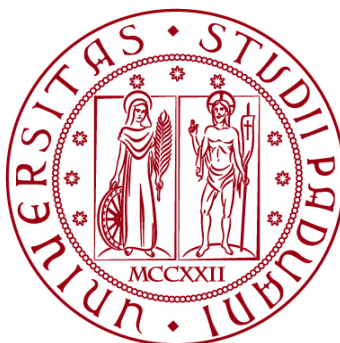


**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA**  
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CIVILE, EDILE E AMBIENTALE  
*Department Of Civil, Environmental and Architectural Engineering*

Corso di Laurea Triennale in Ingegneria per l'ambiente e il territorio



**TESI DI LAUREA**

**PREPARAZIONE E PROPRIETA' FOTOCATALITICHE DI  
NANOCOMPOSITI MAGNETICI A BASE DI NITRURO DI  
CARBONIO GRAFITICO**

**Relatore:**  
Chiar.mo PROF. PAOLO SGARBOSSA

**Laureando:** CLAUDIA BIZZOTTO  
**Matricola:** 1191549

**ANNO ACCADEMICO 2022-2023**

# Indice

<b>1. Abstract</b> .....	<b>3</b>
<b>2. Introduzione</b> .....	<b>4</b>
2.1. Definizione.....	4
2.2. Origine dell'inquinamento organico .....	4
2.3. Effetti dell'inquinamento organico .....	5
<b>3. Inquinamento da prodotti farmaceutici</b> .....	<b>6</b>
3.1. Resistenza antibiotica .....	7
3.2. Impatto sugli organismi acquatici .....	9
3.3. AOP (Advanced Oxidation Process).....	9
3.3.1 Processo fotocatalitico .....	10
<b>4. Parte sperimentale</b> .....	<b>12</b>
4.1. Nitruro di carbonio grafítico ( $g-C_3N_4$ ) .....	12
4.2. Strumentazione .....	12
4.3. Preparazione dei composti.....	14
4.3.1 Sintesi di nitruro di carbonio grafítico .....	14
4.3.2 Drogaggio di $g-C_3N_4$ .....	15
4.3.3 Esfoliazione di $g-C_3N_4$ .....	18
4.3.4 Sintesi di nanoparticelle di magnetite $Fe_3O_4$ .....	18
4.3.5 Sintesi di nanocompositi di $g-C_3N_4/Fe_3O_4$ .....	19
4.3.6 Analisi microscopica TEM dei nanocompositi di $g-C_3N_4/Fe_3O_4$ .....	20
<b>5. Conclusioni</b> .....	<b>21</b>
<b>6. Bibliografia e Sitografia</b> .....	<b>22</b>

## 1. Abstract

La tesi ha riguardato la preparazione di nanomateriali basati sul nitruro di carbonio grafatico ( $g-C_3N_4$ ) ottenuti miscelando melamina con diversi precursori contenenti bromo.

La pirolisi della miscela melamminica è stata condotta in un pirolizzatore in atmosfera inerte e la successiva esfoliazione è stata condotta con acido solforico per ottenere nanofogli, che possono mostrare una maggiore capacità di adsorbimento verso inquinanti in acque reflue.

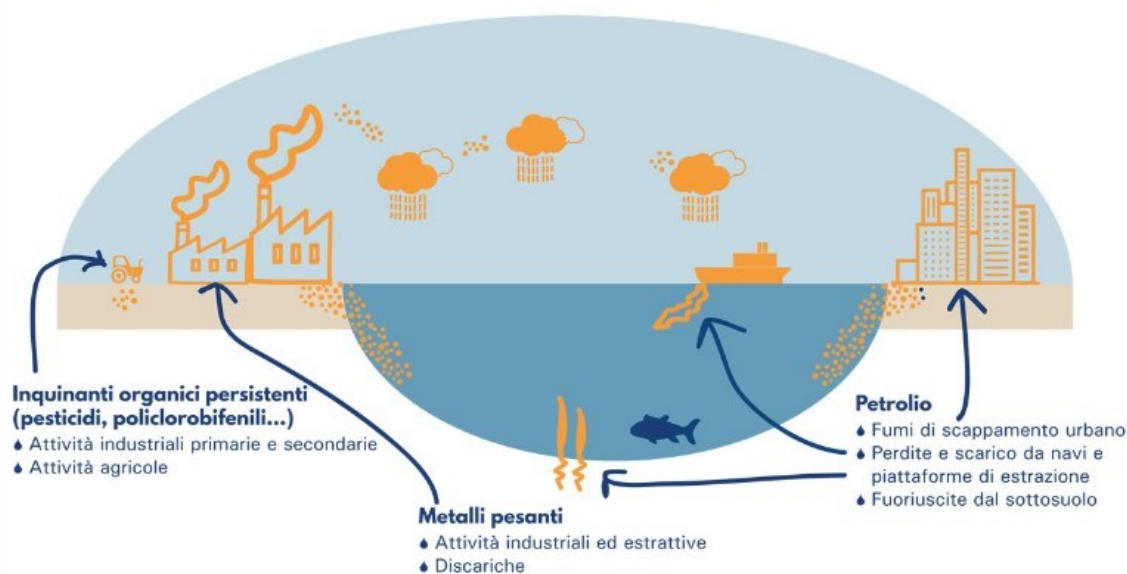
Infine, si sono preparate nanoparticelle di magnetite ( $Fe_3O_4$ ) per coprecipitazione da incorporare sui nanomateriali a base di nitruro di carbonio ottenuti, creando nanocompositi al fine di riciclare il materiale attraverso l'uso di un campo magnetico.

## 2. Introduzione

### 2.1 Definizione

L'inquinamento organico è una problematica ambientale di rilevante importanza che deriva dalla dispersione nell'ambiente di sostanze di origine biologica, quali rifiuti organici o biodegradabili, che possono causare gravi danni agli ecosistemi terrestri e acquatici. Questo tipo di inquinamento è strettamente legato alle attività umane e può avere un impatto significativo sulla qualità dell'aria, dell'acqua e del suolo, nonché sulla salute umana.

In particolare ci si riferisce ad una categoria di sostanze identificate come POPs (Persistent Organic Pollutants) acronimo inglese di inquinanti organici persistenti, che comprende pesticidi e composti derivanti da attività industriali che vengono trasportati nell'ambiente mediante particolato atmosferico e da correnti marine, contaminando gli ecosistemi e l'uomo stesso.



Schema 2.1: Principali attività d'inquinamento idrico<sup>2</sup>

### 2.2 Origine dell'inquinamento organico

Le sostanze inquinanti di tipo organico possono provenire da diverse fonti:

- Scarichi domestici (grezzi o trattati)
- Scolo urbano
- Effluenti industriali
- Rifiuti agricoli

Gli inquinanti di questo tipo possono essere inoltre di diversa natura:

- Agricola (Pesticidi, Insetticidi, Fungicidi, Fertilizzanti)
- Industriale (Aziende Farmaceutiche, Conciarie, Vernici, Tessili)

## 2.3 Effetti dell'inquinamento organico

L'inquinamento organico ha un impatto significativo sia sull'ambiente che sulla salute umana.

### Effetti sull'ambiente:

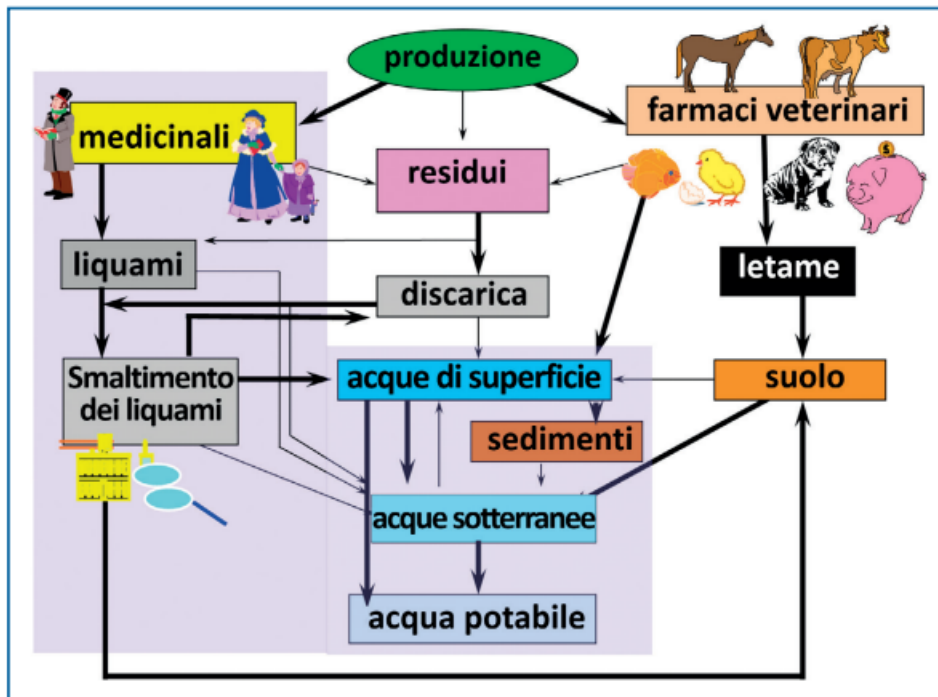
1. **Impoverimento del suolo:** Gli scarichi di rifiuti organici non trattati possono provocare l'accumulo di sostanze nocive nel suolo, che va ad impoverire la fertilità del terreno e rende difficoltosa la crescita di piante, minacciando l'agricoltura e la biodiversità.
2. **Inquinamento delle acque:** Gli agenti inquinanti organici, come i nutrienti e i batteri fecali, possono entrare nelle acque superficiali e sotterranee attraverso il deflusso delle acque piovane provocando la proliferazione di alghe nocive e la riduzione del contenuto di ossigeno nelle acque, portando alla morte di pesci e altri organismi acquatici.
3. **Produzione di gas serra:** La decomposizione dei rifiuti organici in discarica o in siti di smaltimento inadeguati produce gas serra, tra cui il metano, un contribuente all'effetto serra, che porta al riscaldamento globale e ai cambiamenti climatici.
4. **Inquinamento dell'aria:** L'inquinamento organico può anche influire sulla qualità dell'aria attraverso l'emissione di composti volatili organici (VOC), che possono reagire con gli ossidi di azoto nell'atmosfera per formare l'ozono troposferico, un inquinante atmosferico dannoso per la salute umana e l'ambiente.

### Effetti sulla salute umana:

1. **Malattie trasmesse attraverso l'acqua:** L'inquinamento organico delle acque può portare alla diffusione di malattie trasmesse via acqua come il colera e la gastroenterite. L'ingestione di acqua contaminata può causare gravi problemi gastrointestinali e mettere a rischio la vita delle persone.
2. **Inquinamento dell'aria:** Le emissioni provenienti dalla decomposizione dei rifiuti organici, in particolare nei siti di smaltimento, possono provocare irritazioni respiratorie, allergie e altre patologie legate all'esposizione a sostanze inquinanti nell'aria.
3. **Infezioni legate all'accumulo di rifiuti:** La gestione inadeguata dei rifiuti organici può favorire la proliferazione di insetti e roditori che possono trasmettere malattie all'uomo. Inoltre, può portare all'insorgenza di infezioni e contaminazioni attraverso il contatto con rifiuti infetti.
4. **Esposizione a sostanze chimiche pericolose:** Nei rifiuti organici possono trovarsi anche prodotti chimici pericolosi, come pesticidi e prodotti farmaceutici scaduti, che, se non smaltiti correttamente, possono contaminare l'ambiente e rappresentare un rischio per la salute umana anche a livello cancerogeno, teratogeno e mutageno.

### 3. Inquinamento da prodotti farmaceutici

Ogni giorno vengono utilizzati farmaci di varia natura necessari alla salute umana e animale ma l'impatto che quest'ultimi hanno sull'ambiente e in particolare sull'equilibrio dei fiumi è notevole.<sup>3</sup> L'esposizione continua nel tempo a basse concentrazioni infatti può provocare allergie, fenomeni di antibiotico-resistenza ed effetti sul sistema endocrino.<sup>4</sup>



Schema 3: Vie di introduzione di farmaci in ambiente<sup>5</sup>

I fluorochinoloni, in particolare, sono una classe di antibiotici ampiamente utilizzati per trattare una varietà di infezioni batteriche (come, ad esempio, alcuni tipi di polmonite, meningite, encefalite, ecc.) e vengono somministrati sia all'uomo che agli animali.

Risultano essere dei microinquinanti persistenti e per questo motivo sono risultati essere una delle principali sostanze di origine farmaceutica presente nelle acque superficiali e sotterranee.<sup>6</sup>

Effetti dell'inquinamento da fluorochinoloni sulle acque:

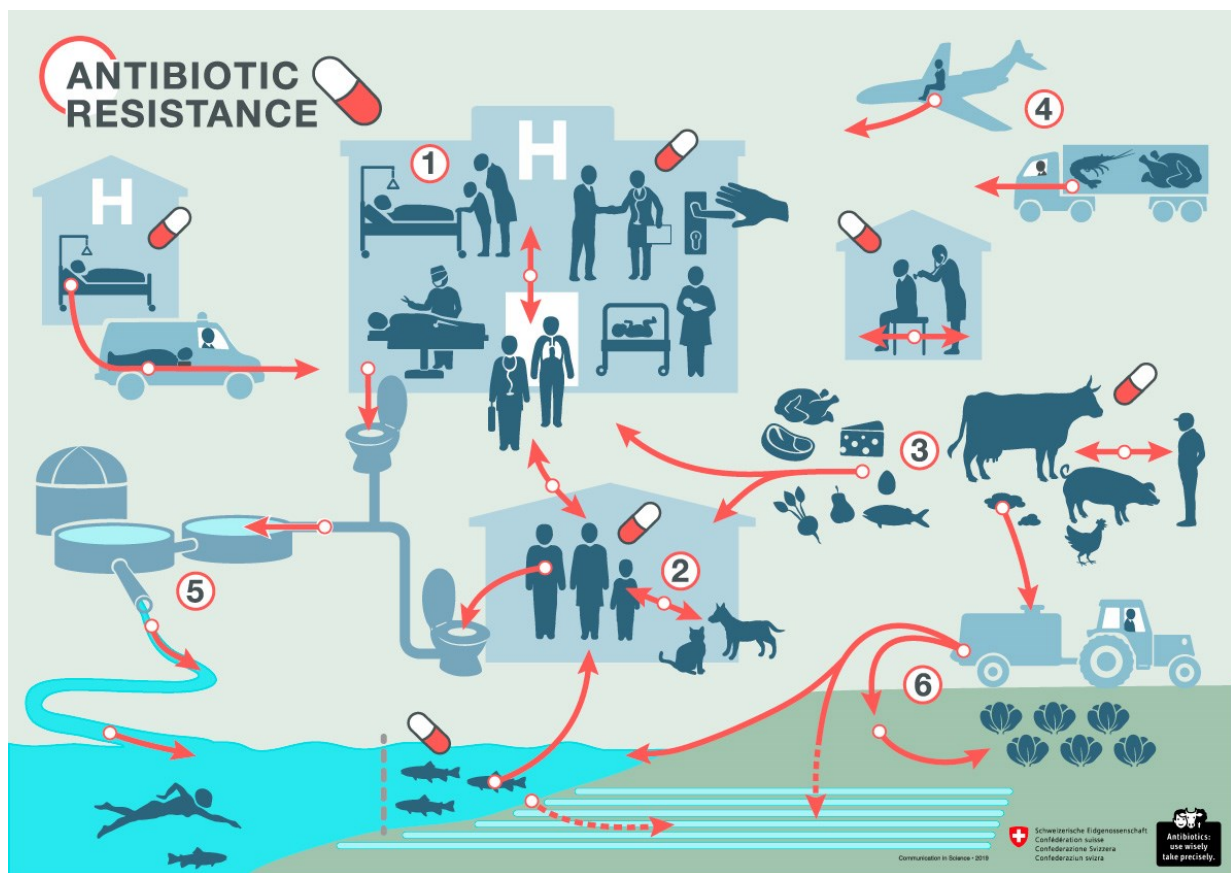
1. **Resistenza antibiotica:** Gli antibiotici, tra cui i fluorochinoloni presenti nelle acque reflue, possono contribuire allo sviluppo di batteri resistenti, il che rappresenta una minaccia per la salute umana poiché rende più difficile il trattamento delle infezioni batteriche.
2. **Impatto sugli organismi acquatici:** I fluorochinoloni possono avere effetti nocivi sugli organismi acquatici poiché possono alterare il comportamento, la crescita e la riproduzione di pesci, invertebrati e piante acquatiche; Inoltre, possono accumularsi nei tessuti degli organismi acquatici, entrando così nella catena alimentare. Questo fenomeno è detto biomagnificazione.

### 3.1 Resistenza antibiotica

L'antibiotico-resistenza è definita come la capacità di un microrganismo di resistere all'azione di un antibiotico ed è un fenomeno biologico naturale di adattamento. I microrganismi in questione sono in grado di sopravvivere o di crescere in presenza di un agente antibatterico, generalmente sufficiente ad inibire o uccidere batteri della stessa specie, si parla quindi di resistenza acquisita. La malattia infettiva da esso causata può risultare quindi più difficile da curare e il percorso di guarigione risultare più lungo, aumentando il rischio di complicanze, fino ad arrivare a esiti che possono essere invalidanti o portare al decesso del paziente.

L'antibiotico-resistenza, pertanto, ha importanti conseguenze sulla qualità della vita delle persone e anche un rilevante impatto economico per il singolo e per la collettività.<sup>8</sup>

L'immagine sottostante riporta in modo schematico il processo di contaminazione dato da prodotti farmaceutici ad attività antibatterica che può contribuire alla resistenza.



Schema 3.1: Ciclo dell'antibiotico resistenza<sup>10</sup>

L'antibiotico-resistenza, data da geni di resistenza ad antibiotici sintetici e semisintetici, si diffonde nell'ambiente tramite molteplici vie di contaminazione, sia tramite fonti diffuse di contaminazione (aree ad agricoltura intensiva, distretti industriali, attività umane distribuite sul territorio) sia attraverso sorgenti puntiformi quali impianti zootecnici intensivi, acquacoltura e scarichi fognari urbani e ospedalieri (Bush et al., 2011; Berendonk et al., 2015).

Gli scarichi fognari urbani, che spesso ricevono scarichi ospedalieri trattati e non trattati, sono tra le principali fonti di immissione di alcuni geni di resistenza nell'ambiente. Ad oggi, infatti, gli impianti di trattamento non sono abbastanza efficaci da questo punto di vista e si deve inoltre

tener conto che la copertura di raccolta e trattamento dei reflui urbani non è completa, quindi vi sono scarichi diretti di reflui non trattati in corsi d'acqua e laghi come dimostrato dall'analisi di alcuni marcatori antropici nel bacino del fiume Lambro (Castiglioni et al., 2018).

Antibiotico	Concentrazioni (ng/L)			
	Acque reflue		Acque di superficie	Acque di falda
	non trattate	trattate		
Amoxicillina	1,2	16,3	13,49	<LOQ
Ciprofloxacina	618,1	202,3	33,76	<LOQ
Claritromicina	960,3	465,6	195,31	7,6
Eritromicina	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Deidro-eritromicina	269,3	201,6	61,58	8,8
Lincomicina	23,8	16,2	9,57	0,6
Ofloxacina	545,7	293,6	97,05	<LOQ
Ossitetraciclina	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Spiramicina	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Sulfametoxazolo	60,4	50,1	6,55	<LOQ
Vancomicina	22,3	15,1	7,79	<LOQ

LOQ= Limite di quantificazione, generalmente inferiore a 1.5 ng/L.

Tabella 3.1.1: Concentrazioni medie di antibiotici in acque reflue, di superficie e di falda nel bacino del fiume Lambro (Lombardia)

Ulteriore sversamento diretto di reflui non trattati avviene in periodi di forte pioggia, quando i depuratori non riescono ad accogliere interamente i reflui che ricevono e sono costretti a scaricarne direttamente una parte senza trattamento.

Questa situazione suggerisce l'applicazione di metodi di trattamento alternativi ad oggi solo sperimentali (Advanced Oxidation Processes, come Fenton o photo-Fenton, possibilmente combinati a micro o nano-filtrazione).



### 3.2 Impatto sugli organismi acquatici

Molte delle sostanze assunte dall'uomo, lecite o meno, non vengono assimilate completamente e vengono quindi espulse dal nostro corpo sotto forma di metaboliti, ovvero composti modificati nei processi biologici.

I principi attivi di farmaci e droghe, spesso resistenti ai trattamenti degli impianti di depurazione, si concentrano in fiumi e laghi, soprattutto quelli più vicini alle grandi città.

Molti studi riportano effetti evidenti e significativi dovuti alla contaminazione delle acque e dell'ambiente da farmaci, come ad esempio la femminilizzazione dei pesci e la sterilità delle rane a causa di residui della pillola contraccettiva. Gli studi sui pesci a monte e a valle degli impianti di trattamento delle acque reflue hanno trovato più pesci femminili e intersessuali a valle degli impianti, dimostrando l'effettiva inefficienza degli impianti stessi.<sup>12</sup>

In Pakistan, il Diclofenac (potente antinfiammatorio) ha causato la morte di molte migliaia di avvoltoi che si nutrono di carcasse contaminate da questo farmaco. Sempre il Diclofenac alle concentrazioni che si trovano in acqua dolce, provoca anche lesioni nei reni e nelle branchie delle trote.<sup>13</sup>

Ne è un altro esempio rilevante il caso delle anguille "drogate" del Tamigi, le quali, subendo la continua esposizione ai metaboliti della cocaina ha provocato in questa specifica specie iperattività, danni ai muscoli scheletrici, sintomi simili alla raddomiolisi (ovvero il rilascio nel sangue di sostanze tossiche per l'organismo come la mioglobina) e alterazioni delle branchie.<sup>14</sup>

### 3.3 AOP (Advanced Oxidation Process)

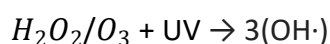
Si identifica con AOP il processo di ossidazione avanzata, ovvero un insieme di processi ossidativi avanzati per la depurazione delle acque, indicati soprattutto per la rimozione di inquinanti di tipo farmaceutico. Sono impiegati in particolar modo per la depurazione di acque reflue e sono caratterizzati dalla formazione in acqua di radicali ossidrilici di natura fortemente ossidante.

Sperimentalmente si è dimostrato che l'applicazione di questi processi sviluppa una capacità ossidante, rispetto a numerosi composti organici, molto più veloce ed efficiente confrontata con i più diffusi metodi di disinfezione.

I processi AOPs più diffusi sono quelli che prevedono l'impiego di:

- $H_2O_2/UV$  (perossido di idrogeno e raggi ultravioletti)
- $O_3/UV$  (ozono e raggi ultravioletti)
- $H_2O_2/O_3$
- $H_2O_2/O_3/UV$
- Processo Fenton
- Processo foto-Fenton.

Per quanto riguarda i primi quattro processi il meccanismo che li regola è simile; gli agenti ossidanti ( $H_2O_2/O_3$ ) vengono immessi nell'acqua contaminata e attivati mediante luce ultravioletta per formare il radicale ossidrilico, il quale reagisce con gli agenti inquinanti disciolti dando luogo ad una rapida sequenza di reazioni ossidanti che portano alla completa e definitiva ossidazione dei contaminanti.



Per quanto riguarda il processo Fenton e il foto-Fenton, la reazione associata risulta:



La produzione di radicali ossidrilici in questo caso deriva dalla decomposizione del perossido di idrogeno grazie alla presenza di sali ferrosi.

### 3.3.1 Processo fotocatalitico

La fotocatalisi è definita come il processo grazie al quale alcuni semiconduttori, quando esposti alla luce del sole, innescano contemporaneamente delle reazioni chimiche di ossidazione e riduzione (reazioni redox) accelerando così la reazione chimica in questione.

I semiconduttori, detti fotocatalizzatori in questo caso, sono in grado, assorbendo radiazioni elettromagnetiche di opportuna frequenza ed energia, di produrre specie molto ossidanti, tanto da riuscire a decomporre sostanze organiche e inorganiche presenti nell'ambiente circostante convertendole in sostanze non dannose come acqua, sali e anidride carbonica.

I fotoni provenienti dalla fonte luminosa (sole o lampade) forniscono energia agli elettroni nel semiconduttore, tanto da migrare dalla banda di valenza alla banda di conduzione a più alta energia. La differenza di energia (in eV) tra la banda di conduzione e quella di valenza è chiamata Band-gap e maggiore è questa differenza, maggiore è l'energia richiesta.

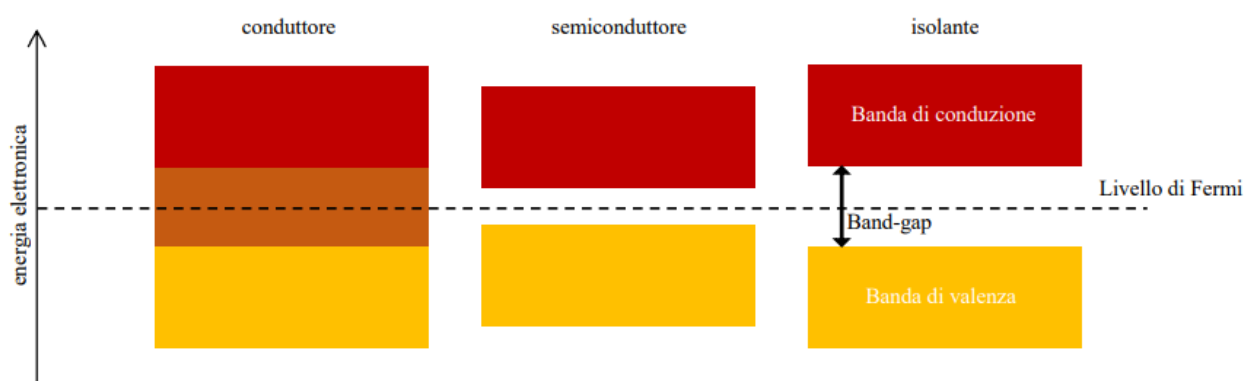


Figura 3.3.1: Rappresentazione schematica delle bande di conduzione e di valenza dei materiali conduttori, semiconduttori ed isolanti<sup>18</sup>

Sia gli elettroni eccitati nella banda di conduzione che le buche (holes) positive nella banda di valenza sono in grado di agire sulle sostanze circostanti. In particolare, gli elettroni possono ridurre l'ossigeno in presenza di acqua a ione idroperossido, mentre le buche hanno un effetto ossidante, in quanto sono in grado di riacquisire elettroni dall'esterno.

L'ossido di titanio ( $\text{TiO}_2$ ) è tra i fotocatalizzatori attualmente più investigati in virtù della sua efficacia, della disponibilità a un costo contenuto e per la sua caratteristica di non essere nocivo per l'ambiente e gli esseri viventi.<sup>19</sup>

“Molti studi hanno dimostrato l'efficacia dei sistemi a base di  $\text{TiO}_2$  nel degradare antibiotici sintetici come le tetracicline, antinfiammatori (diclofenac, naprossene), antipiretici (paracetamolo), farmaci vari, composti presenti nei prodotti per la cura della persona, senza dimenticare i prodotti perfluorurati (Pfas), trovati sistematicamente nelle acque di scarico domestiche, industriali e nei terreni e considerati come inquinanti emergenti”, come spiega

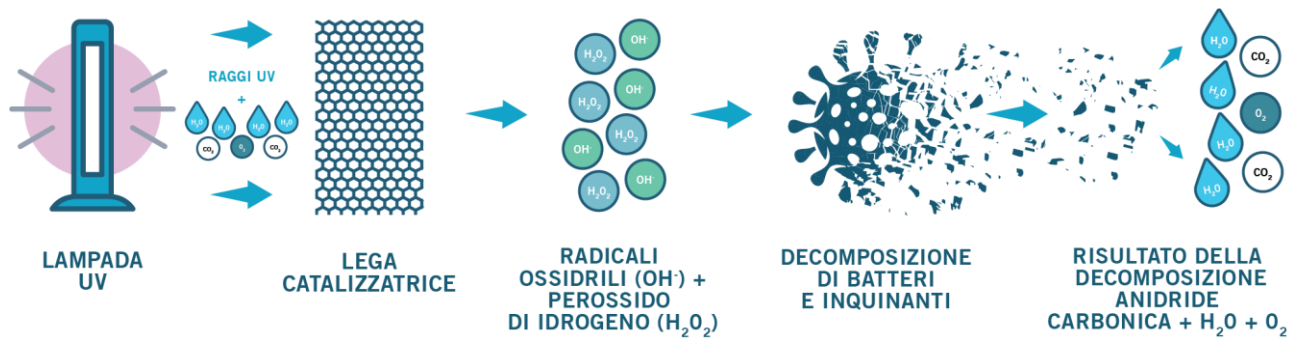


Figura 3.3.1.1 : Schema del processo di fotocatalisi<sup>21</sup>

## 4. Parte sperimentale

### 4.1 Nitruro di carbonio grafítico ( $g-C_3N_4$ )

Il nitruro di carbonio grafítico ( $g-C_3N_4$ ) è un materiale composto principalmente da azoto e carbonio che presenta una struttura simile alla grafite. È un semiconduttore utilizzato ampiamente per via delle sue proprietà in quanto la sua attività di fotocatalizzatore può essere variata e incrementata introducendo altri elementi o metalli di transizione.

Si presenta come un solido giallo con una struttura composta da nanofogli sovrapposti, di semplice sintesi a partire da precursori economici come urea o melammina.

Le sue proprietà elettroniche ed ottiche dipendono dal rapporto tra carbonio e azoto e dal grado di condensazione che dipende dalla temperatura di sintesi e dal materiale da cui si parte.

L'attività sperimentale svolta si basa sull'utilizzo della melammina come precursore e nell'uso di due strumenti e condizioni differenti nel processo di pirolisi.

La melammina è un composto eterociclico aromatico che si presenta come una polvere bianca, utilizzata specialmente nella produzione di resine sintetiche (resine melamminiche).

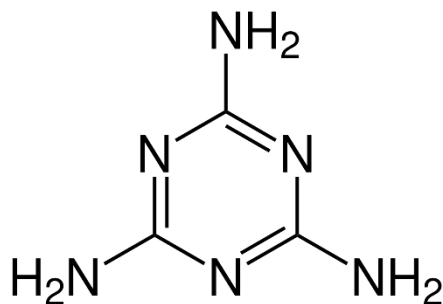


Figura 4.1: Formula di struttura della melammina

### 4.2 Strumenti e metodi

- Muffola
- Pirolizzatore
- Ultra-sonicatore

Il metodo di sintesi del nitruro di carbonio grafítico è la pirolisi. Si tratta di un processo di decomposizione termochimica ottenuto attraverso l'applicazione di calore in parziale o totale assenza di un agente ossidante, generalmente l'ossigeno. Il materiale infatti se riscaldato in presenza di ossigeno subisce una combustione che genera calore e produce composti gassosi ossidanti; effettuando invece lo stesso riscaldamento in condizioni anossiche il materiale subisce solamente la scissione dei legami chimici.

#### Muffola

La muffola è un forno elettrico utilizzato per lo più in laboratorio chimico e metallurgico che

permette il raggiungimento di temperature molto elevate. In funzione del materiale refrattario utilizzato per la costruzione della camera interna, la muffola può raggiungere anche 1800°C.<sup>23</sup>

Una delle sue funzioni più comuni è l'incenerimento di campioni per stabilire il residuo dopo la combustione.

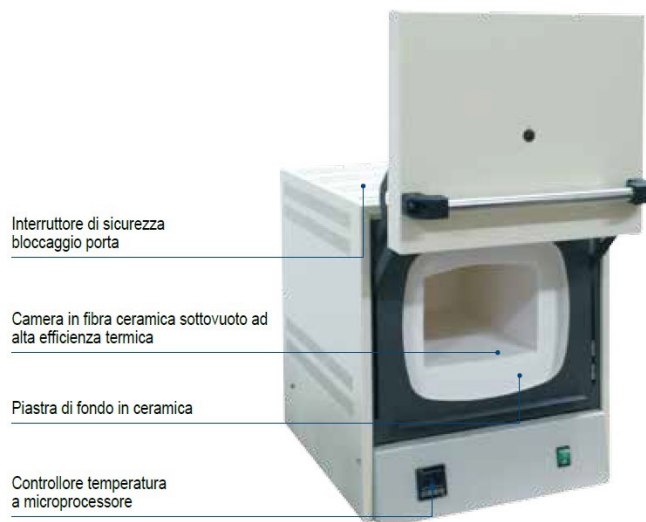


Figura 4.2.1: Muffola di nuova generazione<sup>24</sup>

## Pirolizzatore

Il pirolizzatore si differenzia da una muffola o da un gassificatore in quanto lavora in assenza di ossigeno ma in presenza di un gas inerte come l'azoto.



Figura 4.2.2: Pirolizzatore

Il pirolizzatore può raggiungere temperature che variano dai 400°C agli 800°C e trova largo utilizzo nel trattamento dei rifiuti, permettendone la conversione da materiale solido a prodotti liquidi detti anche oli di pirolisi e/o gassosi detti syngas (utilizzati come combustibili generalmente o come materia prima per successivi prodotti chimici).

I prodotti della pirolisi sono gassosi, liquidi e solidi le cui proporzioni dipendono dai metodi di pirolisi (lenta o veloce) e dai parametri della reazione.<sup>25</sup>

## Sonicatore

Con il termine di sonicazione si intende l'utilizzo di onde acustiche ultrasoniche (frequenza superiore ai 20 kHz non udibile all'orecchio umano) che possono provocare la formazione ed il collasso di bolle ad elevata temperatura e pressione (fenomeno noto come cavitazione).<sup>26</sup> Tale tecnica viene normalmente sfruttata l'omogeneizzazione o l'emulsione di campioni solidi o liquidi in sospensione in un fluido.



Figura 4.2.3: Sonicatore

## 4.3 Preparazione dei composti

### 4.3.1 Sintesi di nitruro di carbonio grafitico

Il nitruro di carbonio grafitico ( $g-C_3N_4$ ) è stato sintetizzato ponendo 10 g di melammina in un crogiolo, ovvero un contenitore ceramico resistente ad alte temperature, coperto da un foglio di alluminio. Il crogiolo è stato poi posto in un pirolizzatore (l'atmosfera della camera di pirolisi è resa inerte da un flusso costante in ingresso di  $N_2$ ) per 2 ore a 550 °C e una volta raffreddato, il contenuto è stato pesato e ridotto in polvere mediante l'uso di un mortaio ed un pestello. Al fine di comparare i risultati con altri metodi di trattamento termico, lo stesso quantitativo di melammina è stato posto in muffola per 2 ore a 550 °C.



Figura 4.3.1: 1-Melammina nel mortaio; 2-  $g-C_3N_4$  dopo muffola; 3-  $g-C_3N_4$  polverizzato in mortaio<sup>27</sup>

### 4.3.2 Drogaggio di $g-C_3N_4$

Al fine di aumentare il rendimento nel processo di fotocatalisi, mediante la riduzione del band gap, si opera il drogaggio del nitruro di carbonio grafítico aggiungendo in fase di pirolisi dei composti contenenti Bromo (Br) o Ferro (Fe).

#### Sintesi del precursore per la sintesi del derivato $g-C_3N_4_{Br-1}$

Si sono impiegati: Acido Bromidrico (HBr), Melamina, DMF (dimetilformammide) ed Etanolo.

Sono stati discolti 0.695 mg di melamina in 25 mL di DMF e, successivamente, alla soluzione sono stati aggiunti 5 mL di HBr. Grazie alla parziale evaporazione del solvente controllata a pressione ridotta e la successiva aggiunta di 30 mL di etanolo, si è precipitato il prodotto, il sale melamina idrobromuro.

La soluzione è stata filtrata ed il filtro posto in essiccatore sottovuoto.

Il processo è stato ripetuto più volte per raggiungere la quantità di materiale necessario.



*Figura 4.3.2 a: In sequenza da sinistra verso destra, processo evaporativo, soluzione di melamina e filtro ad evaporazione avvenuta*

#### 1. Sintesi di $g-C_3N_4_{Br-1}$

Si sono impiegati: Melamina, melamina idrobromuro.

Il procedimento è quello riportato nella sezione 4.3.1 aggiungendo 0.05/0.1/0.2 g di sale idrobromuro.

#### 2. Sintesi di $g-C_3N_4_{Br-2}$

Si sono impiegati: 2-bromo-benzonitrile, Melamina.

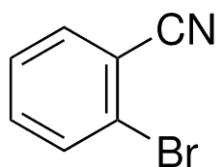


Figura 4.3.2 b: Formula di struttura del 2-bromo-benzonitrile

Il procedimento svolto è lo stesso ma in questo caso 2-bromo-benzonitrile,  $C_7H_4BrN$  (0.05/0.1/0.2 g), è stato aggiunto alla melammina.

### 3. Sintesi di $g-C_3N_4-B_r-3$

Si sono impiegati: 4-bromo-N,N-dimetilanilina, Melammina.

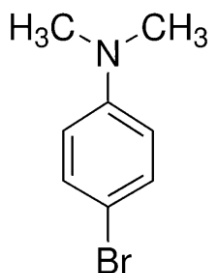


Figura 4.3.2 c: Formula di struttura della 4-bromo-N,N-dimetilanilina

Il procedimento svolto è lo stesso ma in questo caso 4-bromo-N,N-dimetilanilina,  $B_rC_6H_4N(CH_3)_2$  (0.05/0.1/0.2 g), è stata aggiunta alla melammina.

Composti	Massa iniziale (g)	Massa finale (g)
$g-C_3N_4$ (no drogaggio)	10.0	2.226
$g-C_3N_4 B_r-1$	10.0	3.897
$g-C_3N_4 B_r-3$	10.2	1.143

Tabella 4.3.2 a: Composti ottenuti con 0.2 g di drogante con trattamento in Pirolizzatore<sup>28</sup>

Composti	Massa iniziale (g)	Massa finale (g)	Massa persa (%)
$g-C_3N_4$ (no drogaggio)	10.0	3.667	63.33
$g-C_3N_4 B_r-1$	10.0	5.214	48.882
$g-C_3N_4 B_r-2$	10.2	4.017	60.618
$g-C_3N_4 B_r-3$	10.2	4.209	58.735

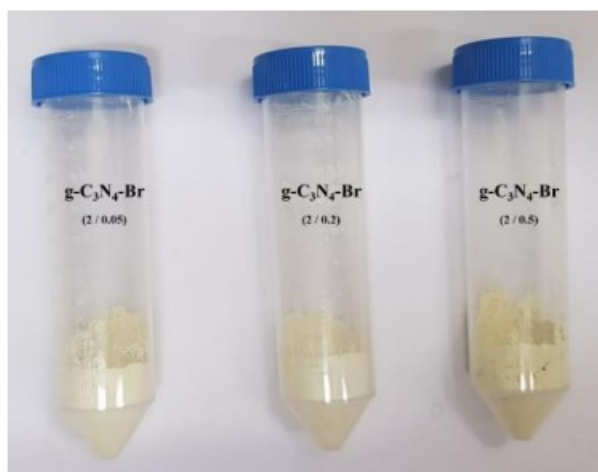
Tabella 4.3.2 b: Composti ottenuti con 0.2 g di drogante con trattamento in Muffola<sup>28</sup>





Composti di nitrato di carbonio grafatico drogati  
rispettivamente con 0.05/0.1/0.2 g di HBr.  
g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Br-1

Composti di nitrato di carbonio grafatico drogati  
rispettivamente con 0.05/0.1/0.2 g di C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>B<sub>r</sub>N.  
g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Br-2



Composti di nitrato di carbonio grafatico drogati  
rispettivamente con 0.05/0.1/0.2 g di  
B<sub>r</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.  
g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Br-3

### 4.3.3 Esfoliazione di $g-C_3N_4$

L'esfoliazione è un processo che consiste nel separare chimicamente gli strati del nitruro di carbonio grafítico (tridimensionale) in modo da ottenere nanofogli sottili, offrendo così una maggiore area superficiale specifica nell'utilizzo come catalizzatore e nella rimozione di inquinanti. L'esfoliazione può essere condotta attraverso vari metodi sia chimici che fisici. Tra i più comuni e come scelto in questo lavoro, attraverso il trattamento con acido solforico concentrato e riscaldamento.

Il nitruro di carbonio grafítico viene disperso in una sospensione concentrata di acido solforico e, tramite l'aggiunta di acqua deionizzata goccia a goccia in atmosfera controllata, si produce forte riscaldamento in quanto la reazione che ne consegue è fortemente esotermica, portando alla formazione di nanofogli di  $g-C_3N_4$  e alla loro dissoluzione. In alternativa è possibile produrre il riscaldamento anche in modo convenzionale con un bagno a olio.

#### 1. Esfoliazione di $g-C_3N_4$ BrN<sub>x</sub> (con reazione esotermica)

0.5 g di  $g-C_3N_4$  BrN<sub>x</sub> sono stati aggiunti a 14 mL di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrato (precedentemente misurato e versato in apposito pallone). In seguito sono stati aggiunti goccia a goccia 20 mL di acqua distillata (reazione fortemente esotermica) tramite imbuto gocciolatore. La soluzione ottenuta è stata quindi trattata in un becker con 500 mL di acqua deionizzata, provocando la parziale precipitazione dell'esfoliato grazie all'incremento del pH dovuto alla diluizione. Per completare la precipitazione del solido la soluzione è stata neutralizzata aggiungendo una base, ovvero NaOH, anch'esso a gocce. L'aggiunta di NaOH, in presenza di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> porta quindi alla formazione del sale Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. La soluzione viene quindi lavata con acqua ed etanolo in modo da rimuovere il sale presente ed infine si pone il composto ottenuto in essiccatore (collegato a pompa a vuoto).

#### 2. Esfoliazione di $g-C_3N_4$ BrN<sub>x</sub> (con calore fornito)

0.5 g di  $g-C_3N_4$  BrN<sub>x</sub> vengono posti in un pallone con 7 mL di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrato. La soluzione viene poi miscelata con il supporto di un'ancoretta ed un agitatore magnetico e portata a 90°C per 2 ore in un bagno a olio. Essendo la soluzione acida, la soluzione viene neutralizzata mediante l'utilizzo di una soluzione acquosa di NH<sub>4</sub>OH e lasciata raffreddare a temperatura ambiente. A questo punto il prodotto formatosi viene isolato dalla soluzione mediante centrifugazione ed il sale formato viene rimosso attraverso lavaggi con acqua ed etanolo. Il prodotto viene messo in essiccatore (collegato a pompa a vuoto).

### 4.3.4 Sintesi di nanoparticelle di magnetite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

1 g di FeCl<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O e 2.8 g di FeCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O sono disciolti in 100 mL di acqua distillata in un pallone. La reazione avviene a temperatura ambiente in atmosfera inerte di azoto gassoso (N<sub>2</sub>) in quanto il ferro(II) risulta facilmente ossidabile a contatto con l'aria. La soluzione arancione in figura 4.3.4 è stata infine trattata con 12 mL di NH<sub>4</sub>OH per raggiungere rapidamente pH>11 e causare la coprecipitazione delle nanoparticelle di Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> provocando la variazione di colore della soluzione.



Figura 4.3.4 : 1- soluzione dopo aver disciolto i reagenti in acqua; 2- soluzione dopo l'aggiunta di  $\text{NH}_4\text{OH}$ ; 3- polvere MNPs (nanoparticelle magnetiche); 4- proprietà magnetiche delle nanoparticelle

La soluzione è stata quindi mescolata per 30 minuti e in seguito trasferita in un becker. Ponendo un magnete sotto il becker è possibile isolare le nanoparticelle e rimuovere le specie non reagite rimaste nella soluzione.

Il solido ottenuto è stato sciacquato con acqua deionizzata ed etanolo e separato grazie ad un processo di centrifugazione. Infine, le nanoparticelle sono state asciugate in essiccatore e poste in una provetta.

#### 4.3.5 Sintesi di nanocompositi di $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$

Si sono miscelati 50 mg di nanoparticelle di  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  con 20 mL di acqua deionizzata e parallelamente si è svolta la stessa operazione con 50 mg di  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  esfoliato in acqua deionizzata (necessitando un trattamento di 10 minuti in sonicatore).

Le sospensioni ottenute sono state miscelate con conseguente trattamento in sonicatore per 10 minuti. La sospensione finale è stata centrifugata ed il solido sciacquato ripetutamente con acqua deionizzata ed etanolo ed essiccata.



Figura 4.3.5: 1- soluzione finale mixata; 2- soluzione nell'ultrasonificatore; 3- polvere del fotocatalizzatore finale

Il composito finale ( $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) è stato quindi caratterizzato mediante microscopia elettronica a trasmissione (TEM).

#### 4.3.6 Analisi microscopica TEM dei nanocompositi di $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$

Un campione di composito è stato disperso in acqua deionizzata e depositato su un retino da TEM in rame coperto da uno strato di carbonio. L'analisi TEM è stata condotta dal dott. Federico Caicci presso il Laboratorio di Microscopia del Dipartimento di Biologia dell'Università di Padova.

Per quanto riguarda i compositi ottenuti dai derivati esfoliati  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  con nanoparticelle coprecipitate  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Figura 4.3.6), essi mostrano la presenza di aggregati di nanoparticelle tra e sui bordi dei fogli di nitruro di carbonio.

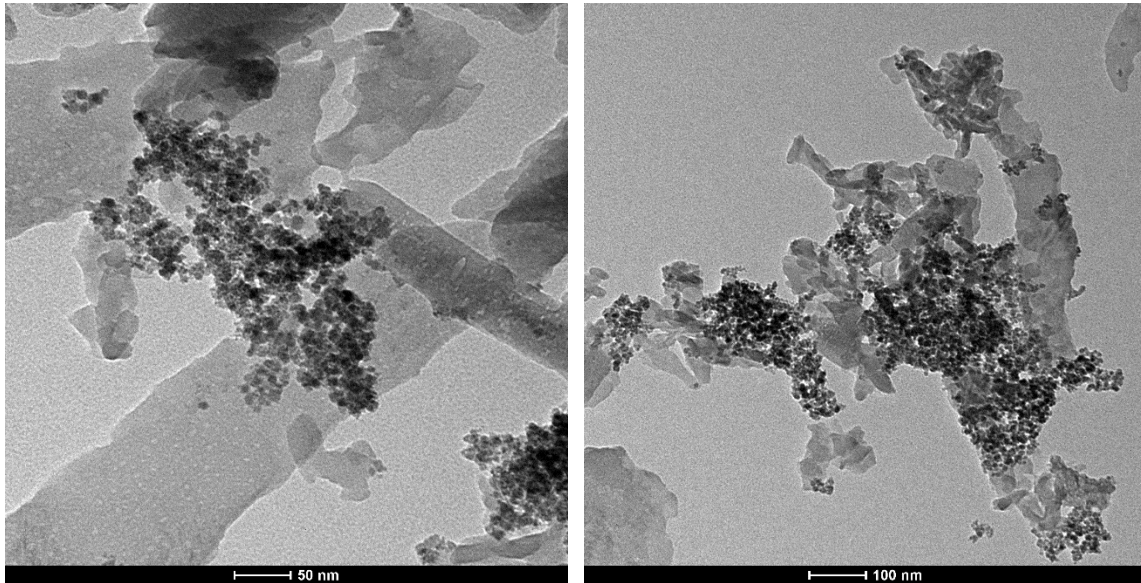


Figura 4.3.6: Immagini TEM dei compositi di  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$  ottenuto con il metodo di sonicazione

Le singole nanoparticelle hanno forma quasi sferica e dimensioni nell'intervallo 7-15 nm. L'analisi TEM ha inoltre confermato il successo del trattamento di esfoliazione in quanto il nitruro di carbonio si presenta nella forma di pochi fogli sovrapposti, ai quali sono ancorate le nanoparticelle magnetiche aggregate.

## 5. Conclusioni

In questo lavoro si sono messe a punto le procedure sintetiche per la produzione di diversi derivati di nitruro di carbonio grafítico, sia tal quale che con l'aggiunta di specie bromurate quali melammina idrobromuro, 2-bromo-benzonitrile e 4-bromo-N,N-dimetilanilina.

Per tutte le specie studiate si sono utilizzate due tecniche di trattamento termico: il trattamento in muffola con atmosfera autogena e senza l'uso di un gas inerte e quello in pirolizzatore verticale ed in atmosfera di azoto.

La resa finale è in genere superiore nel caso del trattamento in muffola rispetto a quello in pirolizzatore probabilmente per la formazione di specie ossigenate nel primo caso e all'effetto di trasporto di massa nel secondo, dove il flusso di gas inerte facilita la rimozione delle specie volatili generate.

I derivati grafíticos sono stati esfoliati attraverso il trattamento con acido forte (acido solforico concentrato) a caldo. In particolare, il derivato del solo g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> è stato utilizzato nella successiva preparazione di un composito con nanoparticelle magnetiche di Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ottenute per coprecipitazione.

L'analisi TEM ha confermato da un lato il successo del trattamento di esfoliazione con la formazione di foglietti e frammenti di fogli cui sono ancorate le nanoparticelle magnetiche, senza che si raggiunga un buon grado di dispersione di queste ultime.

Da un lato questo può essere un vantaggio nei processi di adsorbimento di inquinanti organici, in quanto buona parte della superficie del nitruro di carbonio rimane disponibile.

Il progetto del quale questo lavoro di tesi fa parte, si svilupperà con lo studio delle proprietà fotocatalitiche dei nuovi materiali preparati, nonché lo studio delle loro proprietà di adsorbimento.

Si ritiene quindi che il nitruro di carbonio ed i suoi derivati possano rappresentare una valida alternativa a fotocatalizzatori a base di ossidi metallici, più sostenibile e meno impattante sull'ambiente.

## Bibliografia e Sitografia:

1. <https://www.lenntech.it/inquinamento-acqua-dolce/inquinamento-organico.htm#:~:text=Quali%20sono%20le%20origini%20degli,organici%20scaricati%20nelle%20acque%20dolci>.
2. <https://lopificio.it/it/blog/sostenibilita-le-sostanze-nocive>
3. Jie Wu, Jinyang Wang, Zhutao Li, Shumin Guo, Kejie Li, Pinshang Xu, Yong Sik Ok, Davey L. Jones, Jianwen Zou “Antibiotics and antibiotic resistance genes in agricultural soils: A systematic analysis”, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 53, 2023, 847-864.
4. Manish Kumar, Payal Mazumder, Rahul Silori, Suwendu Manna, Durga Prasad Panday, Nilotpal Das, Susanta Kumar Sethy, Keisuke Kuroda, Durga Madhab Mahapatra, Jürgen Mahlknecht, Vinay Kumar Tyagi, Rajesh Singh, Jian Zang, Damià Barceló “Prevalence of pharmaceuticals and personal care products, microplastics and co-infecting microbes in the post-COVID-19 era and its implications on antimicrobial resistance and potential endocrine disruptive effects”, *Science of The Total Environment*, 904, 2023, 166419.
5. “ECOFARMACOVIGILANZA: PERCHÉ?” di Giampaolo Velo, Università e Azienda Ospedaliera Universitaria Integrata di Verona, *Giornale Italiano di Farmacoeconomia e Farmacoutilizzazione*, 2015, 7 (3): 21-27.
6. “Microinquinanti nelle acque ambientali: gli antibiotici fluorochinolonici” di A. Profumo M. Sturini, A. Speltini, F. Maraschi, Dipartimento di Chimica Università degli Studi di Pavia, *Conoscere la composizione chimica dell’acqua per conoscere il nutrimento base della vita: l’esperienza del progetto GEOBASI-TOSCANA*, 2015, 53.
7. <https://www.aifa.gov.it/-/cosa-sapere-sugli-antibiotici-fluorochinolonici>
8. “Antibiotic resistance: causes, consequences, research strategies, and health policies to counteract it” (SEFAP - Servizio di Epidemiologia e Farmacologia Preventiva, Dipartimento di Scienze Farmacologiche e Biomolecolari, Università degli Studi di Milano) Caterina Scaffi, Elena Olmastroni, Elena Tragni, *Giornale Italiano di Farmacoeconomia e Farmacoutilizzazione*, 2021, 13 (2): 25-39.
9. “Inquinamento da farmaci” Presentazione della Prof. Elena Fabbri e Prof. Giorgio Sartor, Laboratorio di Fisiologia e Biochimica Ambientale, Ravenna, 2014, 28.
10. <https://www.microbiologiaitalia.it/batteriologia/antibiotico-resistenza-e-ruolo-delle-porine-e-delle-pompe-di-efflusso/>
11. [https://www.salute.gov.it/portale/p5\\_1\\_2.jsp?id=219&lingua=italiano](https://www.salute.gov.it/portale/p5_1_2.jsp?id=219&lingua=italiano)
12. <https://www.iltascabile.com/scienze/allevamento-pesci-sostenibilita/>
13. <https://www.focus.it/ambiente/natura/farmaci-e-cosmetici-inquinano-acqua-e-cibo-4171547>
14. Colin Bouchard, Mathilde Monperrus, Stella Sebihi, Cédric Tentelier, Valérie Bolliet “A psychiatric drug found in waste-water plant effluents alters the migratory behavior of critically endangered *Anguilla anguilla* juveniles”, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 265, 2023, 115496.
15. <https://www.geopop.it/anguille-drogate-e-pesci-agli-estrogeni-linquinamento-da-farmaci-e-stupefacenti-nelle-acque/>
16. Haizea Ziarrusta, Anton Ribbenstedt, Leire Mijangos, Sergio Picart-Armada, Alex Perera-Lluna, Ailette Prieto, Urtzi Izagirre, Jonathan P. Benskin, Maitane Olivares, Olatz Zuloaga, Nestor Etxebarria “Amitriptyline at an Environmentally Relevant Concentration Alters the Profile of Metabolites Beyond Monoamines in Gilt-Head Bream”, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 38, 2019, 965–977.
17. <https://www.corriere.it/dataroom-milena-gabanelli/farmaci-inquinamento-ambiente-ammalano-pesci-animali-piante-fauna-flora/ef6d7d02-d3d7-11e9-9f17-aad5add5a4d8-va.shtml>
18. “FOTOCATALISI: la luce come mezzo per la purificazione dell’aria” Tesi di Anna Orefici (Corso di laurea triennale in Design e Comunicazione, POLITECNICO DI TORINO) anno accademico

2021/2022.

19. Joanne Gamage and Zisheng Zhang "Applications of Photocatalytic Disinfection", International Journal of Photoenergy, 2010, 764870, 2010, 11.

20. A. Galenda, F. Visentin, R. Gerbasi, M. Favaro, A. Bernardi, N. El Habra "Evaluation of self-cleaning photocatalytic paints: are they effective under actual indoor lighting systems?", Applied Catalysis B: Environmental, 232, 2018, 194-204.

21. <https://sanievolution.ecospi.it/fotocatalisi/>

22. Jincheng Tong, Li Zhang, Fei Li, Ke Wang, Lifan Han, Shaokui Cao "Rapid and high-yield production of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets via chemical exfoliation for photocatalytic H<sub>2</sub> evolution" RSC Advances, 2015,5, 88149-88153.

23. <https://fkv.it/strumentazione/laboratorio/glossario/muffole/#:~:text=La%20muffola%20%C3%A8%20un%20forno,fino%20a%201800%C2%BC>.

24. <https://www.perlabo.it/fornaci-muffole/7539-forno-a-muffola-fm-3.html>

25. <https://sites.unica.it/fitogen/il-pirolizzatore/>

26. <https://www.geass.com/strumenti-vari-da-laboratorio/sonicatori/>

27. "EXFOLIATED DERIVATES OF g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> FUNCTIONALIZED WITH BROMINE AND IRON FOR PHOTOCATALYSIS AND WATER DECONTAMINATION" Tesi di Julia Guimaraens Souza [Master Thesis in Chemical Engineering 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].

28. "SINTESI DI DERIVATI DI NITRURO DI CARBONIO GRAFITICO PER LA DEGRADAZIONE FOTOCATALITICA DI INQUINANTI ORGANICI" Tesi di Giulio Gaigher (Corso di Laurea Triennale in Ingegneria per l'Ambiente e Territorio, UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA).