²) t_{50} 1.6–2.5 d in STP | Moderate stability |
| Clarithromycin | t_{50} 1.3 h pH 2, 37 °C t_{50} 17 min pH 1.39 | Excessively acidic conditions Excessively acidic conditions (no data available) |
| Enalapril | Stable 56 d (25 °C) Stable 91 d (4 °C) | Prolonged stability |
| Erythromycin | $t_{50} \geq 1$ y 11.5 d (20 °C) t_{50} 3 s pH 1.39 | Prolonged stability |
| Furosemide | Stable 90 d pH 5.2 Stable 96% 240 d pH 5.2 | Prolonged stability |
| Ibuprofen | $t_{50} < 1$ d 90% degraded in 6 d STP | Low stability |
| Ofloxacin | t_{50} 10.6 d | Moderate stability |
| Omeprazole | 70% 1–2 d pH 5.9–7.0 26% 14 d pH 7.8 94% > 100 d pH 11 73% 6d pH 7.0 | Low stability |
| Ranitidine | Stable 160 h pH 6.18, 65° | Prolonged stability |
| Sulphametoxazole | t_{50} 2.4 d | Low stability |

Bassi livelli di antibiotici (sub-MIC *Minimal Inhibitory Concentration*) possono selezionare mutanti resistenti preesistenti nelle popolazioni batteriche, contribuendo all'evoluzione della resistenza.⁸ L'ultimo rapporto europeo sull'antibiotico resistenza [ECDC,2020] calcola che, in Europa, oltre 33 mila decessi l'anno sono associati ad infezioni antimicrobicoresistenti e, tra questi, oltre 10 mila nel nostro paese.

Il quadro si è aggravato con il sopraggiungere della pandemia Covid 19 poiché le infezioni virali respiratorie predispongono i pazienti a complicazioni batteriche. Si stima che durante il primo semestre del 2020, nel tentativo di prevenire l'aggravamento del quadro clinico, siano stati trattati con almeno un medicinale antibiotico circa i due terzi dei casi COVID-19 ospedalizzati, nonostante l'infezione batterica sia stata riscontrata solo in una minima proporzione di questi pazienti.⁹ Soprattutto, è stata utilizzata una terapia antibiotica empirica ad ampio spettro, spesso per la difficoltà di consultare un infettivologo prima della prescrizione¹⁰ o per la carenza di antibiotici a spettro ristretto, i quali di conseguenza in seguito si sono riversati nei reflui fognari.

Esempi:

Dei ceppi di *Escherichia coli* produttori di β -lattamasi a spettro esteso (Extended-spectrum β -lactamase-producing *E. coli*, ESBL-EC) o pAmpC (plasmid-mediated AmpC-producing *E. coli*, pAmpC-EC), resistenti ad antibiotici β -lattamici molto importanti per il trattamento di alcune infezioni umane e animali, sono stati isolati sempre più frequentemente a partire dall'anno 2000, a livello globale, negli animali, negli alimenti, nell'ambiente e nelle infezioni umane acquisite in comunità o associate all'assistenza sanitaria.¹¹

Ancora più estremo è il caso di trasmissione di resistenze da animali selvatici all'uomo dimostrato in Gran Bretagna, il cui contatto prolungato con *E. coli* resistenti presenti nelle acque costiere antropizzate della Gran Bretagna ha causato nei surfisti un aumento di 3 volte delle resistenze ai beta-lattamici nel loro microbioma orale.¹¹

3.3 AOP (Advanced Oxidation Process)

I processi AOP sono una tipologia di trattamento particolarmente indicata per la rimozione di inquinanti farmaceutici. Essi si basano sulla produzione in sito di radicali idrossilici altamente reattivi ($\cdot\text{OH}$), questi ossidanti sono i più forti che possono essere applicati in acqua e sono in grado di ossidare anche composti piuttosto inerti. Essi reagiscono in modo non specifico e andrò a frammentare le molecole dell'inquinante, convertendole in piccole molecole inorganiche stabili come acqua, anidride carbonica e sali (*Mineralizzazione*).¹²

Tra i più efficaci processi di ossidazione avanzata per la rimozione degli inquinanti di natura organica spiccano i processi di fotocatalisi, ozonizzazione e le reazioni Fenton o la combinazione tra i suddetti trattamenti.

3.3.1 Processo fotocatalitico

Si basa sull'irraggiamento della superficie di un materiale semiconduttore, il quale si attiva e, in presenza di ossigeno ed acqua, dà origine ad una serie di reazioni che portano alla formazione di specie radicaliche. I fotoni catturati aiutano la mobilitazione degli elettroni da bande di valenza su bande di conduzione a più alta energia dove avviene la reazione con i reagenti. La differenza di energia (in eV) tra la banda di conduzione e quella di valenza è chiamata Energy gap. Maggiore è questa differenza, maggiore è l'energia richiesta e di conseguenza più fotoni saranno necessari agli

elettroni per permettere la loro mobilità, l'energia dei fotoni può provenire sia da fonti di luce naturale (come il sole) o da lampade.

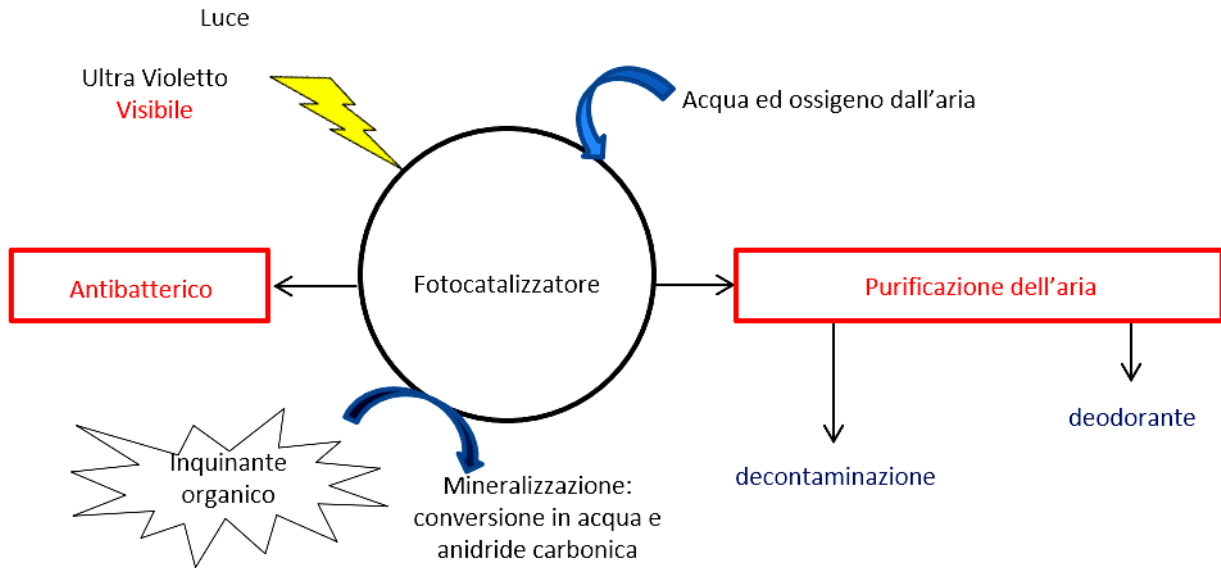


Figura 3.3.1 a ¹³

In letteratura si denota come semi-conduttore biossido di titanio (TiO_2) sia il materiale più scelto per il processo di fotocatalisi, in quanto è il più attivo grazie all'ampio spettro di assorbimento della radiazione luminosa ed è dotato di un'alta stabilità chimica e termica.

Il processo fotocatalitico ha inizio quando i fotoni, dopo aver raggiunto la superficie del TiO_2 , eccitano l'elettrone spaiato nell'orbitale più esterno della sua struttura molecolare, così che esso passa dalla banda di valenza a quella di conduzione, determinando la formazione di una lacuna (h^+) nella banda di valenza.

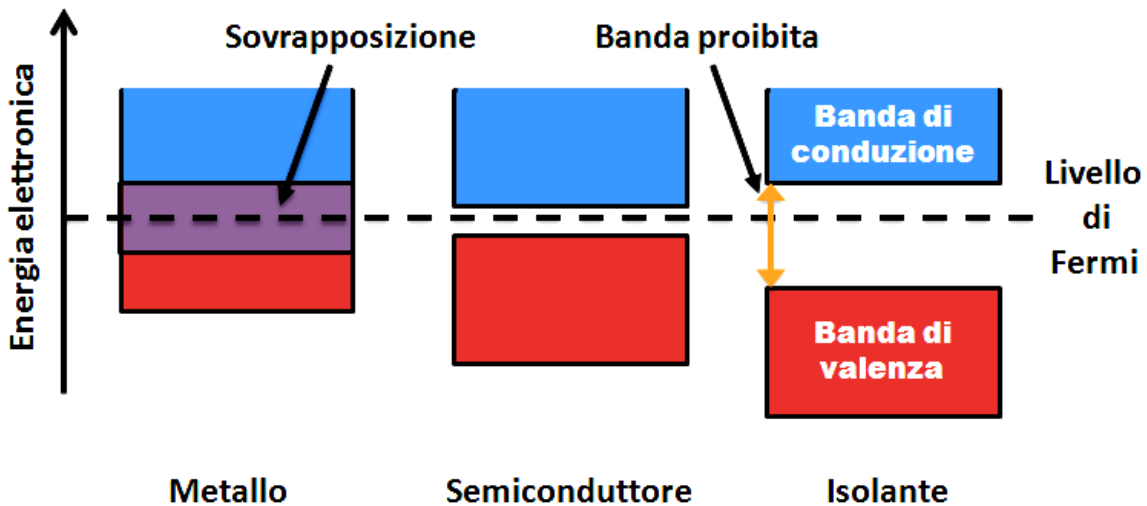
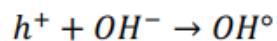
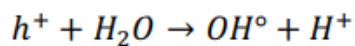


Figura 3.3.1 b ¹⁴

La reazione delle lacune elettroniche con le molecole d'acqua e con gli ioni idrossido porta alla formazione dei radicali ossidrilici $\cdot OH$.



4 Prova Sperimentale

4.1 Prodotti usati

- Melamina
- HBr
- $C_7H_4BrN(CH_3)$
- C_3H_7NO
- C_2H_6O
- CH_3OH
- Rodamina B
- NaOH
- $FeCl_3 \cdot 6H_2O$
- BrC_6H_4N
- H_2SO_4
- NH_4OH

Melamina $C_3H_6N_6$

Molecola ciclica azotata solubile in acqua, usata per la produzione di resine termoindurenti per la realizzazione di stoviglie e contenitori da cucina. Viene prodotta a partire dall'urea.¹⁶

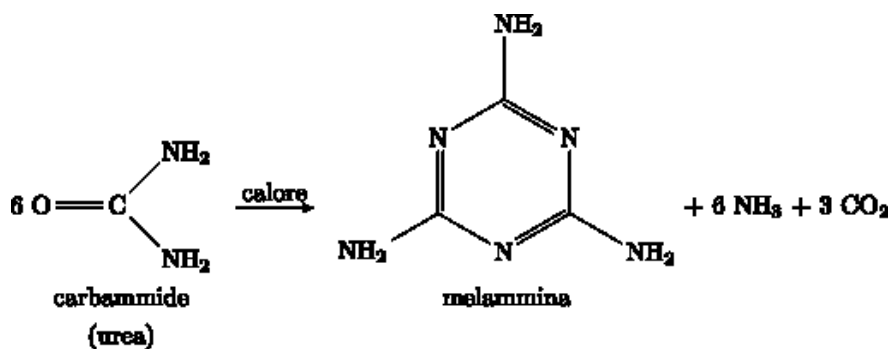


Figura 4.1 a Sintesi melamina da urea¹⁷

Rodamina B $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$

Colorante cationico policiclico utilizzato nell'industria tessile.

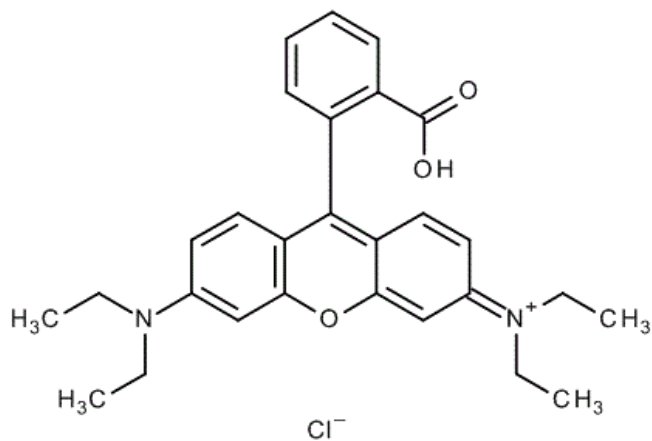


Figura 4.1 b Rodamine B a sx molecola a dx sostanza usata in laboratorio

4.2 Strumentazione

- Muffola
- Pirolizzatore
- Ultra-sonicatore
- Analisi elementare
- Spettrofotometro FT-IR
- Spettrofotometro UV-visibile

Muffola

Forno in materiale refrattario utilizzato in chimica analitica e metallurgia, generalmente per lo svolgimento di prove in presenza di aria. È in grado di raggiungere temperature nell'ordine dei 1000 - 1800 °C.



Figura 4.2 b Muffola in laboratorio

Pirolizzatore

Il pirolizzatore consente di operare un processo di decomposizione termochimica di materiali organici mediante l'applicazione di calore in assenza di agenti ossidante (normalmente l'ossigeno), si sfrutta il flusso di un gas inerte come l'azoto. Effettuando il riscaldamento in condizione anaerobiche, il materiale subisce la scissione dei legami chimici originari con formazione di molecole più semplici.¹⁹



Figura 4.2.2 a Pirolizzatore in laboratorio

Nelle applicazioni industriali sono usati per produrre carboni attivi, riciclo di polimeri e per la conversione energetica di materiali organici come le biomasse residuali provenienti dalle colture arboree o dalle industrie agroalimentari. Le temperature a seconda dell'utilizzo variano dai 400 ai 800 °C.

Tabella 4.2.2 composto dopo pirolisi²⁰

| | | |
|------------------|------------------------------|---|
| FRAZIONE SOLIDA | 20-30 % MASSA INIZIALE | -ELEVATO CONTENUTO DI CARBONIO -ALTO POTERE CALORIFICO 8000 KCAL/KG |
| FRAZIONE LIQUIDA | 50-60 % MASSA INIZIALE | -BIO-OLIO CONTENENTE PARAFFINE-OLEFINE- IDROCARBURI AROMATICI (ES BENZENE) -POTERE CALORIFICO CIRCA 5300 KCAL/KG |
| FRAZIONE GASSOSA | 15-30 % MASSA INIZIALE | -GAS DI PIROLISI COMPOSTO DA IDROGENO- MONOSSIDO DI CARBONIO- CO ₂ -MEDIO POTERE CALORIFICO CIRCA 4000 KCAL/KG |

Variando la temperatura varia anche la distribuzione delle frazioni, come mostrato di seguito per la ripartizione delle frazioni prodotte da biomassa legnosa al variare della temperatura²². Per char si fa riferimento alla frazione solida in Figura 4.2.2 b

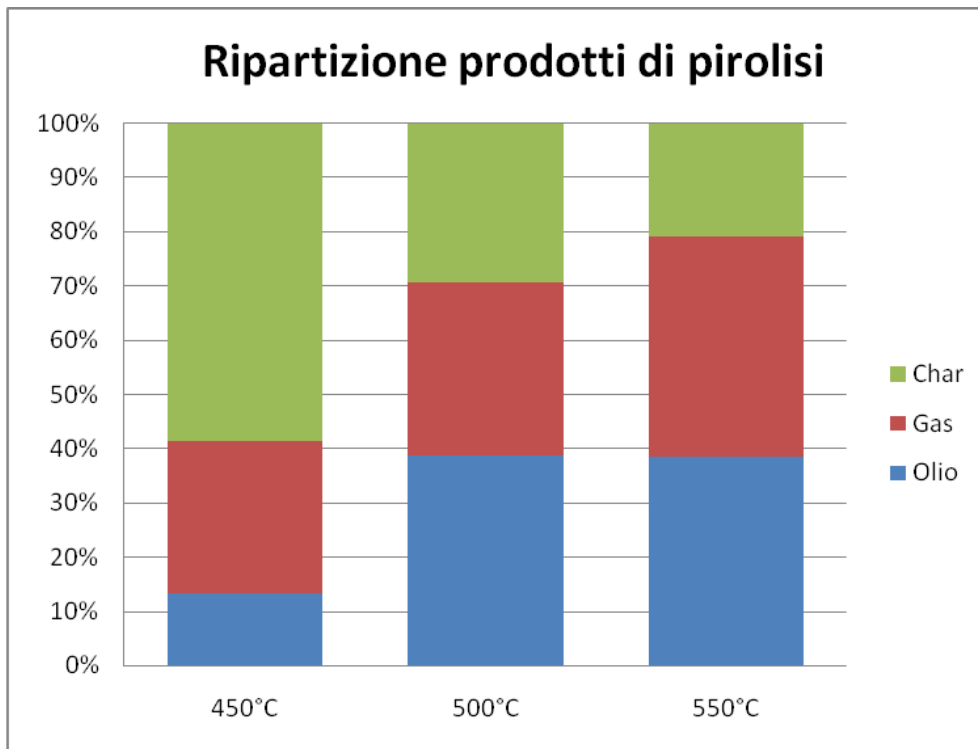


Figura 4.2.2 b²²

La pirolisi si presenta come una interessante tecnica nel riciclo di polimeri, essendo che non sempre possono essere riciclati per produrre un nuovo prodotto finito, ad esempio, i polimeri termoindurenti, come resine epossidiche e gomme vulcanizzate presentano ampie reticolazioni che collegano le varie catene polimeriche e non sono in grado di essere fusi e stampati in una nuova forma, ma se scaldati carbonizzano. Anche i polimeri termoplastici, che quando scaldati fondono e il cui fuso può essere colato in stampi per produrre nuovi prodotti finiti, non possono essere riciclati infinitamente (ad ogni riscaldamento il polimero perde una parte delle proprie caratteristiche per degradazione termica, circa il 20 %) ed inoltre nel fuso si accumulano sempre più impurità, in parte dovute anche agli additivi inseriti nella plastica per migliorarne le prestazioni commerciali, di conseguenza le prestazioni fisiche calano.

La pirolisi, essendo assimilabile ad un cracking termico, porta alla rottura dei legami del polimero di partenza, con conseguente formazione di sostanze più semplici, che possono essere il monomero da cui il polimero è stato sintetizzato o anche altre sostanze di interesse ad esempio frazioni di paraffine da cui si ricavano benzina, kerosene e carburante diesel, idrocarburi aromatici, oli lubrificanti e cere, come nel caso della pirolisi del PE. Si possono distinguere due stadi di pirolisi, una pirolisi primaria e una secondaria. La primaria è la devolatilizzazione del materiale da pirolizzare (Deidratazione, Decarbossilazione e Deidrogenazione) con conseguente diminuzione di massa del reagente, ma il mantenimento, da parte di questo, di un peso molecolare elevato. La pirolisi secondaria invece è un vero e proprio cracking termico (o catalitico) e porta alla conversione totale del prodotto residuo della pirolisi primaria, in sostanze di più basso peso molecolare e in genere di maggiore interesse commerciale.²¹

Sonicatore

Strumento che sfrutta la cavitazione ad ultrasuoni (onde meccaniche con frequenza superiore a 20 KHz, non udibili all'orecchio umano) per l'omogeneizzazione di campioni dispersi e reazioni.

Figura 4.2 c Sonicatore in laboratorio



4.2.3 Analisi elementare

L'analisi elementare CHNS(O), nota anche come 'analisi elementare organica' o 'microanalisi elementare', determina le quantità di carbonio (C), idrogeno (H), azoto (N), zolfo (S) e ossigeno (O) presenti in un campione. La tecnica di analisi elementare CHNS(O) più comune è basata sulla combustione del campione. Questa può essere effettuata in un apposito strumento denominato 'analizzatore elementare', il campione produce composti gassosi uniformi costituiti dagli elementi C, H, N e S. Questi prodotti di combustione (ad esempio CO₂, H₂O, NO₂, ecc.) vengono determinati utilizzando la gascromatografia.

Il campione da analizzare deve essere omogeneo, ridotto in polvere (granulometria inferiore ai 250 µm) e, specie in alcuni casi, essiccato. L'analisi viene effettuata in due diversi strumenti: il primo (modulo CHN) per la determinazione di carbonio, idrogeno e azoto; il secondo (modulo S) per la determinazione della percentuale di zolfo.



Figura 4.2.3 Analisi elementare

Spettrofotometro FT-IR (*Spettroscopia ad Infrarossi a Trasformata di Fourier*)

Lo spettrofotometro utilizzato è lo Spectrum 100 Perkin-Elmer il quale sfrutta un interferometro di Michelson.

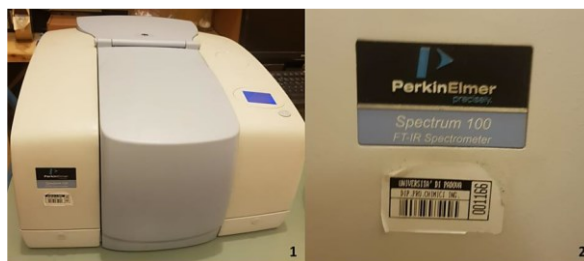


Figura 4.2.4 e Spettrometro FT-IR in laboratorio

Lo spettro IR consente di individuare i modi di vibrazione caratteristici dei legami chimici nel campione. In particolare nelle zone definite:

- **Zona di gruppi funzionali** si estende dai 4000 ai 1000 cm^{-1} circa e comprende bande dovute a stiramenti (stretching) che a deformazioni di gruppi funzionali (*Figura 4.2.4 c*)
- **Zona delle impronte digitali** (1000-600 cm^{-1}) e deve il suo nome alla presenza di bande caratteristiche di ciascuna molecola perché originate da vibrazioni dell'intero scheletro molecolare.

Spettrofotometro UV-visible

Si basa sull'assorbimento di radiazioni elettromagnetiche monocromatiche del campo del visibile e dell'UV da parte di molecole.

Poiché l'assorbanza cresce in maniera lineare con la concentrazione, come espresso dalla legge di Lamber-Beer, è possibile costruire una retta di taratura basandosi su soluzioni a concentrazione nota, per ricavare tale relazione.

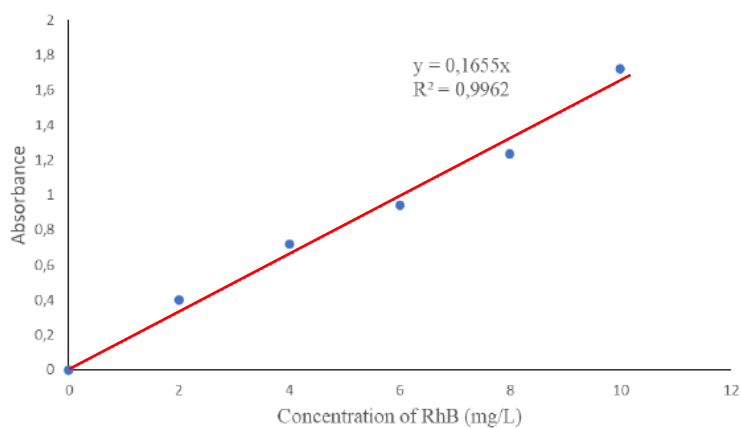


Figura 4.2.5 f Grafico assorbanza /concentrazione di RhB

In figura 4.2.5 f vi è il grafico inerente all'andamento dell'assorbanza al variare della concentrazione di Rodamina B. Attraverso l'interpolazione si è giunti a determinare la costante K pari a 0.1655.



Figura 4.2.5 g Spettrofotometro UV-Visible in laboratorio

4.3 Preparazione composti

4.3.1 Sintesi di nitruro di carbonio grafitico

Per il processo di fotocatalisi con luce visibile si è scelto di sintetizzare il carbonio grafitico ($g\text{-C}_3\text{N}_4$), essendo quest'ultimo biocompatibile ed economico. Il band gap ideale per semi conduttori nel processo fotocatalitico è circa 3 eV o inferiore; quello del carbonio grafitico corrisponde a 2.7 eV.

Processo P-Pirolizzatore

10 mg di melammina sono stati posti in un contenitore ceramico (crogiolo) coperto da un foglio di alluminio. Il crogiolo è stato posto in un pirolizzatore per 2 h a 550 °C. Il prodotto ottenuto, una volta pesato, è stato ridotto in polvere con un pestello.

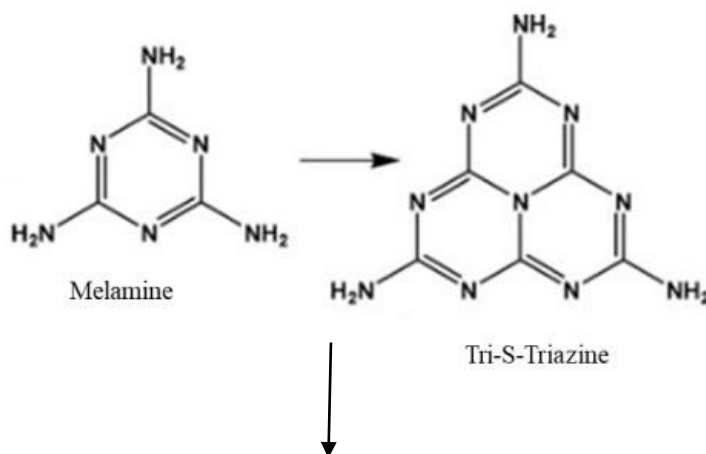
Processo M-Muffola

La sintesi è stata condotta seguendo la medesima procedura descritta sopra.



Figura 4.3.1 A sinistra $g\text{-C}_3\text{N}_4$ dopo muffola / a destra $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ridotto in polvere

Attraverso la pirolisi avvengono reazioni di policondensazione che coinvolgono i monomeri organici nel produrre catene più lunghe con l'eliminazione di piccole molecole. Nel caso della melammina si producono unità di tri-s-triazina, attraverso la scomparsa delle molecole NH_3 , formando "fogli" di nitruro carbonico grafitico.



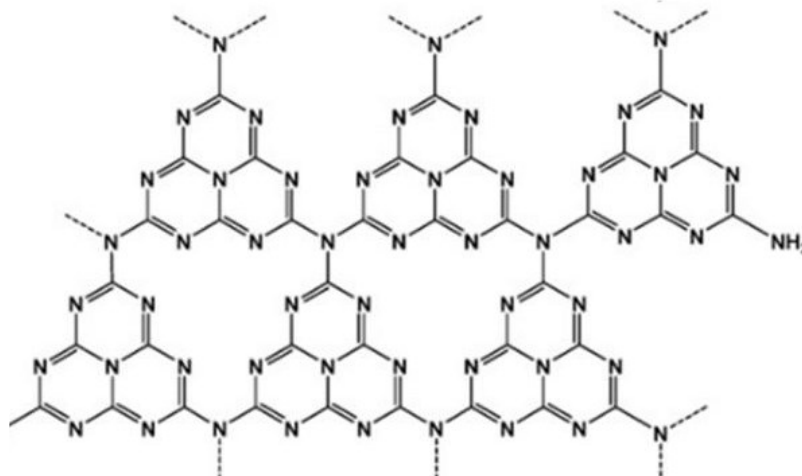


Figura 4.3.1 c Reazione di policondensazione melamina²⁸

4.3.2 Drogaggio di g-C₃N₄

Per aumentare il rendimento nel processo di fotocatalisi si studia la possibilità di ridurre il band gap drogando il nitruro di carbonio grafítico attraverso l'aggiunta in fase di pirolisi di composti contenenti Br o Fe.

| COMPOSTO | PRODOTTI USATI | PROCEDURA |
|--|--|---|
| <p>HBr Melamina idrobromuro g-C₃N₄ Br-1</p> | <ul style="list-style-type: none"> - HBr acido bromidrico - Melamina -DMF dimetilformammide - Etanolo | <p>Una volta dissolti 0.695 mg di melamina in 25 mL di DMF, la soluzione è stata trattata con 5 ml di HBr. Attraverso la parziale evaporazione del solvente vi è la formazione di sali, la cui precipitazione è stata incrementata con l'uso di 30 mL di etanolo. Il sale di melamina bis-ammonio ottenuto è stato filtrato, essiccato e aggiunto a 10 g di melamina. Il processo di sintesi del nitruro di carbonio grafítico è stato poi ripetuto. (Sezione 4.3.1). 0.05 g, 0.1 g e 0.2 g sono le tre diverse masse di composto drogante utilizzato rispettivamente per le diverse sintesi.</p> |
| <p>C₇H₄BrN 2-Bromobenzonitrile g-C₃N₄ Br-2</p> | <ul style="list-style-type: none"> - C₇H₄BrN - Melamina -DMF dimetilformammide - Etanolo | <p>Il procedimento è lo stesso che è stato seguito in precedenza, ma in questo caso è stato utilizzato C₇H₄BrN, unito alla melamina.</p> |
| <p>BrC₆H₄N(CH₃)₂ 4-Bromo-N,N-dimetilanilina g-C₃N₄ Br-3</p> | <ul style="list-style-type: none"> - BrC₆H₄N(CH₃)₂ - Melamina -DMF dimetilformammide - Etanolo | <p>Il procedimento è lo stesso che è stato seguito in precedenza, ma in questo caso è stato utilizzato BrC₆H₄N(CH₃)₂, unito alla melamina.</p> |
| <p>FeCl₃·6H₂O Complesso Fe-melamina g-C₃N₄ Fe</p> | <ul style="list-style-type: none"> -Metanolo -Melamina - FeCl₃·6H₂O | <p>1.3 g di FeCl₃·6H₂O sono stati dissolti in 30 mL di metanolo, contemporaneamente in una soluzione contenente 2 mg di melamina e 30 mL di metanolo è stata aggiunta alla soluzione iniziale e mescolata attraverso un sonicatore. Infine, il precipitato è stato filtrato e posto ad essiccare. Ripetendo la sintesi (Cap 4.3.1) sono stati ottenuti sei composti (tre con muffola e tre con pirolisi) aventi concentrazioni di Fe rispettivamente 0.05 g, 0.1 g e 0.2 g.</p> |

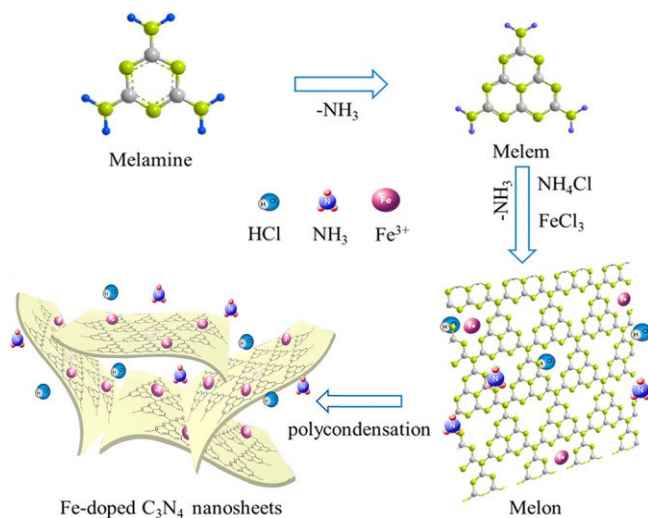


Figura 4.3.2 a Esempio di sintesi con Fe

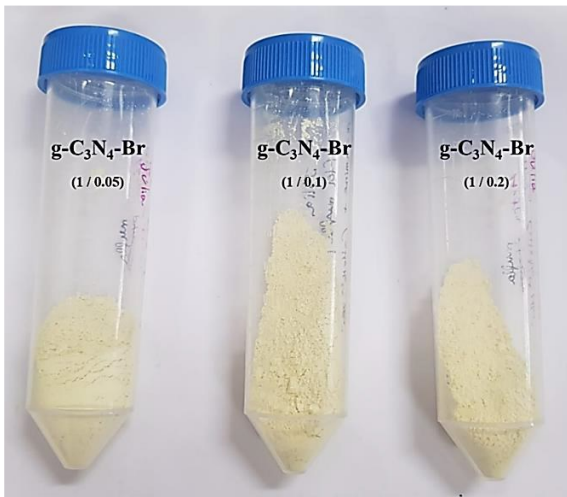
Tabella 4.3.1 a Composti ottenuti con 0.2 g di drogante trattati con Pirolizzatore

| COMPOSTI | MASSA INIZIALE [g] | MASSA FINALE [g] | MASSA PERSA [%] |
|--|--------------------|------------------|-----------------|
| g-C₃N₄ (no drogaggio) | 10.0 | 2.226 | 78.176 |
| g-C₃N₄ Br-1 | 10.0 | 3.897 | 61.794 |
| g-C₃N₄ Br-3 | 10.2 | 1.143 | 88.794 |
| g-C₃N₄ Fe | 10.2 | 2.067 | 79.735 |

Tabella 4.3.1 b Composti ottenuti con 0.2 g di drogante trattati con Muffola

| COMPOSTI | MASSA INIZIALE [g] | MASSA FINALE [g] | MASSA PERSA [%] |
|--|--------------------|------------------|-----------------|
| g-C₃N₄ (no drogaggio) | 10.0 | 3.667 | 63.33 |
| g-C₃N₄ Br-1 | 10.0 | 5.214 | 48.882 |
| g-C₃N₄ Br-2 | 10.2 | 4.017 | 60.618 |
| g-C₃N₄ Br-3 | 10.2 | 4.209 | 58.735 |
| g-C₃N₄ Fe | 10.2 | 3.422 | 66.451 |

Considerazioni: In muffola la massa persa risulta minore rispetto al processo di pirolisi di circa il 15-20 % per i composti contenente bromo e del 10 % per quello contenente ferro.

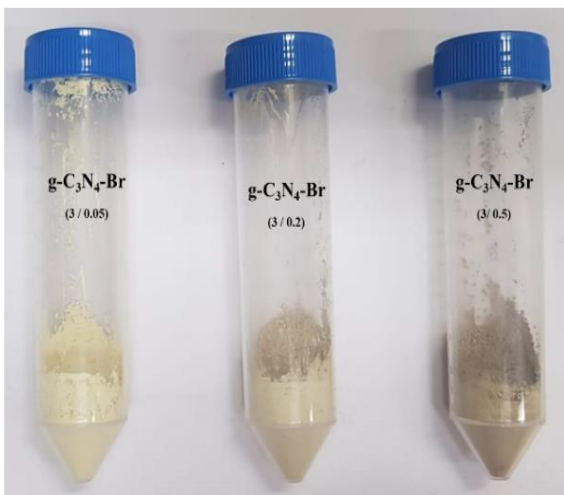
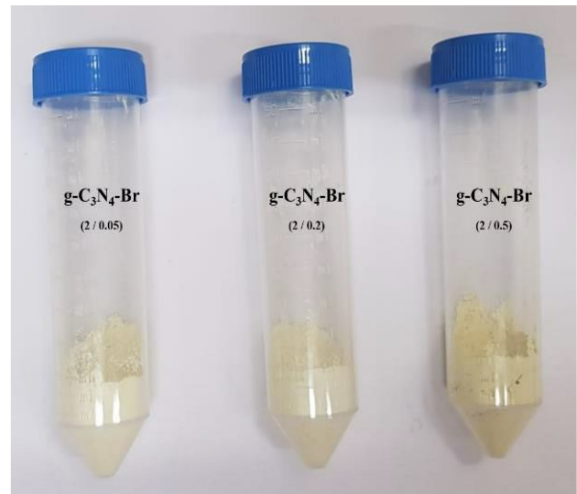


Composti di nitrato di carbonio grafico drogati con 0.05-0.1-0.2 [g] di HBr.²⁸

$g-C_3N_4$ Br-1

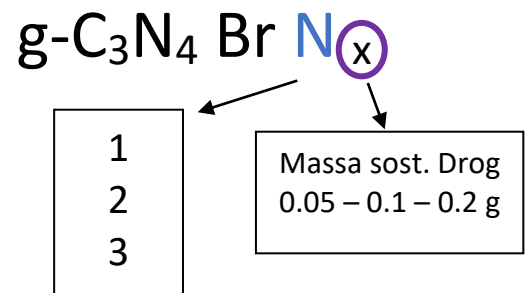
Composti di nitrato di carbonio grafico drogati con 0.05-0.1-0.2 [g] di C_7H_4BrN .²⁸

$g-C_3N_4$ Br-2



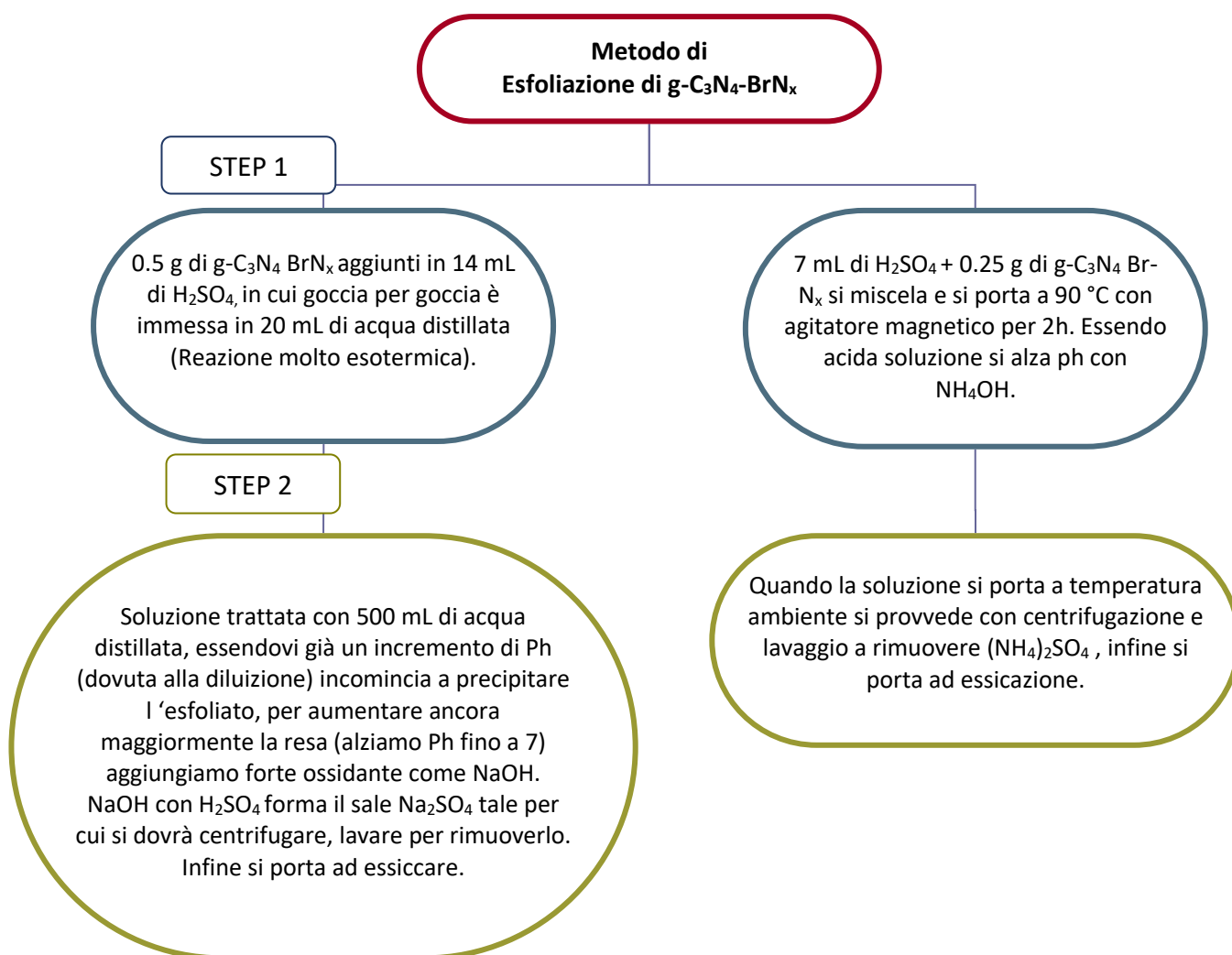
Composti di nitrato di carbonio grafico drogati con 0.05-0.1-0.2 [g] di $BrC_6H_4N(CH_3)_2$.²⁸

$g-C_3N_4$ Br-3



4.3.3 Esfoliazione di g-C₃N₄

Serve per ottenere fogli bidimensionali (di spessore atomico) che rispetto al composto non esfoliato dovrebbe mostrare proprietà di trasferimento e separazione del portatore di carica foto generate superiori e un incremento della superficie specifica. Un problema potrebbe essere determinato dall'aumento del band gap.



4.3.4 Osservazione su composti

Tutti i diagrammi e tabelle sotto riportati si riferiscono a quantitativi di 0.2 g di sostanza drogante. Attraverso l'analisi FT-IR vediamo che non vi sono differenze sostanziali nella struttura del nitrato di carbonio grafite puro e con l'aggiunta di Fe o Bromo ottenuto con le diverse tecniche di pirolisi.

Grafico 4.3.1 a FT-IR spettro per $g\text{-C}_3\text{N}_4$ e $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-Br1}$ e $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-Fe}$ ²⁸

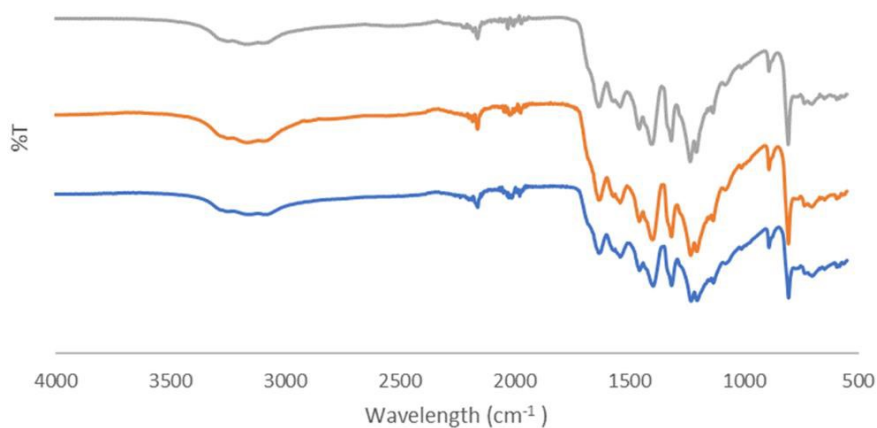
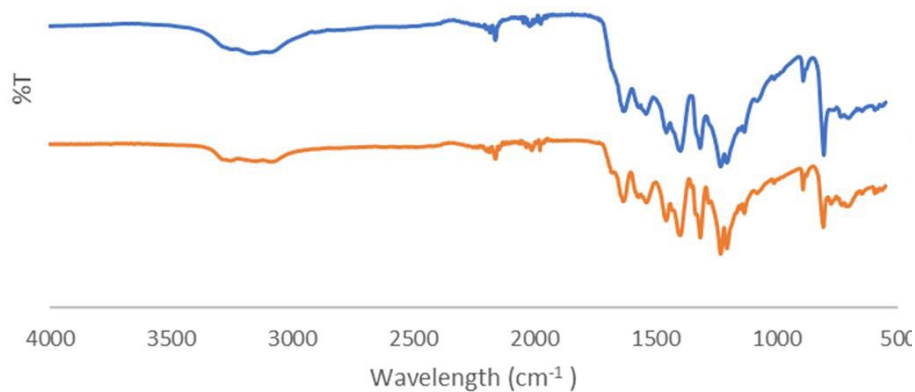
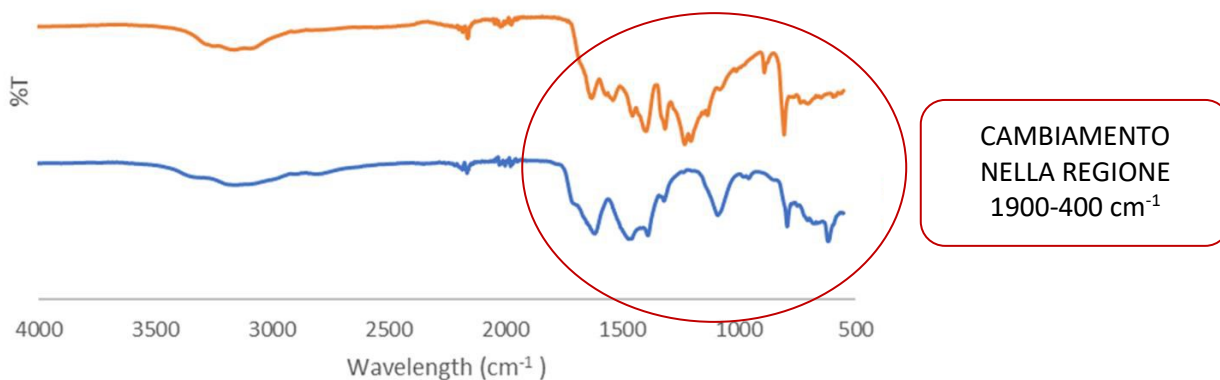


Grafico 4.3.1 b FT-IR spettro per $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-Br1}$ con MUFFOLA e PIROLISI ²⁸



La natura dei legami cambia dopo il processo di esfoliazione:

Grafico 4.3.1 c Grafico $g\text{-C}_3\text{N}_4$ Br 1 esfoliato e non esfoliato ²⁸

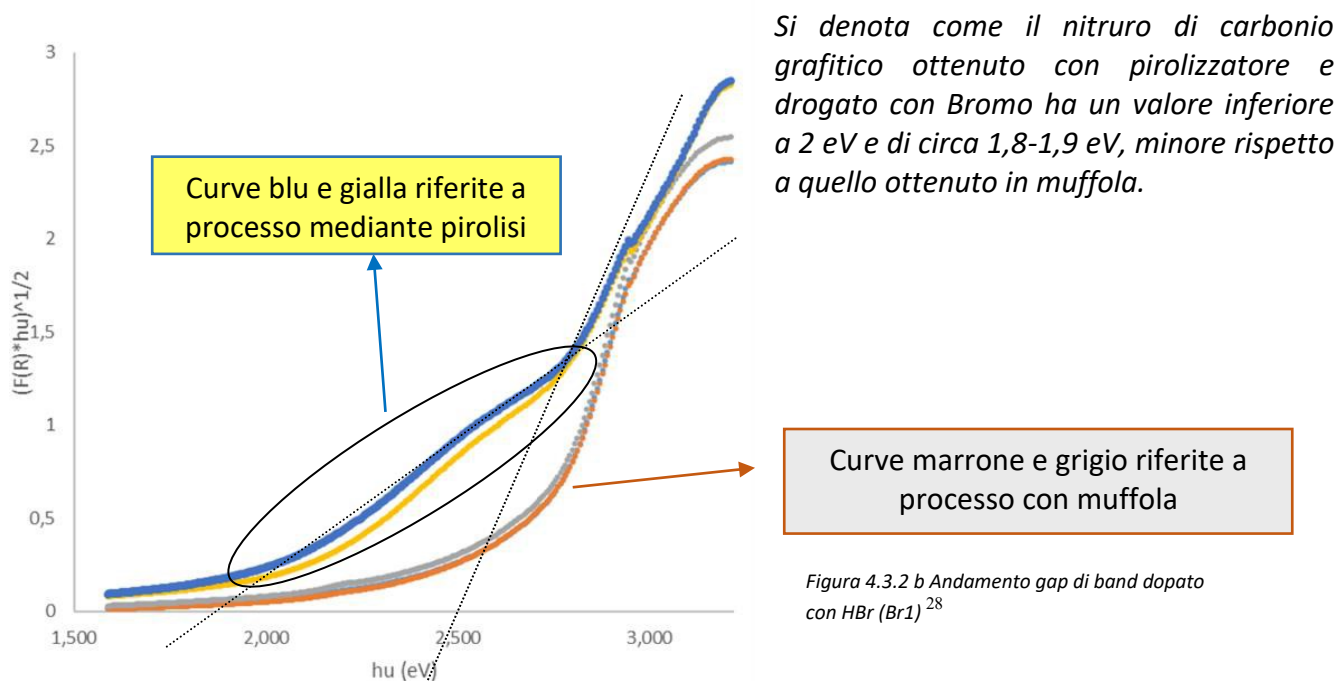


Con l'analisi elementare sono state valutate le composizioni in massa (%) di Carbonio (C), Idrogeno (H) e Azoto (N) nei derivati di $g\text{-C}_3\text{N}_4$ con Bromo attraverso Muffola (M) e Pirolisi (P), i quali hanno composizione coerente e simile:

| | C | N | H |
|--|------|------|------|
| $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-Br 1 M}$ | 34.1 | 60.1 | 1.82 |
| $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-Br 1 P}$ | 35.3 | 61.4 | 1.52 |

MISURA DEL BAND GAP

Il gap di banda è stato misurato attraverso misure UV-vis in stato solido con la tecnica della riflettanza diffusa. Come detto il band gap ottimale deve essere inferiore a 3 eV. In figura 4.3.2 b si riportano come intercetta nel Tauc plot i valori di gap di banda per alcuni composti prodotti.



5 Risultati e discussione

Per testare i composti prodotti si è utilizzato come inquinante modello la Rodamina B. Disciolto in acqua l'inquinante, si provvede alla dispersione nella soluzione del fotocatalizzatore. Durante il processo di degradazione innescato dalla presenza della luce visibile, si provvede al prelievo di campioni di 5 mL di soluzione e a determinare la concentrazione di colorante ancora presente attraverso spettrofotometria UV-visibile.

Per valutare la capacità adsorbente del materiale, che può ridurre la quantità di inquinante in soluzione senza provocarne la degradazione, si sono operate prove di trattamento al buio.

TEST-1 Prove di adsorbimento

Le soluzioni in cui è stata disciolta la RhB vengono poste al buio. Per circa 70 minuti le soluzioni sono state analizzate allo spettrofotometro UV-visibile.

Tabella 5 Percentuale di adsorbimento per i vari composti

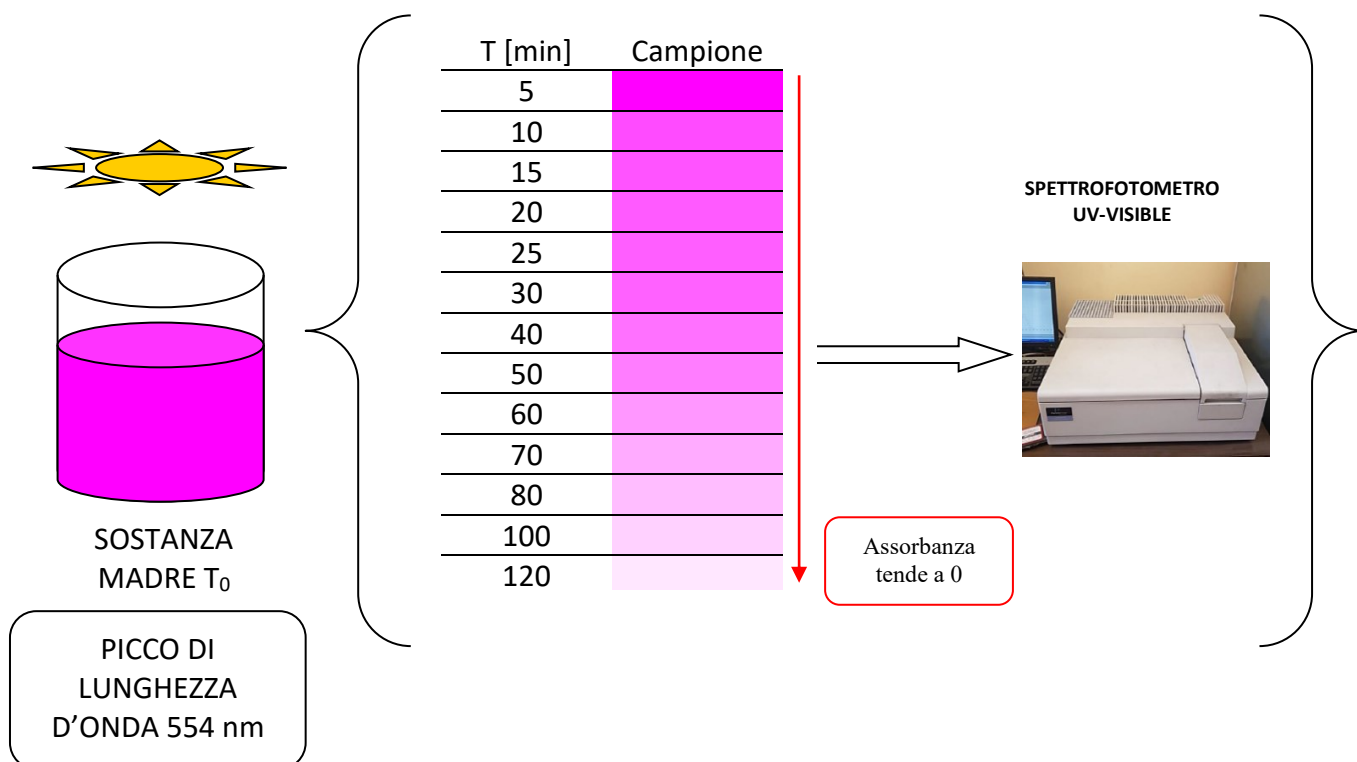
| PROCESSO | COMPOSTI | ADSORBIMENTO (%) |
|----------|--------------------------------------|------------------|
| Muffola | g-C ₃ N ₄ | 6.26 |
| | g-C ₃ N ₄ -Br1 | 20.76 |

| | | |
|------------------------|--------------------------------------|-------|
| | g-C ₃ N ₄ -Br2 | 8.53 |
| | g-C ₃ N ₄ -Br3 | 14.16 |
| | g-C ₃ N ₄ -Fe | 8.95 |
| Pirolisi | g-C ₃ N ₄ | 4.80 |
| | g-C ₃ N ₄ -Br1 | 11.50 |
| | g-C ₃ N ₄ -Br3 | 24.34 |
| | g-C ₃ N ₄ -Fe | 9.03 |
| Esfoliazione + muffola | g-C ₃ N ₄ -Br1 | 0.7 |
| | g-C ₃ N ₄ -Br3 | 1.09 |

**i valori Br e Fe si riferiscono a quantitativi di 0.2 g*

TEST-2 Prove di fotodegradazione

Ogni composto di nitruro di carbonio grafatico è stato miscelato in una soluzione contenente acqua e Rodamina B e posto sotto una lampada UV. A specifici intervalli di tempo, 5 mL di soluzione sono stati prelevati e posti in una cuvetta.



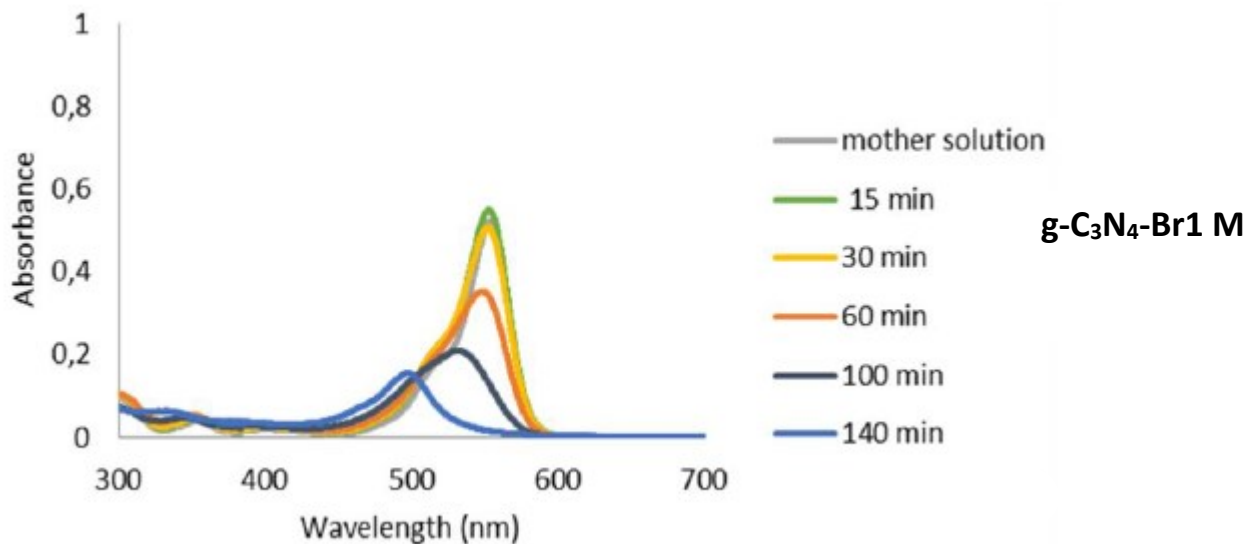


Grafico 5 a Spettro UV-Visibile della Rodamina B per trattamento con nitruro di carbonio grafatico Br1 in muffola²⁸

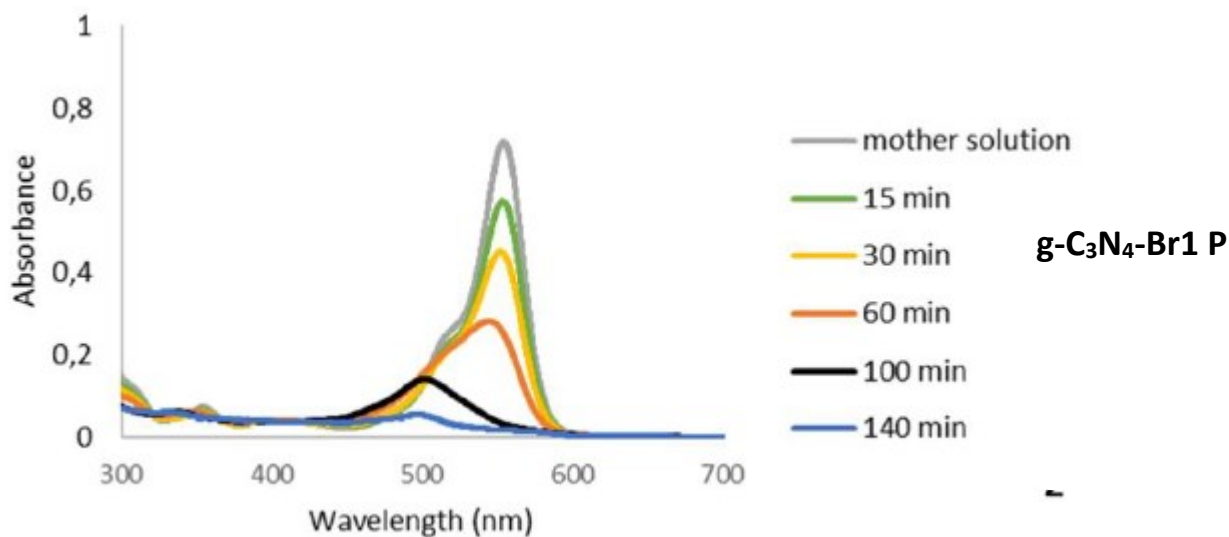


Grafico 5 b Spettro UV-Visibile della Rodamina B per trattamento con nitruro di carbonio grafatico Br1 in pirolizzatore²⁸

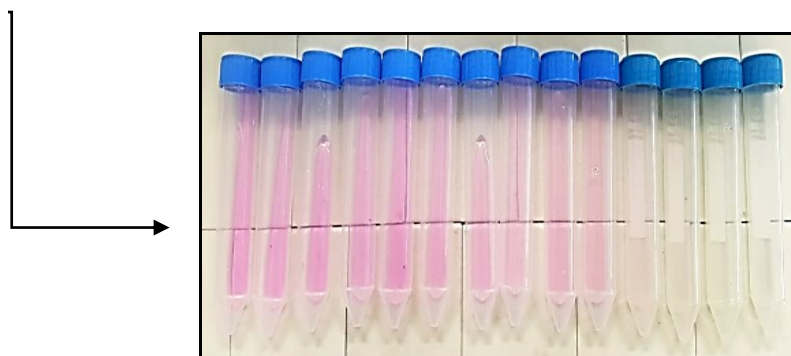


Figura 5 Campioni di soluzione trattata²⁸

EFFICIENZA DI FOTODEGRADAZIONE

L'efficienza di fotodegradazione è data dalla formula:

$$\text{Photodegradation efficiency (\%)} = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \times 100 = \left(1 - \frac{A}{A_0}\right) \times 100$$

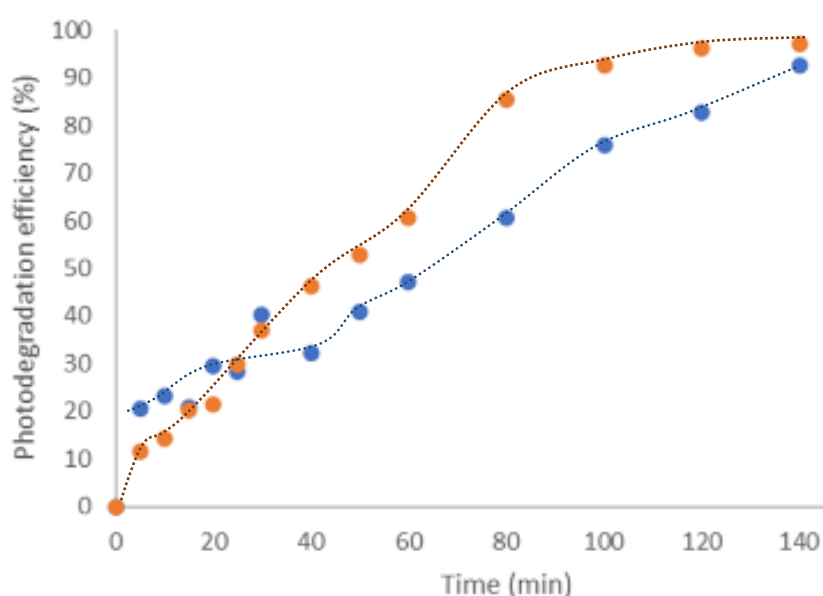
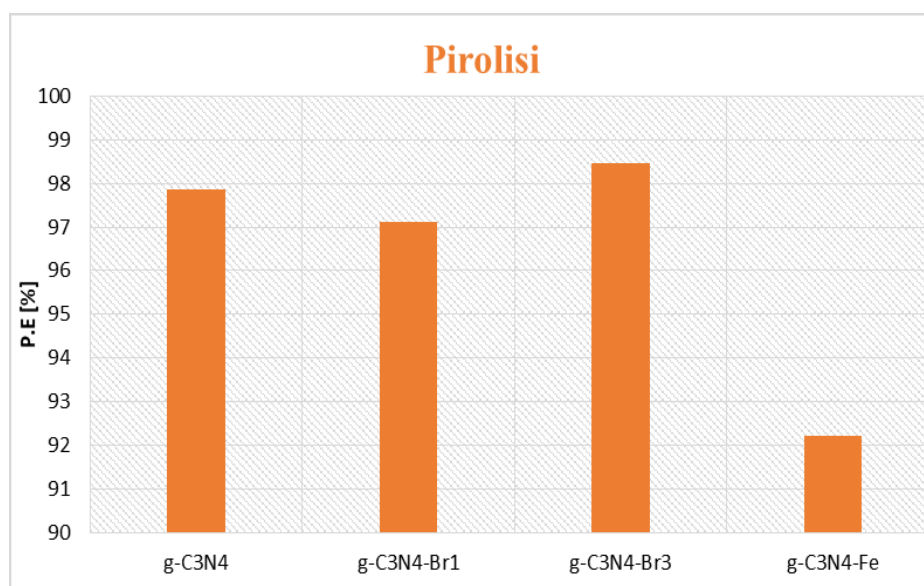


Grafico 5 c Efficienza di fotodegradazione per i 2 processi di sintetizzazione di g-C₃N₄-Br1 nel tempo ²⁸

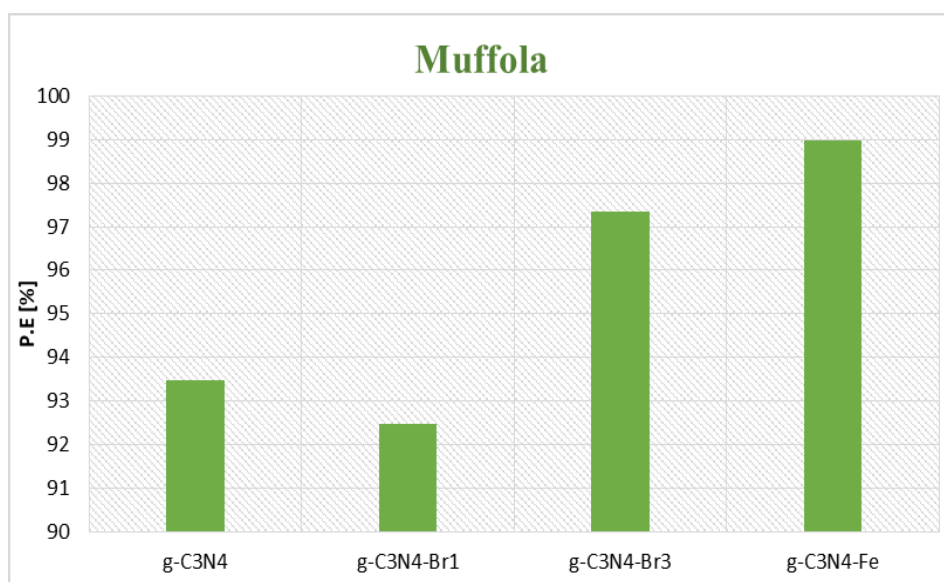
Dopo 140 minuti dall'inizio del processo di fotocatalisi, risulta maggiore l'efficienza degradativa del prodotto drogato con melammina idrobromuro sottoposto a pirolisi in pirolizzatore. Per gli altri prodotti sintetizzati è stato eseguito un procedimento analogo da cui si ottengono i valori di efficienza di fotodegradazione di seguito riportati:

| COMPOSTO | P.E (%) | PROCESSO |
|---|---------|----------|
| g-C ₃ N ₄ (no drogaggio) | 97.85 | Pirolisi |
| | 93.46 | Muffola |
| g-C ₃ N ₄ -Br3 | 98.48 | Pirolisi |
| | 97.36 | Muffola |
| g-C ₃ N ₄ -Fe | 92.21 | Pirolisi |
| | 98.98 | Muffola |



*Il derivato di nitruro di carbonio grafítico drogato con **BrC₆H₄N(CH₃)₂** (Br3) è l'unico ad incrementare la percentuale di degradazione dell'inquinante rispetto al g-C₃N₄ puro.*

Per quanto riguarda i derivati ottenuti con muffola, la percentuale maggiore è stata ottenuta con il derivato drogato con Ferro.



Riassumendo

| MIGLIOR COMPOSTO PER PROCESSO DI SINTESI | |
|---|---------------------------------------|
| $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-Fe}$ $[\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ | Muffola P.E = 98.98 % |
| $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-Br}_3$ $[\text{BrC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ | Pirolizzatore P.E = 98.48 % |

**i valori Br e Fe si riferiscono ai campioni trattati con 0.2 g per 10 g di melammina*

Per concludere si sottolinea che i tentativi di degradazione fotocatalitica con luce visibile condotta con i derivati esfoliati non hanno mostrato alcuna attività.

Questo è da attribuirsi all'aumento del gap di banda (Cap. 4.3.3 e 4.3.4) come confermato dal colore bianco dei composti esfoliati.

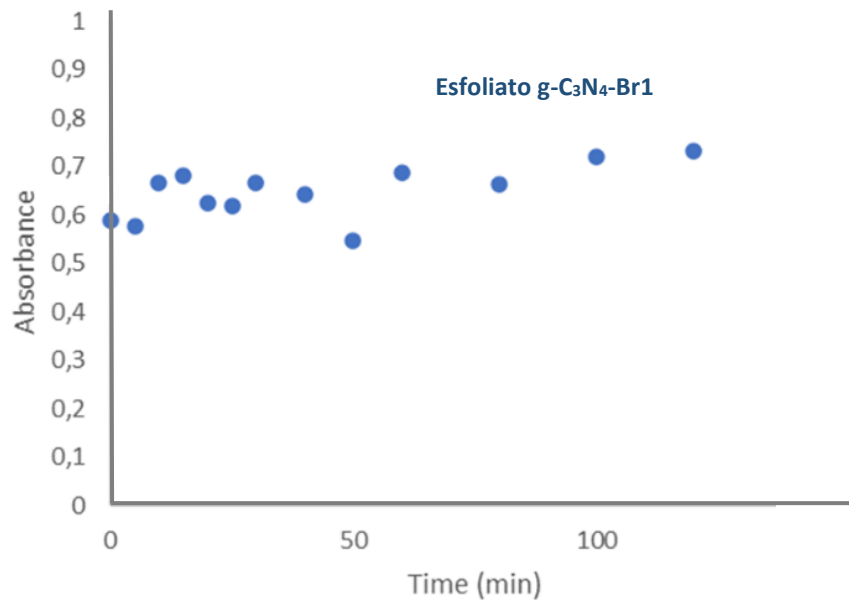


Grafico 5 d Efficienza di fotodegradazione per il nitrato di carbonio grafatico Br1 esfoliato²⁸

Bibliografia e Sitografia

1. <https://www.my-personaltrainer.it/benessere/fluorochinoloni.html>
2. <https://www.urologo-genova.it/articoli/ciproxin-effetti-collaterali-pericoloso-tendine-fluoro-chinoloni.htm>.
3. Corriere...dataroom di Milena Gabanelli “Farmaci: da una parte ci curano, dall'altra ammalano pesci, animali e piante “ di Andrea Marinelli
4. E. Zuccato et al. / Journal of Hazardous Materials 122 (2005) 205–209
5. <https://www.aifa.gov.it/-/impatto-dei-farmaci-sull-ambiente-stato-dell-arte-e-prospettive-di-una-questione-rilevante>
6. Lista rossa della IUCN (International Union for conservation of Nature)
7. <https://www.pharmercure.com/blog/index.php/giu-per-il-tubo-la-relazione-tra-farmaci-e-inquinamento/>
8. Gullberg et al., 2011; Khan et al., 2017
9. Rawson et al., 2020; Langford et al., 2020
10. Cantón et al., 2020
11. “Approccio ambientale all'antimicrobico-resistenza” (Rapporto Istituto Superiore Sanità 2013) Giardina, Castiglioni, Corno, Fanelli, Maggi, Migliore, Sabbatucci, Sesta, Zagli e Zuccato.
12. <https://scientiait.com/processo-di-ossidazione-avanzato>
13. <https://www.icmate.cnr.it/it/ricerca-2/materiali-e-superfici-funzionali/materiali-e-superfici-inorganici-e-ibridi/fotocatalisi#fig-1>
14. https://it.wikipedia.org/wiki/Banda_di_conduzione
15. Politecnico di Milano - Tesi di Laurea Magistrale in Ingegneria per l'Ambiente e il Territorio – A.A 2014/2015- Annalisa Berni- Processi di Ossidazione Avanzata (AOPs) promossi da radiazione UV: confronto di prestazioni
16. <https://it.wikipedia.org/wiki/Melamina>
17. <https://www.chimicaindustrialeessenziale.org/polimeri/plastiche-derivate-da-formaldeide-2/>
18. ALMA MATER STUDIORUM - UNIVERSITÀ DI BOLOGNA Tesi di L. Magistrale “SUL DIMENSIONAMENTO DI UN SEPARATORE CENTRIFUGO” di José Ricardo Lopez
19. Comimet S.r.l “ Carpentaria meccanica, Taglio Laser, Plasma”
20. <https://sites.unica.it/fitogen/pirolisi-e-pirogassificazione-delle-biomasse/>
21. “Pirolisi di HDPE e LDPE e caratterizzazione dei prodotti di pirolisi” di Stefano Bonacchi (UniFi)
22. <https://sites.unica.it/fitogen/il-pirolizzatore/>
23. https://didattica-2000.archived.uniroma2.it/MA2/deposito/spettroscopia_infrarossa.pdf
24. https://moodle2.units.it/pluginfile.php/192474/mod_resource/content/1/Spettroscopia%20IR%20.ppt.pdf
25. https://www.dbcf.unisi.it/sites/st13/files/allegati/30-102015 /lezione8 _il_legame_chimico_1_egame_covalente.pdf
26. <http://math.unife.it/lm.biomolecolare/insegnamenti/biochimica-applicata/materiale-didattico/2deg-colorazioni-e-spettrofotometria>
27. elisabonandini-imageconsulting
28. “EXFOLIATED DERIVATES OF g-C₃N₄ FUNCTIONALIZED WITH BROMINE AND IRON FOR PHOTOCATALYSIS AND WATER DECONTAMINATION” Tesi di Julia Guimaraens Souza [Master Thesis in Chemical Engineering supervised by Doctor Paolo Sgarbossa and Doctor Rui Martins, submitted to the Department of Chemical Engineering of the Faculty of Science and Technology of University of Coimbra accomplished at the Department of Industrial Engineering of University of Padua]