

**Alma Mater Studiorum - Università di Bologna**

---

*FACOLTA' DI CHIMICA INDUSTRIALE*

**Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali**

**Corso di Laurea Magistrale**

**Chimica Industriale**

Classe LM - 71 – Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

**Sintesi di polimeri funzionalizzati con  
N-metil-D-glucammina per la rimozione  
dell'arsenico dalle acque potabili**

*TESI DI LAUREA SPERIMENTALE*

Presentata da:

**Camilla Cangini**

Relatore:

**Prof. DANIELE CARETTI**

*Sessione II*

---

Anno Accademico 2011-2012

# Indice

<b>1.Introduzione</b> .....	<b>3</b>
<b>1.1 Arsenico</b> .....	<b>5</b>
1.1.1 Presenza nell'ambiente naturale e applicazioni .....	5
1.1.2 Speciazione e circolazione dell'arsenico.....	6
1.1.3 Legislazione e normativa sull'arsenico .....	7
1.1.4 Effetti sulla salute umana .....	8
1.1.5 Determinazione dell'arsenico nelle acque.....	9
1.1.6 Rimozione dell'arsenico dalle acque potabili .....	12
1.1.6.1 Scambio ionico.....	13
1.1.6.2 Adsorbimento .....	13
1.1.6.3 Processi a membrana.....	15
1.1.6.4 Coagulazione/filtrazione .....	16
1.1.6.5 Addolcimento chimico .....	17
1.1.6.6 Elettrodialisi inversa.....	17
1.1.7 Scelta della tecnologia.....	19
<b>1.2 Polimeri funzionalizzati con N-metil-D-glucammina</b> .....	<b>20</b>
1.2.1 Principali fattori che influenzano la rimozione.....	20
1.2.2 Meccanismo di rimozione .....	22
1.2.3 Interferenze all'adsorbimento .....	24
<b>1.3 Membrane polimeriche per la rimozione dell'arsenico</b> .....	<b>25</b>
<b>2. Scopo</b> .....	<b>31</b>
<b>3. Risultati e discussione</b> .....	<b>35</b>
<b>3.1 Polimero con struttura stirenica funzionalizzato con N-metil-D-glucammina</b>	<b>37</b>
3.1.1 Sintesi del 4-vinilbenzil-N-metil-D-glucammina.....	37
<b>3.2 Polimero con struttura metacrilica funzionalizzato con N-metil-D-glucammina</b>	<b>39</b>
3.2.1 Sintesi del metacrilato dell'N-metil-D-glucammina .....	39
3.2.2 Polimerizzazione del metacrilato dell'N-metil-D-glucammina .....	43
3.2.3 Protezione dei gruppi -OH dell'N-metil-D-glucammina .....	44
3.2.4 Sintesi del metacrilato dell'N-metil-D-glucammina protetta con gruppi trimetilsililici .....	47

3.2.5 Polimerizzazione del metacrilato dell’N-metil-D-glucammina.....	51
3.2.6 Protezione dei gruppi –OH dell’N-metil-D-glucammina .....	53
3.2.7 Sintesi del metacrilato dell’N-metil-D-glucammina protetta con gruppi trimetilsililici.....	55
3.2.8 Polimerizzazione del metacrilato dell’N-metil-D-glucammina protetta con gruppi trimetilsililici .....	58
<b>3.3 Prova di resistenza del polimero all’HF 5% .....</b>	<b>61</b>
<b>4. Parte sperimentale.....</b>	<b>63</b>
<b>4.1 Polimero con struttura stirenica .....</b>	<b>66</b>
4.1.1 Sintesi del 4-vinilbenzil-N-metil-D-glucammina .....	66
<b>4.2 Polimero con struttura metacrilica .....</b>	<b>67</b>
4.2.1 Sintesi del metacrilato dell’N-metil-D-glucammina.....	67
4.2.2 Protezione dei gruppi ossidrilici dell’N-metil-D-glucammina con gruppi trimetilsililici.....	69
4.2.3 Sintesi del metacrilato dell’N-metil-D-glucammina protetta con gruppi trimetilsililici.....	70
4.2.4 Polimerizzazione del metacrilato dell’N-metil-D-glucammina.....	71
4.2.5 Protezione gruppi -OH dell’N-metil-D-glucammina con gruppi trimetilsililici .....	72
4.2.6 Sintesi del metacrilato dell’N-metil-D-glucammina protetta .....	73
4.2.7 Protezione dei gruppi –OH del metacrilato dell’N-metil-D-glucammina .....	74
4.2.8 Polimerizzazione del metacrilato dell’N-metil-D-glucammina protetta .....	75
<b>5. Conclusioni.....</b>	<b>77</b>
<b>6. Bibliografia .....</b>	<b>83</b>

# ***INTRODUZIONE***



## 1.1 ARSENICO

L'arsenico è un semi-metallo che può presentarsi in tre diverse forme allotropiche: arsenico metallico (grigio-acciaio), arsenico giallo (molto instabile) e arsenico amorfo nero <sup>[1]</sup>. E' un elemento moderatamente reattivo, che viene ossidato facilmente in presenza di umidità.

<i>Numero atomico</i>	33
<i>Massa Atomica</i>	74.922 g/mol
<i>Configurazione elettronica</i>	[Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>3</sup>
<i>Gruppo, periodo</i>	15, 4
<i>Stati di ossidazione</i>	-3, 0, +3, +5
<i>Temperatura di fusione</i>	817.2 °C a 36 atm
<i>Temperatura di ebollizione</i>	613.8°C
<i>Densità</i>	5.272 g/mL
<i>Potenziale standard</i>	-0.763 V
<i>Struttura cristallina</i>	Romboedrica

*Tabella 1.1 – Principali caratteristiche chimico-fisiche dell'arsenico*

### **1.1.1 Presenza nell'ambiente naturale e applicazioni**

L'arsenico è un elemento abbastanza distribuito nell'ambiente: si ritrova sia nel suolo, sia nelle rocce, nelle acque e negli organismi (da 0.01 a 0.1 mg/kg in vari tessuti) <sup>[1 e 2]</sup>; questa distribuzione così “variegata” è dovuta soprattutto alla grande mobilità dell'elemento.

La sua presenza nell'ambiente risulta legata, in particolar modo, a processi naturali (come per esempio eventi atmosferici, attività biologiche ed emissioni vulcaniche). Il contributo dato da attività di tipo antropico (es. effluenti minerari o l'utilizzo di pesticidi) invece risulta essere del tutto minoritario, anche se in crescita, nel determinare il quantitativo di arsenico presente nell'ambiente <sup>[1]</sup>.

L'arsenico viene applicato per una serie di svariati utilizzi:

- Fabbricazione di semiconduttori, laser e pannelli fotovoltaici (sotto forma di arseniuro di gallio, GaAs);
- In insetticidi e fitofarmaci;
- Trattamento del legno (come arsenocromato di rame (Cu<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>));

- Preparazione di leghe: con il piombo, utilizzato nella fabbricazione dei pallini da caccia, o con il rame, per materiali esposti a temperature elevate e all'ossidazione a caldo (in quanto aumenta la resistenza alla corrosione e la temperatura di ricristallizzazione) <sup>[1]</sup>.

### 1.1.2 Speciazione e circolazione dell'arsenico

L'arsenico nell'ambiente può presentarsi in diversi stati di ossidazione: -3, 0, +3 e +5, anche se nelle acque naturali è normalmente presente negli stati +3 e +5 <sup>[3]</sup>. A causa della sua natura *soft* e del carattere non metallico, forma una serie di osso-anioni, la cui distribuzione nelle acque è influenzata principalmente dal pH e dal potenziale redox presente <sup>[4]</sup> (Figura 1.1).

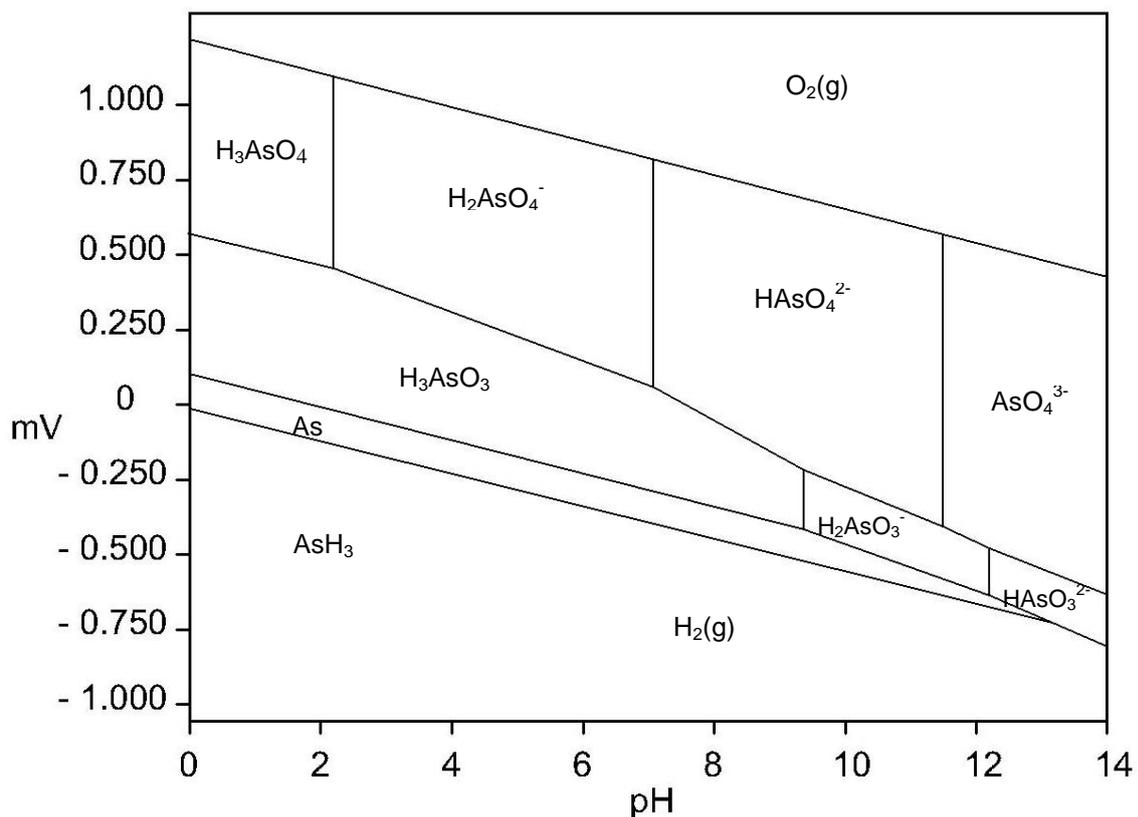


Figura 1.1 – Speciazione dell'arsenico in funzione del pH e del potenziale redox

Nelle tipiche condizioni di pH delle acque (6-8), quindi, As(III) è prevalentemente presente come  $H_3AsO_3$ , mentre As(V) come  $HAsO_4^{2-}$  e  $H_2AsO_4^-$ . Ovviamente la speciazione dell'elemento è influenzata anche da altri fattori, quali: eventuali processi di riduzione e ossidazione, differenti affinità con le diverse matrici <sup>[1]</sup>.

L'arsenico risulta essere un elemento ampiamente diffuso nelle acque superficiali. Solitamente laghi e fiumi presentano concentrazioni inferiori a 10 µg/L; nelle acque sotterranee le concentrazioni variano tra 1 e 2 µg/L, anche se si sono registrati picchi di 3 mg/L nelle zone vulcaniche e con depositi minerali solfurei. Acque marine ed estuariali, infine, presentano concentrazioni tipiche comprese tra 1 e 2 µg/L.

E' importante sottolineare, inoltre, che l'arsenico trivalente è fino a 60 volte più tossico rispetto all'arsenico pentavalente, e che i composti inorganici sono circa 100 volte più tossici rispetto a quelli organici <sup>[5]</sup>.

### **1.1.3 Legislazione e normativa sull'arsenico**

#### **EUROPA**

All'interno della nuova direttiva europea (Direttiva 98/83 CE) concernente la qualità delle acque destinate al consumo umano, i parametri fissati fanno riferimento agli orientamenti stabiliti dall'Organizzazione Mondiale della Sanità (OMS) per la qualità dell'acqua potabile; questa direttiva si applica a tutte le acque destinate a questo uso, per la preparazione di cibi e bevande o per altri usi domestici. L'obiettivo finale della direttiva è quello di proteggere la salute umana dagli effetti negativi derivanti dalla contaminazione delle acque, garantendone la salubrità e la purezza, tenendo conto di parametri indicatori, chimici e microbiologici.

In questa nuova direttiva, lo standard quantitativo dell'arsenico è fissato ad un valore di 10 µg/L (ridotto rispetto allo standard precedente di 50 µg/L) <sup>[1]</sup>.

#### **STATI UNITI D'AMERICA**

Inizialmente anche a livello americano si era stabilito uno standard per l'arsenico nelle acque pari a 50 µg/L. Studi e ricerche successive sulle problematiche legate all'assunzione cronica di arsenico e a quelli che sono i suoi effetti cancerogeni e non, hanno evidenziato come questo limite non fosse sufficientemente adeguato a garantire una sicurezza per la salute umana; la norma finale sull'arsenico (2001) stabilisce un livello massimo di contaminazione (MCL) pari a 10 µg/L.

## AMERICA LATINA

Il sud America è probabilmente una delle aree più vaste a presentare una contaminazione da arsenico; in particolar modo l'elemento è presente nelle acque sotterranee, con stato di ossidazione +5 [6]. La regione più colpita è quella della pianura di Chaco-Pampean (Argentina), dove l'arsenico è presente con una concentrazione media di 255 µg/L, anche se si sono registrati picchi fino a 11500 µg/L [1].

### **1.1.4 Effetti sulla salute umana**

L'arsenico è classificato nel gruppo I dei composti cancerogeni e numerosi effetti sono stati osservati nelle popolazioni che hanno assunto acqua contaminata da tale elemento per lunghi periodi [7].

La principale via di assunzione dell'elemento per l'uomo è attraverso il cibo e le bevande.

I maggiori effetti sulla salute umana legati all'assunzione di arsenico sono:

- *Effetti acuti*: effetti gastroenterici, dolori addominali e muscolari, vomito, debolezza etc.; questi sono causati da dosi acute, ma non letali, di arsenico inorganico; ad un mese dall'ingestione si possono inoltre verificare parestesie e ipercheratosi delle estremità e progressivo deterioramento delle risposte sensoriali e motorie;
- *Effetti cronici non cancerogeni*: gli effetti più evidenti si riscontrano sulla pelle, con alterazione della pigmentazione, a cui si legano anche alterazioni gastrointestinali e cardiovascolari e danni al sistema neurologico e immunitario, si è inoltre verificata l'insorgenza di diabete;
- *Effetti cronici cancerogeni*: in popolazioni dell'Asia, del Messico e del Sud America è stato verificato che l'esposizione a dosi di centinaia di µg/L di arsenico inorganico aumenta il rischio di tumori della pelle, della vescica, dei polmoni, del fegato e dei reni; l'arsenico è inoltre in grado di indurre errori nella riparazione o replicazione del DNA e può incidere sulla proliferazione cellulare agendo, quindi, come cancerogeno.

Tutti questi sintomi ed effetti non seguono un andamento preciso e, inoltre, solo le manifestazioni cutanee sono evidenze cliniche specifiche dell'esposizione all'arsenico.

L'arsenicosi cronica causa danni irreversibili in molti organi vitali, ma nonostante il grave pericolo per la salute umana, ancora non esiste una cura a questa malattia; la prevenzione risulta essere quindi essenziale <sup>[1, 2 e 7]</sup>.

### **1.1.5 Determinazione dell'arsenico nelle acque**

L'elevata tossicità dell'arsenico implica che anche concentrazioni molto basse possono costituire un pericolo per la salute dell'uomo. Risulta quindi necessario l'utilizzo di metodi di rivelazione che siano in grado di valutare concentrazioni anche al di sotto di 10 ppb; queste operazioni non sono però semplici. Tutt'ora lo sviluppo di metodiche affidabili, che siano in grado di rivelare concentrazioni così basse, rappresenta un'area di intensa ricerca <sup>[6]</sup>.

Come già detto precedentemente, la contaminazione delle fonti d'approvvigionamento idropotabile (acque superficiali e sotterranee) da arsenico è associata quasi esclusivamente alle specie inorganiche As(III) e As(V) <sup>[1]</sup>. In generale, i composti inorganici risultano più facili da rivelare se presenti nella forma trivalente; per questo motivo molti metodi di determinazione dell'arsenico includono una fase preliminare di riduzione dell'elemento, in modo tale da convertire qualsiasi forma pentavalente presente nel campione <sup>[6]</sup>. Il composto che viene principalmente usato come agente riducente è lo ioduro di potassio (KI) in un mezzo fortemente acido, il quale, comunque, può essere sostituito dall'L-cisteina o dall'acido mercaptoacetico <sup>[6]</sup>.

Esistono numerose tecniche per la determinazione dell'arsenico; tra queste quelle maggiormente utilizzate sono:

- **Spettrometria di assorbimento atomico/generatore di idruri (HGAAS)**

Questa tecnica si basa sulla misura in assorbimento atomico dell'arsenico atomico generato dalla decomposizione termica dell'idruro di arsenico(III) e richiede la fase preliminare di riduzione dell'arsenico(V).

Il limite di rilevabilità riportato è di 0.5 µg/L (Standard Methods, SM).

Le maggiori interferenze sono causate da elevate concentrazioni di sostanze organiche.

- Spettrometria di assorbimento atomico a fornetto di grafite (GFAAS)

E' considerata una delle tecniche più affidabili e non richiede la fase preliminare di formazione dell'idruro. La misura viene fatta ad una lunghezza d'onda pari a 193.7 nm<sup>[1]</sup>. Il limite di rilevabilità riportato è di 0.5 µg/L (United States Environmental Protection Agency, EPA).

Il vantaggio dell'utilizzo di questa tecnica è che le specie presenti normalmente in acqua non sono causa di interferenze <sup>[6]</sup>.

- Spettrometria di emissione al plasma (ICP-AES)

Si sfruttano le temperature elevate (6000-8000 K) ottenuta grazie all'utilizzo di una torcia al plasma per nebulizzare il campione e ottenere, successivamente, uno spettro caratteristico; tramite l'analisi di tale spettro e dell'intensità dell'emissione ad una specifica lunghezza d'onda (dipendente dall'elemento che si vuole analizzare) si risale alla concentrazione presente nel campione <sup>[1]</sup>.

Il limite di rilevabilità è di 8 µg/L (EPA) .

- Spettrometria di massa a plasma (ICP-MS)

In questo caso l'elevata temperatura che si ottiene con la torcia al plasma (6000-8000 K) viene sfruttata per ionizzare gli elementi presenti nel campione acquoso; tali ioni vengono poi separati da uno spettrometro di massa e determinati con un opportuno sistema di rilevazione.

E' una delle tecniche maggiormente utilizzate, che presenta come vantaggio principale il fatto che non richiede particolari condizioni iniziali del campione. Anche in questo caso, comunque può essere sfruttata la formazione di idruri, soprattutto nel caso di campioni con basse concentrazioni di arsenico, in modo da superare i problemi relativi alla sensibilità dell'analisi.

Presenta come svantaggio principale gli elevati costi, per questo motivo è una tecnica che non viene applicata nei paesi in via di sviluppo <sup>[6]</sup>.

Il limite di rilevabilità è di 1.4 µg/L (EPA).

- Spettrofotometria di fluorescenza atomica con generatore di idruri (HGAFS)

L'idruro di arsenico (formatosi in seguito a trattamento del campione con boroidruro di sodio o di potassio <sup>[6]</sup>) viene trasportato grazie ad un flusso di argon in una fiamma ad

idrogeno che lo atomizza; gli atomi così formati sono determinati tramite spettrometria di fluorescenza atomica.

Questa tecnica richiede la fase preliminare di riduzione dell'arsenico da As(V) ad As(III). Il limite di rilevabilità è di 0.01 µg/L.

- Voltametria di strippaggio anodico (ASV)

Gli ioni dell'arsenico sono raccolti da un elettrodo e vengono quantificati mediante strippaggio anodico con un potenziale anodico di + 145 mV, rispetto ad un elettrodo al calomelano saturo.

Il limite di rilevabilità è di 0.1 µg/L.

Le principali interferenze al metodo sono dovute alla formazione di composti intermetallici e all'adsorbimento di sostanze organiche.

- Spettrofotometria utilizzando argento dietilditiocarbammato (SDDC)

L'As(III) viene trasformato in arsina e fatto reagire con argento dietilditiocarbammato; questa reazione porta alla formazione di un complesso rosa, che viene successivamente determinato tramite spettrofotometria a 535 nm.

Il metodo richiede una fase preliminare di riduzione dell'As(V) ad As(III).

Il limite di rilevabilità è di 0.1 µg/L (SM).

Numerosi elementi possono causare interferenze al metodo (come per esempio cromo, cobalto, rame, mercurio, argento etc.), ma solo se presenti in concentrazioni elevate.

La disponibilità strumentale e i costi operativi sono i due fattori che influenzano maggiormente la scelta del metodo analitico da applicare.

A livello europeo, l'UE non ha attualmente indicato nessun metodo ufficiale per la determinazione di arsenico; ma è stato stabilito che il metodo che viene applicato abbia le seguenti caratteristiche:

<i>Limite di rilevazione</i>	<i>1 µg/L</i>
<i>Esattezza</i>	<i>± 10%,</i>
<i>Precisione</i>	<i>± 10%.</i>

**Tabella 1.2** – Caratteristiche richieste dall'EU per le tecniche di determinazione dell'arsenico

A livello americano, invece, l'EPA ha approvato una serie di metodiche da utilizzare per la determinazione dell'arsenico nell'acqua destinata al consumo umano; tra queste le principali sono: ICP-MS, GFAAS e HGAAS <sup>[1]</sup>.

Sono stati inoltre indicati anche metodi analitici per la determinazione delle diverse specie di arsenico presenti nel campione, che permettono quindi di individuare anche la speciazione che l'elemento presenta nell'acqua. Ai fini del controllo igienico-sanitario dell'acqua destinata al consumo umano, però, è necessario determinare il contenuto complessivo dell'arsenico, indipendentemente dalla specie chimica presente in soluzione.

### **1.1.6 Rimozione dell'arsenico dalle acque potabili**

A differenza di quanto detto nel caso della determinazione, le tecnologie di rimozione dell'arsenico risultano più efficienti quando quest'ultimo si trova nella forma pentavalente, piuttosto che in quella trivalente; per questo motivo le operazioni di bonifica sono precedute, solitamente, da uno stadio preliminare di ossidazione <sup>[3]</sup>. Quest'ultima è ottenuta tramite <sup>[1]</sup>:

- Aria: si sfrutta l'ossigeno come agente ossidante. Tale sostanza ha una velocità di reazione con l'arsenico piuttosto bassa (direttamente proporzionale alla concentrazione di ossigeno presente). Questo tipo di ossidazione può essere catalizzata da batteri, radiazioni UV, soluzioni alcaline o fortemente acide o utilizzando elevate temperature;
- Ossidazione chimica: con ipocloriti (di sodio, di calcio, di potassio...), ozono, cloro, permanganato di potassio etc. Tra questi quello maggiormente utilizzando è l'ozono, dosato in quantitativi di 2 mg/L e lasciato a contatto con il campione per circa 1 minuto. Il cloro, pur essendo un efficace ossidante, non viene molto applicato in quanto può reagire con i composti organici formando composti clorurati.

Le principali metodiche che possono essere applicate per la rimozione dell'arsenico si dividono in:

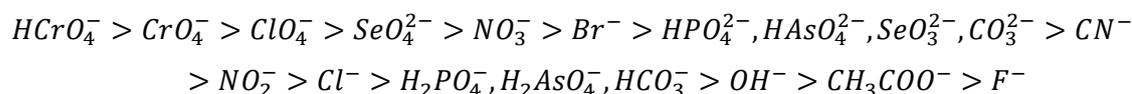
- Processi di adsorbimento, che includono: scambio ionico, utilizzo di allumina attiva e ferro idrossido granulare;
- Processi a membrana: osmosi inversa, nano, ultra e microfiltrazione;

- Processi di precipitazione: coagulazione/filtrazione e addolcimento chimico.

### 1.1.6.1 Scambio ionico

E' il processo chimico-fisico in cui uno ione della fase liquida viene scambiato stechiometricamente con uno ione della fase solida, costituita da resine sintetiche che vengono adeguatamente modificate per ottimizzare la fase di adsorbimento. Nel caso dell'arsenico si sfruttano polimeri reticolati, solitamente polistirene reticolato con divinilbenzene, con gruppi funzionali caricati sulla superficie; quelli maggiormente applicati sono i sali d'ammonio quaternari  $[-N^+(CH_3)_4]$  [7].

Le forme ioniche solubili di arsenico possono essere rimosse sfruttando resine a forte basicità; l'arseniato ( $AsO_4^{3-}$ ) viene rimosso in maniera molto efficiente, ottenendo effluenti con concentrazioni inferiori a 1  $\mu g/L$  di arsenico [1]. Il fattore principale che influenza l'efficienza di questo metodo è la presenza di altri ioni in soluzione (es. solfati, nitrati, fluoruri...), che possono entrare in competizione ionica per la saturazione dei siti della resina [4]; per le resine a base forte la sequenza di selettività è [1]:



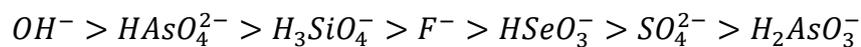
Anche il parametro TDS (solidi totali disciolti) influenza la capacità di scambio ionico; in particolare, questo metodo è scarsamente efficace se sono presenti livelli di TDS superiori a 500  $mg/L$  [1].

Le resine utilizzate per lo scambio ionico, dopo l'utilizzo, possono essere rigenerate mediante soluzioni concentrate degli ioni inizialmente presenti sulla resina e successivi risciacqui con acqua.

### 1.1.6.2 Adsorbimento

E' una tecnica chimico-fisica in cui alcuni ioni sono adsorbiti sulla superficie del materiale utilizzato, con meccanismi simili allo scambio ionico; è un processo che è stato largamente impiegato per la rimozione dell'arsenico, applicando come agenti adsorbenti ossidi di alluminio e di cerio, diossido di titanio, ossidi e idrossidi di ferro o metalli ridotti [7]. I principali fattori che influenzano questa tecnica sono: il valore del pH (se sfavorevole porta al desorbimento delle specie precedentemente adsorbite) e la superficie specifica [6].

Tra i diversi materiali che possono essere applicati, quello che risulta maggiormente utilizzato è l'allumina attivata granulare, con dimensioni dei granuli che vanno da 0.3-0.6 mm. Il massimo rendimento si ottiene per valori di pH intorno a 5.7, per i quali si riesce a raggiungere un'efficienza anche superiore al 95% <sup>[1,7]</sup>. Altri fattori che influenzano il processo sono: lo stato di ossidazione dell'arsenico, il tempo di contatto e la competizione con altri ioni; in particolare, le sostanze che competono maggiormente sono lo ione ossidrilico e la silice che in soluzione acquosa, è presente nella forma  $H_3SiO_4^-$ . La sequenza di selettività per l'allumina attivata è <sup>[1]</sup>:



Anche in questo caso, la fase di adsorbimento, può essere seguita da una fase di rigenerazione, che ha come svantaggio principale il fatto che permette di recuperare solo circa il 75% dell'arsenico presente, quindi l'efficienza di rimozione decresce dopo ogni ciclo di rigenerazione <sup>[1]</sup>.

Nonostante risulti essere una tecnologia piuttosto semplice, spesso non permette di raggiungere livelli di arsenico nelle acque accettabili a livello legislativo.

Di recente è stata sviluppata una nuova tecnica di adsorbimento che sfrutta idrossido ferrico granulare su letti fissi; studi hanno dimostrato che tale metodica consente di raggiungere concentrazioni di arsenico nelle acque potabili inferiori a 10 µg/L.

La condizione di pH ottimale è per valori di 7.6, mentre le specie che entrano maggiormente in competizione sono i fosfati.

Essendo una tecnica di adsorbimento le dimensioni dei granuli, la struttura cristallina, l'area superficiale e la porosità sono i fattori che determinano l'efficienza del processo. L'idrossido ferrico granulare, in particolare, viene utilizzato con una porosità del 75% e un'area superficiale di 250-300 m<sup>2</sup>/g.

Il principale svantaggio di questa tecnologia emergente è legato all'elevato costo del materiale che causa la sua bassa applicazione, nonostante abbia dimostrato una maggiore capacità di adsorbimento e una maggiore durata rispetto all'allumina attivata <sup>[1]</sup>.

### ***1.1.6.3 Processi a membrana***

In questo metodo, si sfruttano membrane sintetiche con una struttura tale da permettere il passaggio solo di alcune molecole o specie ioniche, mentre altre vengono trattenute. L'eliminazione dell'arsenico può essere compiuta sfruttando o un'eliminazione per esclusione in base alle dimensioni, o una repulsione elettrica sulla superficie della membrana.

Questo trattamento presenta come vantaggio principale il fatto che permette di rimuovere contemporaneamente diversi tipi di inquinanti, tra cui metalli pesanti, sali e anche batteri.

Le membrane filtranti che possono essere usate si dividono in due diverse classi: quelle a bassa pressione (70-200 kPa): microfiltrazione (MF) e ultrafiltrazione (UF), e quelle ad alta pressione (500-2000 kPa): nanofiltrazione (NF) e osmosi inversa (RO)<sup>[1]</sup>. MF e UF, che rimuovono le sostanze principalmente sfruttando l'effetto di filtrazione, non risultano essere adeguate alla rimozione dell'arsenico, in quanto le specie di tale elemento sono caratterizzate da dimensioni molto piccole, tali da riuscire ad attraversare la membrana. Le membrane di NF e RO, invece, basano la loro capacità di rimozione sulla pressione osmotica e risultano, quindi, adatte all'eliminazione dell'arsenico disciolto; sfruttando queste tecniche, inoltre, si riesce a rimuovere l'arsenico in qualsiasi forma esso sia presente, sia inorganica che organica<sup>[1,7]</sup>.

Sia la nano filtrazione che l'osmosi inversa sono precedute da una fase preliminare di pre-filtrazione, in quanto materiali colloidali possono intasare le membrane, mentre altre specie chimiche, come ferro e manganese, provocano incrostazioni sulla loro superficie<sup>[1,6]</sup>.

Un fattore che influenza il processo è la temperatura; se questa risulta troppo bassa, infatti, si ha una riduzione del flusso ad un dato valore di pressione<sup>[1]</sup>.

Sia la NF che la RO possono essere applicate solo per piccoli volumi di acqua da trattare (a livello domestico o municipale) a causa dell'elevata quantità di reflui che vengono prodotti e che devono essere poi smaltiti correttamente; anche l'aspetto economico sfavorisce l'utilizzo di questa tecnologia su larga scala<sup>[6]</sup>.

Un'altra problematica è legata al fatto che si registrano elevati valori di rimozione dell'arsenico (V), mentre l'arsenico (III) viene rimosso con un'efficienza molto minore;

inoltre operazioni di ossidazione sono di difficile applicazione, poiché gli ossidanti che permangono nella soluzione possono danneggiare le membrane <sup>[7]</sup>. Con l'arsenico nella forma pentavalente si raggiungono comunque valori di efficienza fino al 95% <sup>[1]</sup>.

#### **1.1.6.4 Coagulazione/filtrazione**

Risulta essere la tecnica maggiormente utilizzata per la rimozione dell'arsenico dalle acque. Si ottiene grazie all'aggiunta di appositi additivi che modificano le caratteristiche della sospensione destabilizzandola (ovvero neutralizzando le cariche presenti sulla superficie delle specie), in modo tale da favorire l'aggregazione dei colloidi presenti e la crescita di fiocchi, che, successivamente, possono essere rimossi per gravità o per filtrazione <sup>[7]</sup>.

Le specie che vengono maggiormente utilizzate come coagulanti sono: solfato di alluminio ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ), cloruro ferrico ( $\text{FeCl}_3$ ) o il solfato ferroso ( $\text{FeSO}_4$ ); i sali di ferro forniscono generalmente un'eliminazione migliore dell'arsenico rispetto a quelli di alluminio <sup>[3]</sup>. L'efficienza finale di rimozione, che si ottiene in seguito alla fase di filtrazione (utilizzando membrane con dimensioni dei pori tra 0.1 e 1.0  $\mu\text{m}$ ), è di circa il 96%, permettendo normalmente di raggiungere concentrazioni finali di arsenico inferiori a 5  $\mu\text{g/L}$  <sup>[3]</sup>; anche in questo caso la rimozione è più efficace sulla forma ossidata rispetto a quella ridotta.

Come già visto per l'adsorbimento, anche in questo caso una problematica significativa è rappresentata dalla presenza di altre specie in soluzione che entrano in competizione con l'arsenico nella fase di adsorbimento; questo è causato soprattutto dalla presenza di silicati e di fosfati, anche se in misura minore per questi ultimi <sup>[1]</sup>.

La tecnologia di coagulazione-filtrazione è semplice, vengono usati composti chimici abbastanza comuni, i costi di installazione sono relativamente bassi e può essere applicata anche per grandi volumi di acqua da trattare. Ovviamente bisogna prevedere una fase successiva di trattamento dei fanghi contaminati che si vengono a formare a seguito della filtrazione, i quali possono costituire una potenziale causa di inquinamento <sup>[7]</sup>.

### **1.1.6.5 Addolcimento chimico**

Sfrutta le operazioni che vengono applicate per mitigare la durezza dell'acqua dovuta alla presenza di calcio e magnesio in soluzione. Queste operazioni permettono, infatti, di avere contemporaneamente anche la rimozione dell'arsenico, soprattutto quando quest'ultimo è presente nella forma pentavalente; la rimozione in particolar modo, avviene in seguito alla formazione di carbonato di calcio, idrossido di magnesio e idrossido di ferro che precipitano. I primi due si formano in seguito all'aggiunta di calce ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) e soda ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) fatta per abbassare la durezza dell'acqua; l'idrossido di ferro, invece, si ottiene andando ad aggiungere un coagulante a base ferrica alla soluzione o, semplicemente, sfruttando il ferro già naturalmente presente <sup>[1]</sup>.

E' una tecnica che permette di ottenere percentuali di rimozione dell'arsenico piuttosto elevate (ca. 60-80%) sfruttando gli idrossidi di ferro e magnesio.

Un fattore su cui si può intervenire per ottimizzare l'efficacia del processo è il pH; innalzando il suo valore fino a 11-11.5, infatti, si favorisce la precipitazione di  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , che adsorbe fortemente l'arsenico <sup>[1]</sup>.

### **1.1.6.6 Elettrodialisi inversa**

Con il termine elettrodialisi si intende l'operazione elettrochimica grazie alla quale si riesce ad avere la separazione degli ioni presenti in soluzione, sfruttando membrane cationiche e anioniche, che permettono, cioè, il passaggio o solo degli anioni o solo dei cationi presenti, e che vengono disposte in maniera alternata all'interno del sistema. Viene inoltre applicata contemporaneamente una differenza di potenziale, in modo tale da spingere gli ioni a migrare verso l'elettrodo di carica opposta.

Anche per questo tipo di trattamento risulta necessaria una fase preliminare di ossidazione dell'arsenico, in quanto, per ottenere la separazione, quest'ultimo deve essere presente in forma ionica; l'elettrodialisi inversa risulta infatti non efficace su  $\text{As}(\text{III})$ , che, in soluzione acquosa, è presente come  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  <sup>[1]</sup>.

Il processo permette di ottenere valori di rimozione dell'arsenico pari a 80-85% e presenta come vantaggio principale il fatto che non necessita di additivi chimici. E' però una tecnica meno efficace rispetto alla nanofiltrazione o all'osmosi inversa <sup>[1]</sup>.

Nella tabella che segue vengono riassunte le diverse tecniche precedentemente esposte, considerando i vantaggi e gli svantaggi associati alla loro applicazione.

<b>Tecnologia</b>	<b>Vantaggi</b>	<b>Svantaggi</b>
<b>Scambio ionico</b>	<i>Non dipende dal pH né dalla concentrazione di arsenico presente. Possibilità di operazioni automatizzate.</i>	<i>Necessita di pretrattamenti. SO<sub>4</sub><sup>=</sup>, TDS, Se, F<sup>-</sup> e NO<sub>3</sub><sup>-</sup> interferiscono. Elevati costi di gestione.</i>
<b>Allumina attivata</b>	<i>Tecnologia semplice.</i>	<i>Bassi livelli di rimozione. Operazioni lunghe. Controllo del pH. Necessità di rigenerazione. Interferenza di altre specie presenti.</i>
<b>Idrossido ferrico granulare</b>	<i>Elevati livelli di rimozione. Utilizzo di materiale che può essere rigenerato.</i>	<i>Non disponibile su scala industriale, ma solo a livello di laboratorio. Costi elevati del materiale.</i>
<b>Osmosi inversa/ Nanofiltrazione</b>	<i>Efficienza elevata e qualità costante del prodotto. Minime operazioni di mantenimento.</i>	<i>Elevato consumo elettrico. Adatto per piccoli volume.</i>
<b>Coagulazione/filtrazione</b>	<i>Bassi costi. Tecnologia semplice che permette di trattare anche grandi volumi di acqua.</i>	<i>Interferenza da parte di altre specie presenti. Non sono disponibili dati a lungo termine.</i>
<b>Addolcimento</b>	<i>Bassi costi.</i>	<i>Non sono disponibili dati a lungo termine.</i>
<b>Elettrodialisi inversa</b>	<i>Buona efficienza di rimozione. Non richiede l'aggiunta di additivi chimici.</i>	<i>Meno efficace rispetto ad altre tecnologie.</i>

**Tabella 1.3** – Vantaggi e svantaggi delle principali tecnologie di rimozione dell'arsenico

Da sottolineare che ognuno dei processi sopra descritti è caratterizzato dalla produzione di rifiuti che contengono concentrazioni più o meno elevate di arsenico, in fase liquida o solida. Per questi ultimi deve essere quindi previsto un trattamento successivo e adeguato di smaltimento, in quanto possono costituire una grave fonte di inquinamento.

In particolar modo, gli effluenti liquidi devono essere inviati in appositi impianti di depurazione, che permettono di ottenere concentrazioni inferiori rispetto a quelle previste dal punto di vista legislativo per lo scarico in acqua superficiale o in fognatura (pari a 0.5

mg/L). I rifiuti solidi, invece, devono essere trattati in opportuni impianti per il recupero, riciclaggio e smaltimento, in quanto, a causa della loro natura, non possono essere inviati direttamente in discarica.

### ***1.1.7      SCelta DELLA TECNOLOGIA***

La scelta della giusta tecnologia per la rimozione dell'arsenico deve essere valutata considerando una serie di diversi fattori:

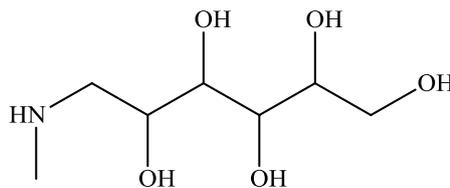
- 1) Caratteristiche e composizione dell'acqua e volume da trattare;
- 2) Presenza di altre specie in soluzione che possono interferire nella rimozione;
- 3) Relativi costi, sia d'investimento che d'esercizio;
- 4) Disponibilità di materiali e reagenti.

I metodi di trattamento descritti precedentemente risultano difficilmente applicabili in paesi in via di sviluppo; questo per due motivi principali: gli elevati costi d'investimento e gestione degli impianti, e la difficoltà di mantenere la continuità d'esercizio necessaria per ottenere i livelli di efficacia desiderati <sup>[1]</sup>.

## 1.2 POLIMERI FUNZIONALIZZATI CON N-METIL-D-GLUCAMMINA PER LA RIMOZIONE DELL'ARSENICO

Un nuovo approccio che si è sviluppato recentemente per la bonifica delle acque potabili contaminate da arsenico, prevede l'utilizzo di resine che presentano l'N-metil-D-glucammina come gruppo funzionale aggraffato alla catena polimerica. Tali polimeri possono essere poi successivamente usati per la realizzazione di filtri selettivi nei confronti di questo elemento.

L'N-metil-D-glucammina presenta la seguente struttura:



*Figura 1.2 - Struttura N-metil-D-glucammina*

Tale legante è stato inizialmente sviluppato e applicato per la rimozione del boro dalle soluzioni acquose, anche se risulta adatto per la rimozione di diversi elementi, tra cui As(V) e As(III) <sup>[8]</sup>.

I principali fattori che determinano la rimozione dell'arsenico da parte di tale sistema sono: i) la struttura del legante, ii) la sua forma ionica, e iii) l'elasticità della struttura polimerica <sup>[8]</sup>. Il principale vantaggio nell'applicazione di queste resine è il fatto che si riesce ad avere la rimozione dell'arsenico fino ad arrivare a concentrazioni a livello dei ppm <sup>[9]</sup>.

### **1.2.1 Principali fattori che influenzano la rimozione**

Diversi fattori entrano in gioco nell'influenzare la capacità di rimozione di tali resine; tra questi, i principali risultano essere:

- pH

Il valore del pH influenza, innanzitutto, la speciazione con cui l'arsenico si presenta in soluzione; in particolare <sup>[10]</sup>:

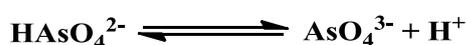
- se il valore del pH è compreso tra 3 e 6  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  risulta essere la specie predominante:



- se il valore del pH è compreso tra 8 e 11, invece, è maggiormente presente la specie  $\text{HAsO}_4^{2-}$ :



- per valori di pH superiori, infine, la specie predominante è  $\text{AsO}_4^{3-}$ :



Il valore del pH, inoltre, determina l'efficienza di adsorbimento della resina, il cui massimo si ottiene quando la N-metil-D-glucammina si trova nella sua forma protonata; questo avviene poichè si aumenta l'affinità resina-arsenico <sup>[8]</sup>.

In conclusione, l'efficienza di adsorbimento massimo si ottiene per valori di pH compresi tra 4.0 e 6.5, in quanto: la N-metil-D-glucammina si trova nella sua forma protonata e la specie prevalente è  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ . Quest'ultima specie, rispetto alla forma bivalente  $\text{HAsO}_4^{2-}$ , presenta come principali vantaggi il fatto che ha una minore energia di idratazione e, inoltre, necessita di un unico ione sodio per essere estratta e mantenere il bilancio di cariche <sup>[10]</sup>.

L'adsorbimento, comunque, si registra anche per valori di pH di uno o due punti superiori rispetto all'intervallo indicato, mentre risulta essere nullo per valori di pH superiori a 9.0; questo indica che la resina può, quindi, essere rigenerata, in seguito alla fase di bonifica, sfruttando lavaggi con soluzioni alcaline <sup>[11]</sup>.

- Struttura della resina

Un altro fattore critico nel determinare la rimozione dell'arsenico dalle acque è la flessibilità del polimero, che viene sfruttato come supporto dell'N-metil-D-glucammina; quest'ultima, infatti, deve essere tale da permettere la chelazione da parte della N-metil-D-glucammina, che deve "circondare" lo ione da rimuovere <sup>[9]</sup>. Un polimero flessibile permette di avere <sup>[8]</sup>:

- Elevata capacità di adsorbimento;
- Migliore selettività;
- Rapida velocità di adsorbimento.

La natura elastica e flessibile del polimero porta ad avere frequenti oscillazioni tra situazioni di contrazioni e altre di rigonfiamento durante la fase di adsorbimento; questo continuo alternarsi aumenta l'efficienza della resina, ma, contemporaneamente, ne accorcia il periodo di utilizzo <sup>[9]</sup>.

- Temperatura

Anche la temperatura, infine, gioca un ruolo importante nell'influenzare l'efficienza di rimozione di arsenico. In particolar modo, si è visto che il processo di adsorbimento è maggiormente favorito a valori di temperature basse (uguali o inferiori a 30°C).

Tale fenomeno, inoltre, è caratterizzato da una natura esotermica <sup>[9]</sup>.

### **1.2.2 Meccanismo di rimozione**

In linea generale, il meccanismo di rimozione dell'arsenico per mezzo della resina si può interpretare come il susseguirsi di tre stadi principali:

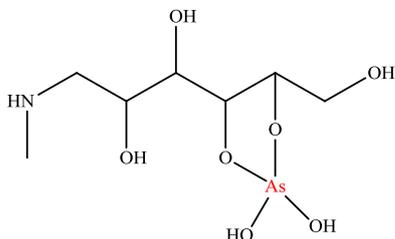
1. Trasferimento di massa del soluto dal liquido alla superficie della resina, attraverso lo strato limitante;
2. Diffusione del soluto all'interno dei pori della resina e sua deposizione sulla superficie delle particelle;
3. Interazione chimica tra il soluto e i gruppi funzionali attaccati alla matrice polimerica <sup>[9]</sup>.

Quest'ultima fase risulta essere la più lenta dal punto di vista cinetico e costituisce, quindi, lo stadio limitante dell'intero processo <sup>[9]</sup>.

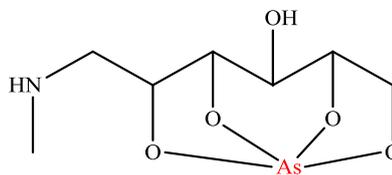
Come già detto, gli studi che sono stati sviluppati per capire e interpretare il meccanismo di rimozione delle specie presenti in soluzione da parte della N-metil-D-glucammina sono stati eseguiti principalmente osservando la rimozione delle specie del boro; le conclusioni alle quali si è giunti possono essere comunque applicate anche nel caso dell'arsenico e di altri elementi (es: Se(IV), Se(VI), Sn(IV)) <sup>[8]</sup>.

Tali studi hanno evidenziato che l'adsorbimento è una conseguenza della complessazione delle specie da parte dei gruppi funzionali della resina; i complessi che si vengono a formare possono essere: monochelati, bischelati e tetradentati <sup>[12]</sup>.

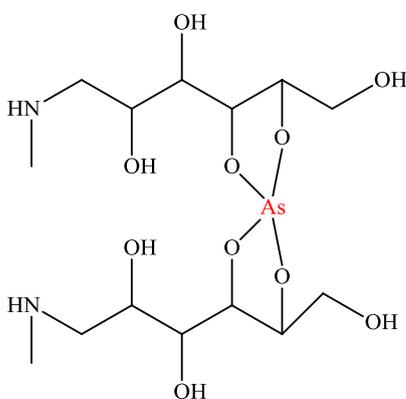
Le strutture finali che si formano, in particolare, sono le seguenti:



**Figura 1.3** - Complesso monochelato



**Figura 1.4** - Complesso tetra dentato



**Figura 1.5** - Complesso bischelato

Da notare, il fatto che l'atomo di azoto non è direttamente coordinato con l'arsenico, ma la capacità tampone dell'ammino gruppo gioca un ruolo fondamentale nel determinare un'elevata capacità di adsorbimento da parte della resina in un range di pH abbastanza ampio <sup>[12]</sup>. Il ruolo di tale gruppo, nello specifico, è quello di neutralizzare i protoni che si vengono a generare in seguito alla formazione dei complessi con l'arsenico <sup>[9]</sup>.

Oltre al meccanismo di chelazione, che è quello che maggiormente determina la rimozione dell'arsenico dalle acque, l'interazione tra tale elemento e la resina coinvolge anche <sup>[13]</sup>:

- i) adsorbimento fisico grazie all'instaurarsi di forze di Van der Waals;
- ii) legami ad idrogeno tra l'ammina protonata e l'ossigeno degli ioni arseniato;
- iii) interazioni elettrostatiche.

### ***1.2.3    Interferenze all'adsorbimento***

L'elevata capacità di adsorbimento della resina può rapidamente decrescere in presenza di ioni che vanno a competere con l'arsenico. Tra queste specie, quelle che maggiormente interferiscono risultano essere <sup>[8]</sup>:

- Solfati: sono specie che normalmente si ritrovano nelle acque e che interferiscono fortemente con il processo di rimozione, in particolare se presenti con concentrazioni superiori a 120 mg/L.
- Fosfati: in quanto manifestano un comportamento simile agli arseniati;
- Ioni cloruro.

## 1.3 Membrane polimeriche per la rimozione dell'arsenico

Le operazioni di bonifica delle acque contaminate da arsenico possono essere effettuate sfruttando l'applicazione di membrane polimeriche filtranti; per la loro realizzazione, in particolar modo, si possono sfruttare i polimeri funzionalizzati con N-metil-D-glucammina, obiettivo che si cercherà di perseguire in questo progetto. Tali membrane presentano un'efficienza di rimozione che varia a seconda delle dimensioni dei pori presenti, della loro distribuzione e dalla struttura della membrana stessa; più nel dettaglio, la morfologia dei pori della membrana influenza la resistenza idraulica del materiale e, quindi, l'energia richiesta nella fase di filtrazione.

Per la realizzazione di tali membrane dovranno essere applicate particolari tecnologie, diverse da quelle tradizionali, che permettono di ottenere strutture tridimensionali e un buon controllo per quanto riguarda le dimensioni dei pori.

Recentemente è stata proposta una nuova tecnica per la produzione di membrane a morfologia controllata<sup>[14]</sup>. I passaggi principali del loro processo produttivo sono:

- Deposizione di particelle colloidali di silice su una superficie;
- Riempimento dei vuoti che si vengono a creare all'interno della struttura con il monomero o il materiale inorganico scelto;
- Eventuale polimerizzazione;
- Rimozione delle particelle colloidali con ottenimento della struttura tridimensionale desiderata.

Le dimensioni dei pori ottenute con tale procedura variano a seconda delle dimensioni delle particelle di silice, della viscosità del materiale introdotto, della sua bagnabilità e dal tempo di realizzazione.

I principali vantaggi del metodo sono:

- Elevato controllo delle dimensioni;
- Relativa economicità;
- Facile controllo della morfologia.

Inoltre, variando le condizioni della fase di deposizione, è possibile creare membrane con diverse strutture, a partire da strutture colloidali altamente organizzati, fino a strutture del tutto casuali.

Per la realizzazione delle membrane filtranti, la struttura sarà ottenuta applicando la tecnica di Langmuir-Blodgett (L-B), che prevede una deposizione di strati successivi (*layer-by-layer*) di particelle di silice eventualmente funzionalizzate superficialmente. Le proprietà del materiale che si ottiene, come per esempio la composizione, lo spessore e la funzionalità, possono essere modificate semplicemente variando la natura della specie depositata, il numero di strati realizzati e le condizioni che vengono mantenute durante il processo. Al termine del processo, quindi, saranno ottenuti materiali che presentano una struttura tridimensionale ordinata e periodica e un elevato rapporto area superficiale/volume. Grazie a queste caratteristiche tali materiali possono essere sfruttati per una serie di diverse applicazioni: adsorbimento/immobilizzazione, catalisi, processi di separazione etc.

La prima fase del processo prevede la sintesi delle particelle di silice, le quali vengono realizzate sfruttando il processo di Stober-Fink-Bohn e Kang, sinteticamente descritto nelle tabella 1.4 <sup>[14]</sup>.

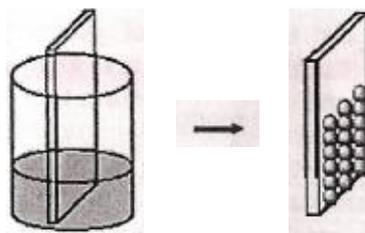
<i>TEOS</i>	<i>5 mL</i>
<i>Etanolo</i>	<i>200 mL</i>
<i>Ammoniaca (25% in acqua)</i>	<i>15 mL</i>
<i>Agitazione</i>	<i>300 rpm</i>
<i>Tempo di reazione</i>	<i>12 h</i>
<i>Temperatura</i>	<i>25°C</i>
<i>Dimensione delle particelle</i>	<i>290 nm</i>

**Tabella 1.4** – Condizioni e reagenti per la sintesi delle particelle di silice

Le particelle di silice ottenute sono funzionalizzate con alliltrimetossisilano; quest'ultimo viene aggiunto direttamente alla sospensione di particelle di silice, in largo eccesso rispetto al quantitativo necessario per ricoprirne la superficie con uno strato protettivo. Questo passaggio risulta necessario per evitare l'aggregazione delle particelle di silice.

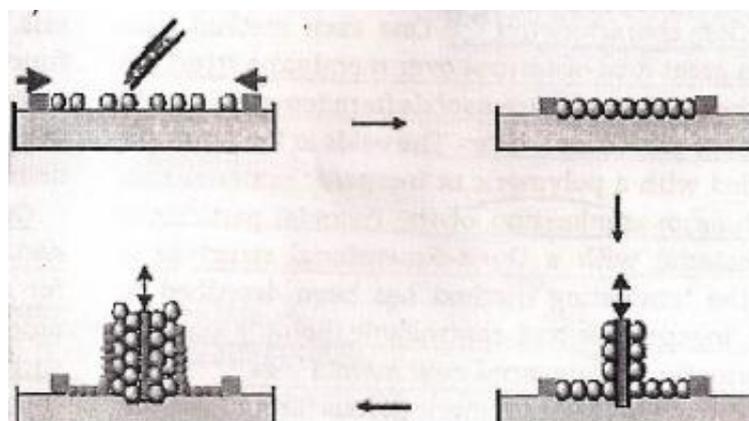
Successivamente il processo si divide nelle seguenti fasi principali:

1. Dopo essere stata preventivamente lavata con etanolo, si pone una lastrina di vetro (con spessore nell'ordine di qualche millimetro) verticalmente all'interno di un contenitore in cui sono presenti circa 10 mL della sospensione di particelle (0.3% frazione in volume in etanolo); successivamente si estrae la lastrina, che risulterà ricoperta da un film di sospensione



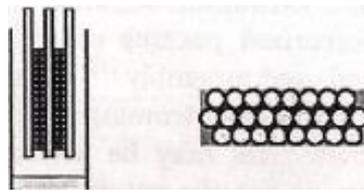
*Figura 1.6 – Deposizione particelle di silice*

2. Viene evaporato l'etanolo, riscaldando a temperature che possono variare da quella ambientale, fino ad un massimo di 175°C (in modo da limitare il tempo di evaporazione), lasciando una deposizione di particelle di silice su entrambi i lati del vetro;
3. Si ripete quindi il processo di immersione ed emersione del vetrino nella sospensione, ottenendo, ad ogni passaggio, la deposizione di uno strato di particelle su quelli già presenti; il vantaggio principale della tecnica è che si riesce a conoscere con elevata accuratezza lo spessore di ogni film ottenuto (il quale varia in relazione al numero di immersioni, al tempo di immersione e alla velocità con cui il processo viene condotto);



*Figura 1.7 – Deposizione diversi strati di silice*

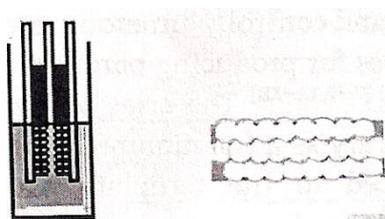
4. La successiva fase riguarda l'infiltrazione del monomero: la lastrina di vetro su cui è stata precedentemente fatta la deposizione di silice viene coperta, su entrambi i lati, con altre due lastrine di vetro perfettamente pulite; la struttura così ottenuta viene immersa in circa 5 mL di una soluzione contenente il/i monomero/i e, se necessario, l'iniziatore di polimerizzazione; a questo punto si ha la vera e propria infiltrazione del/i reagente/i che permette di riempire gli spazi vuoti presenti tra le particelle di silice; questo avviene grazie a forze capillari che entrano in gioco.



*Figura 1.8 – Infiltrazione del monomero*

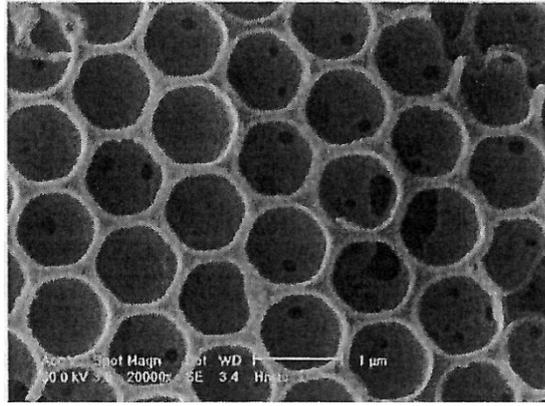
Il tempo che viene lasciato a disposizione del materiale per avere una completa infiltrazione varia a seconda del grado di viscosità della soluzione, anche se, in genere, è di circa 2 minuti.

L'ultimo stadio del processo riguarda la polimerizzazione del monomero precedentemente infiltrato; le condizioni e la durata di tale fase sono diverse a seconda del tipo di polimerizzazione e del polimero che si vuole ottenere. Una volta terminato questo passaggio, l'intero sistema viene immerso in una soluzione di HF al 5% che permette di rimuovere le particelle di silice presenti all'interno della struttura.



*Figura 1.9 – Immersione in HF e rimozione delle particelle di silice*

In seguito ad alcuni risciacqui con acqua e aria si ottiene, come prodotto finale, una membrana polimerica porosa e tridimensionale (esempio in figura 2.5).



*Figura 1.10 – Esempio di struttura tridimensionale e porosa di membrana.*



# ***SCOPO***



La contaminazione delle acque potabili da arsenico rappresenta una problematica importante ed attuale, che coinvolge diversi paesi in tutto il mondo, in particolare nell'America Latina; questo elemento, infatti, se assunto ha numerosi effetti sulla salute umana, i quali possono essere: acuti, cronici e cancerogeni.

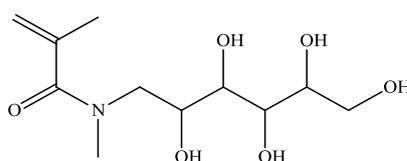
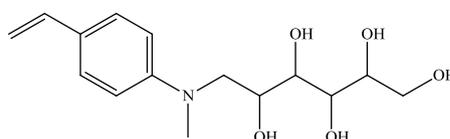
Per la bonifica delle acque contaminate possono essere applicate diverse tecnologie "tradizionali", quali:

- Processi di adsorbimento: scambio ionico, utilizzo di allumina attiva e di ferro idrossido granulare;
- Processi a membrana: osmosi inversa e nanofiltrazione;
- Processi di precipitazione: coagulazione/filtrazione e addolcimento chimico.

Lo scopo di questo lavoro è quello di cercare di sviluppare un nuovo approccio per la rimozione dell'arsenico presente nelle acque, che si ponga come valida alternativa ai metodi sopra citati.

In particolare, si è posta l'attenzione alla sintesi di polimeri funzionalizzati con N-metil-D-glucammina; precedenti studi, infatti, hanno dimostrato come tale raggruppamento sia in grado di rimuovere l'arsenico presente in soluzione, sfruttando la sua struttura, e riuscendo quindi a bonificare le acque contaminate [8].

Nel presente lavoro si cercherà di ottenere polimeri di natura stirenica e metacrilica, che saranno ottenuti a partire dai seguenti monomeri:



Per poter essere sfruttati nella fabbricazione delle membrane filtranti, ottenute con il metodo precedentemente descritto, tali monomeri devono presentarsi allo stato liquido, in modo da riuscire ad ottenere l'infiltrazione di questi ultimi negli spazi vuoti formati tra le particelle di silice.

Tali monomeri saranno poi successivamente polimerizzati sfruttando una polimerizzazione di tipo radicalico, che viene effettuata sul doppio legame del sistema stirenico, nel primo caso, e metacrilico, nel secondo.

Infine, per verificare se tali polimeri potranno essere effettivamente usati nella fabbricazione delle membrane filtranti, sarà testata la resistenza che tali materiali presentano nei confronti dell'HF al 5% (in soluzione acquosa), necessario per rimuovere gli strati di silice.

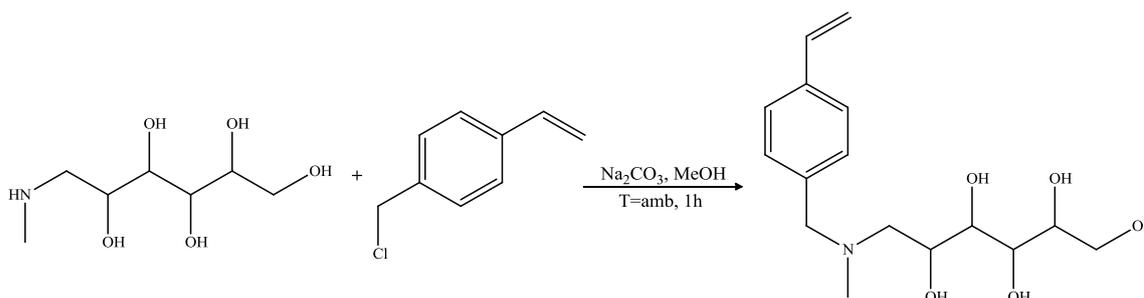
***RISULTATI E  
DISCUSSIONE***



## 3.1 Polimero con struttura stirenica funzionalizzato con N-metil-D-glucammina

### 3.1.1 Sintesi di 4-vinilbenzil-N-metil-D-glucammina

Nella fase iniziale del lavoro si è posta l'attenzione alla sintesi del monomero con struttura stirenica.

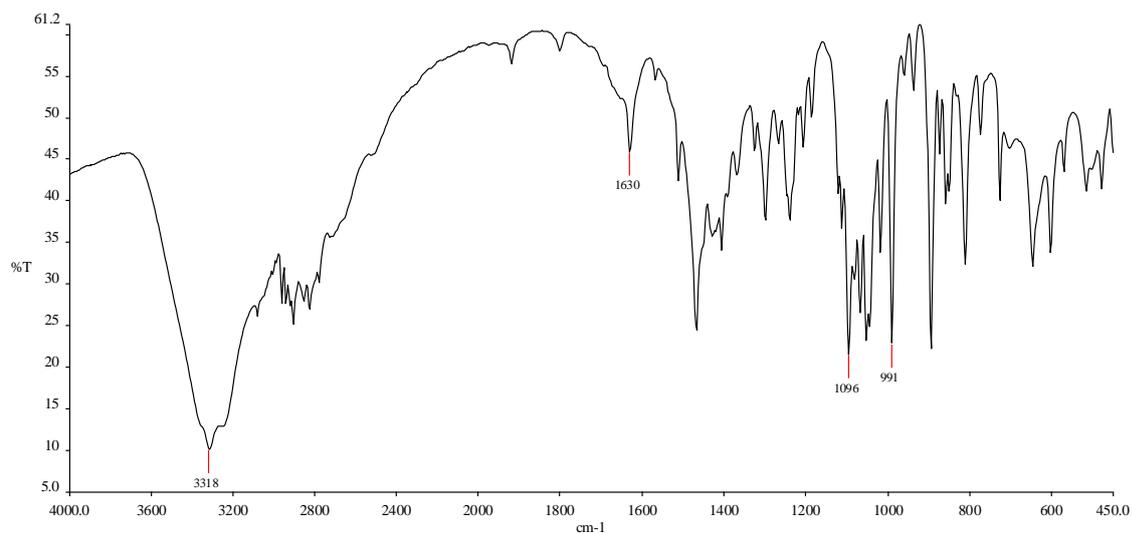


La prima sintesi che si è testata prevede l'utilizzo di metanolo come solvente e la reazione viene condotta in quantità equimolare dei due reagenti di partenza: 4-vinilbenzilcloruro ed N-metil-D-glucammina; alla miscela di reazione viene inoltre aggiunto carbonato di sodio.

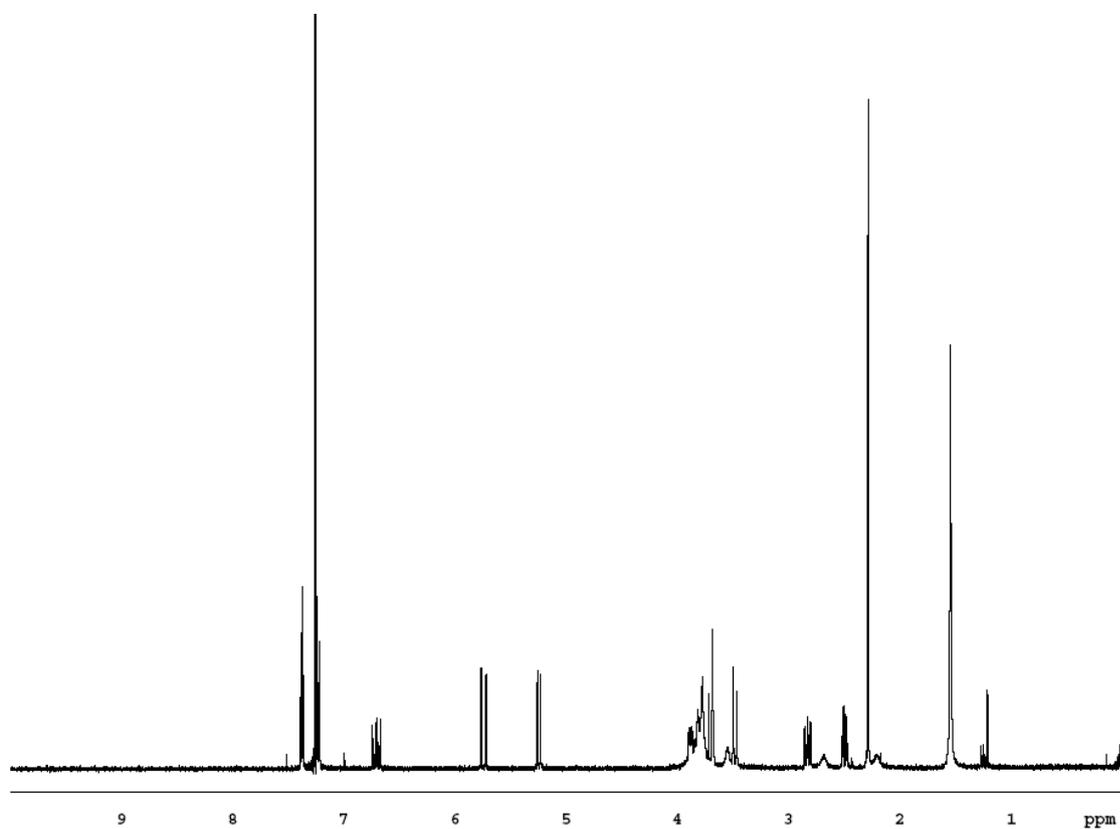
Dopo un'ora di reazione, la miscela viene filtrata e il metanolo viene allontanato sfruttando un processo di evaporazione a pressione ridotta; il prodotto viene quindi purificato attraverso una ricristallizzazione in cloroformio. Si ottiene un solido che viene successivamente analizzato tramite IR e  $^1\text{H-NMR}$ .

I risultati delle analisi, di seguito riportate, evidenziano la buona riuscita della reazione. Purtroppo, tale sistema viene ottenuto in forma solida e, quindi, non potrà essere usato successivamente nella realizzazione delle membrane filtranti. Allo stato solido, infatti, tale materiale non riesce ad essere infiltrato tra le particelle di silice.

Si è allora cercato un solvente adatto per tale monomero, ma successive prove di polimerizzazione in soluzione, non hanno dato risultati accettabili.



**Figura 3.1** – Spettro IR del monomero con struttura stirenica funzionalizzato con *N*-metil-*D*-glucammina

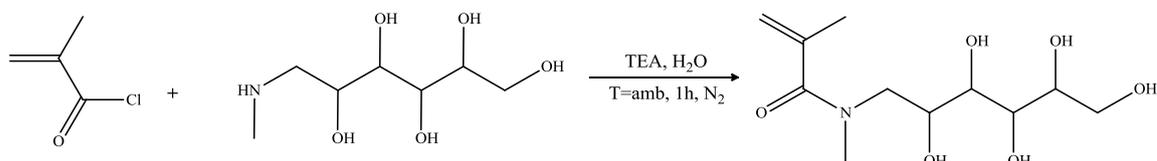


**Figura 3.2** – Spettro <sup>1</sup>H-NMR del monomero con struttura stirenica funzionalizzato con *N*-metil-*D*-glucammina

## 3.2 Polimero con struttura metacrilica funzionalizzato con N-metil-D-glucammina

### 3.2.1 Sintesi del metacrilato dell'N-metil-D-glucammina

Al fine di ottenere un polimero metacrilico contenente il residuo dell'N-metil-D-glucammina, nella fase iniziale dello studio si è rivolta l'attenzione alla preparazione del corrispondente monomero, ovvero del metacrilato dell'N-metil-D-glucammina. La prima sintesi che si è testata prevede una reazione tra i due reagenti in acqua, con il metacrililcloruro in eccesso del 10% rispetto allo stechiometrico, in presenza di trietilammina (TEA).



La TEA viene aggiunta al sistema di reazione in quanto, grazie alle sue caratteristiche basiche, permette di neutralizzare l'HCl che si forma come sottoprodotto della reazione, favorendo, quindi, l'avanzamento del processo.

Il prodotto ottenuto, dopo essere stato filtrato e seccato, viene analizzato tramite <sup>1</sup>H-NMR.

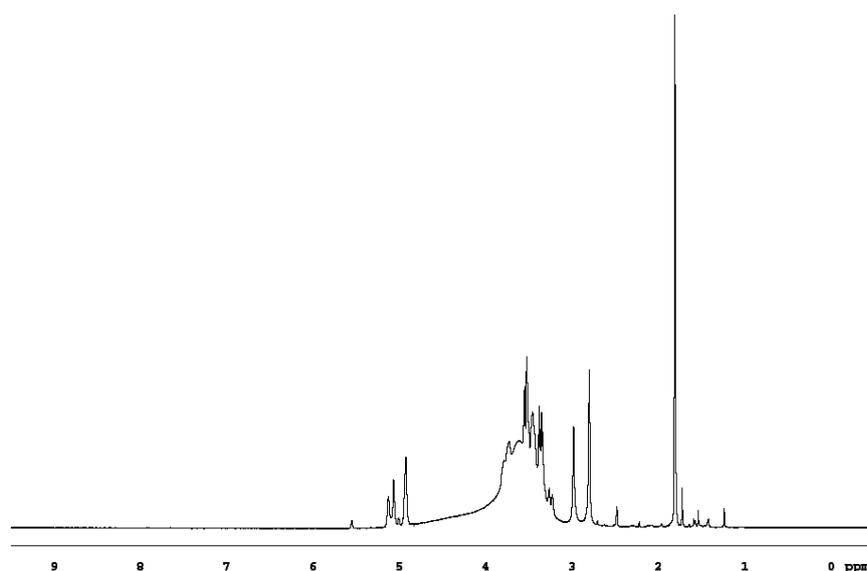
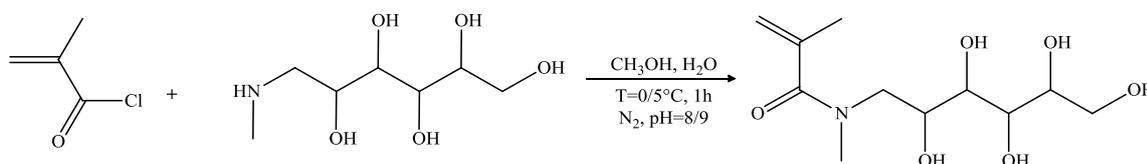


Figura 3.3 – Spettro <sup>1</sup>H-NMR del metacrilato dell'N-metil-D-glucammina

Lo spettro  $^1\text{H-NMR}$  risulta di non certa interpretazione. In particolare, risulta difficile da attribuire il doppietto caratteristico del doppio legame del gruppo metacrilico che, dall'analisi del reagente (metacriloilcloruro), ricade a valori di chemical shift di circa 6 ppm. Nello spettro ottenuto è presente un insieme di picchi che cade a circa 5 ppm e che potrebbe essere relativo al doppio legame del sistema metacrilico poiché, essendo cambiato il suo intorno, dovrebbe risuonare ad un valore differente.

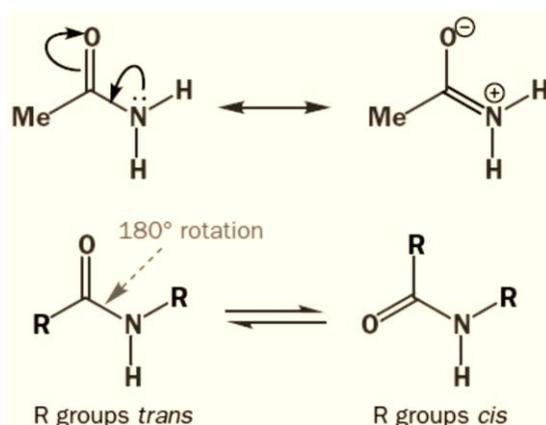
Si è quindi deciso di tentare una seconda via di sintesi basandosi su indicazioni ritrovate in letteratura <sup>[15]</sup>.

In questo caso l'*N*-metil-*D*-glucammina viene sciolta in una miscela 8:1 di metanolo e acqua (in particolare, ne vengono usati rispettivamente 120 e 15 mL); a tale soluzione è stato poi aggiunto il metacriloilcloruro (in eccesso del 10% rispetto allo stechiometrico), dopo aver raggiunto una temperatura della miscela di reazione compresa tra 0 e 5°C. Durante tale aggiunta, inoltre, si mantiene controllato il pH a valori compresi tra 8 e 9, con aggiunte successive di KOH 2M.



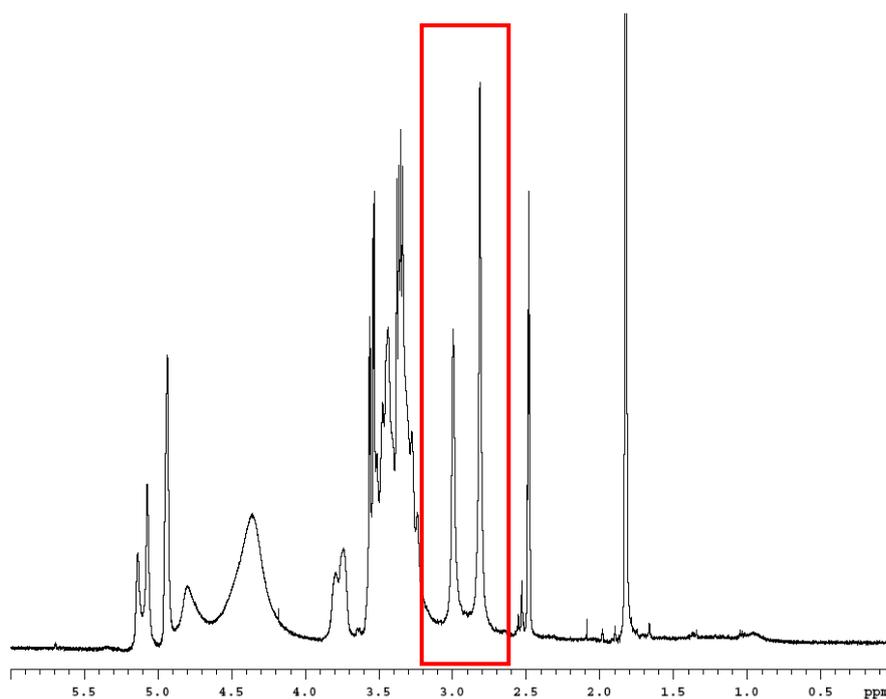
Il prodotto ottenuto, dopo essere stato filtrato, seccato e ricristallizzato in etanolo assoluto, è stato analizzato mediante  $^1\text{H-NMR}$ .

Come nel caso precedente, dallo spettro ottenuto si nota la presenza di un doppietto di poco al di sotto di 3 ppm. Poiché il prodotto di reazione è caratterizzato dalla presenza di un gruppo ammidico, si è pensato che tale doppietto potesse essere causato dalla tautomeria caratteristica delle ammidi. A causa di questo comportamento, infatti, il legame C-N ha un parziale carattere di doppio legame; nel caso del tautomero in cui s'è presente un legame singolo si ha la libera rotazione che viene inibita nel caso del tautomero che presenta il carattere di doppio legame. Questo fa sì che il gruppo metilico legato all'atomo di azoto possa ritrovarsi sia con una configurazione E, che con una configurazione Z nella molecola, generando i due diversi segnali (Figura 3.4).

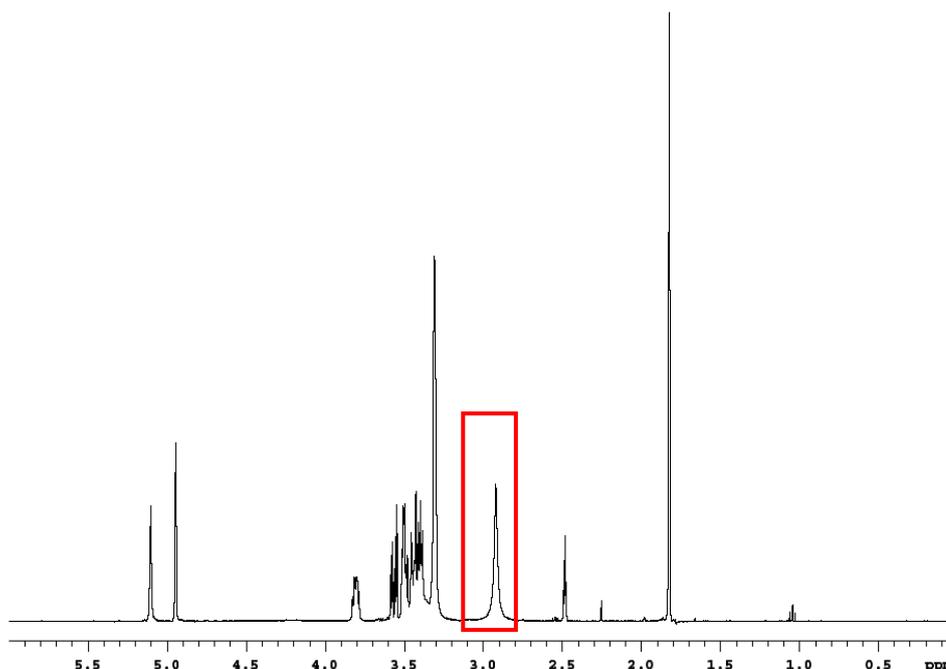


**Figura 3.4** – Esempio della tautomeria caratteristica delle ammidi

Per poter confermare questa conclusione si è deciso di ripetere l'analisi  $^1\text{H-NMR}$  del prodotto aumentando la temperatura del sistema; in questo modo, infatti, si aumenta la frequenza con cui le due forme tendono ad interconvertirsi tra loro, generando un solo segnale nello spettro finale, come evidenziato dalla Figura 3.6.



**Figura 2.5** – Spettro  $^1\text{H-NMR}$  del metacrilato dell'*N*-metil-*D*-glucammina a  $T=\text{amb}$



*Figura 3.6 - Spettro  $^1\text{H-NMR}$  del metacrilato dell'*N*-metil-*D*-glucammina a  $T=80^\circ\text{C}$*

Anche in questo caso l'analisi  $^1\text{H-NMR}$  presenta il segnale a circa 2 ppm relativo al metile del gruppo metacrilico e il doppietto in prossimità dei 5 ppm; questo potrebbe essere quello caratteristico del doppio legame dello stesso gruppo che si è spostato a valori più bassi rispetto a quello che si era ottenuto dall'analisi del reagente.

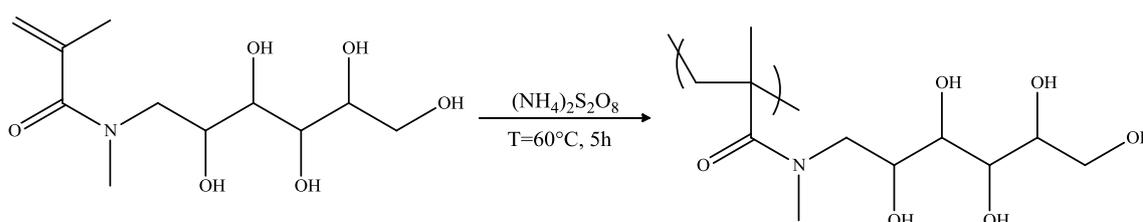
Per poter confermare che il prodotto ottenuto corrisponde effettivamente al monomero desiderato, si è deciso di analizzarlo anche tramite spettrometria di massa. Nello spettro ottenuto il picco più abbondante risulta essere quello che presenta rapporto  $m/z$  pari a 262; questo valore è il risultato della sottrazione di un atomo di idrogeno dalla molecola analizzata. Dall'analisi si deduce che il peso molecolare del prodotto ottenuto è pari a 263 g/mol, che coincide con quello del monomero desiderato. Dalla spettrometria di massa si evince quindi che il prodotto ottenuto sia effettivamente il metacrilato dell'*N*-metil-*D*-glucammina.

A questo punto, è stata quindi effettuata un previsione dello spettro  $^1\text{H-NMR}$  del monomero; quest'ultima ha evidenziato che il doppietto caratteristico del doppio legame del metacrilato, una volta attaccato all'*N*-metil-*D*-glucammina, non si ritrova più a circa 6 ppm (come si osservava dall'analisi del reagente puro), ma spostato a valori più bassi, prossimi ai 5 ppm, cosa che effettivamente si può confermare nello spettro ottenuto.

Da queste osservazioni, quindi, si può affermare di essere riusciti ad ottenere il prodotto desiderato e che tale prodotto si è ottenuto anche nella prima reazione effettuata utilizzando la TEA.

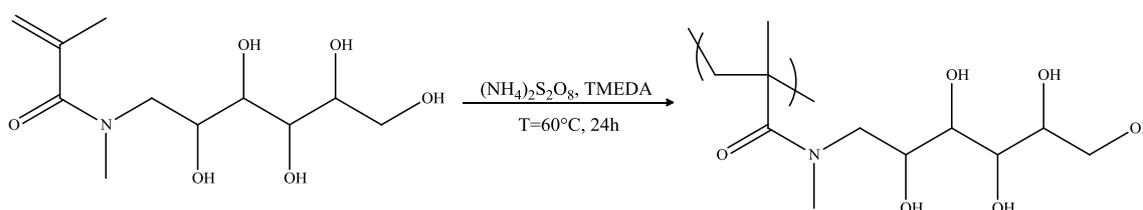
### 3.2.2 Polimerizzazione del metacrilato dell’N-metil-D-glucammina

Una volta ottenuto il monomero si è cercato di andare a polimerizzarlo. La reazione è stata condotta sciogliendo in acqua il metacrilato dell’N-metil-D-glucammina e aggiungendo, a tale soluzione, persolfato d’ammonio, che viene sfruttato come iniziatore termico del processo: in seguito al riscaldamento della miscela di reazione, infatti, si ha la rottura di un legame covalente di tale sistema, con conseguente formazione di radicali liberi; questi andranno poi ad attaccare il doppio legame del monomero, portando alla formazione del centro attivo all’interno del sistema, dal quale si avrà la propagazione della polimerizzazione <sup>[16]</sup>.



Al termine della reazione, il prodotto è stato fatto precipitare in etanolo. L’analisi <sup>1</sup>H-NMR ha evidenziato la non riuscita della polimerizzazione e il fatto che, in soluzione, è ancora presente il solo monomero.

Si è quindi tentata una seconda via di polimerizzazione, utilizzando sempre acqua come solvente e persolfato d’ammonio come iniziatore. Rispetto alla precedente metodologia è stata aggiunta però anche tetrametiletilendiammina (TMEDA) <sup>[17]</sup>, sfruttata come catalizzatore del processo; la TMEDA, infatti, catalizza la decomposizione del persolfato d’ammonio, favorendo, quindi, la formazione dei radicali liberi.



Il prodotto ottenuto in seguito a precipitazione, è stato analizzato con  $^1\text{H-NMR}$ ; purtroppo, anche in questo caso non si è riusciti ad avere la polimerizzazione del metacrilato dell'*N*-metil-*D*-glucammina.

### **3.2.3 Protezione dei gruppi –OH dell'*N*-metil-*D*-glucammina**

Poiché partendo dal monomero non si riusciva ad ottenere il polimero, si è attribuita questa difficoltà alla presenza di un elevato numero di gruppi ossidrilici in grado di dare notevole effetti di trasferimento durante il processo di polimerizzazione. Nella fase successiva del lavoro si è quindi deciso di focalizzare l'attenzione sulla protezione dei gruppi -OH caratteristici dell'*N*-metil-*D*-glucammina.

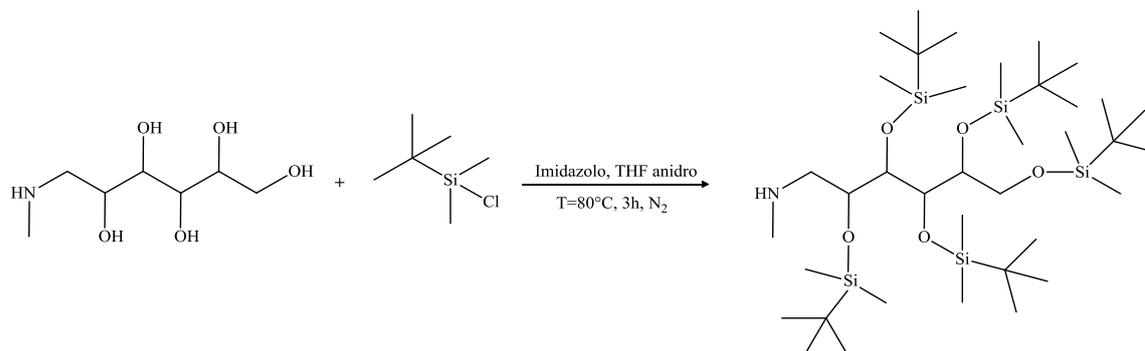
Le protezioni sono sfruttate quando si desidera avere una reazione chimica selettiva su un determinato gruppo, in un composto multifunzionale; in questo modo alcuni siti vengono temporaneamente bloccati e saranno poi sbloccati una volta terminato il processo. In questo caso particolare, si andranno a proteggere, come detto, i gruppi ossidrilici del sistema glucamminico, in modo tale da non farli interferire con il processo di polimerizzazione del il doppio legame metacrilico.

Tra i vari sistemi che possono essere applicati per la protezione dei gruppi -OH, la formazione di eteri risulta essere una delle tecniche migliori e più semplici. In particolar modo, la formazioni di silil-eteri risulta essere la tipologia più frequentemente usata per la protezione di gruppi alcolici; il vantaggio dell'applicazione di questa protezione sta nel fatto che si riesce a scindere piuttosto facilmente, e che la reattività di tali gruppi protettivi può essere facilmente modulabile variando i sostituenti dell'atomo di silicio<sup>[18]</sup>.

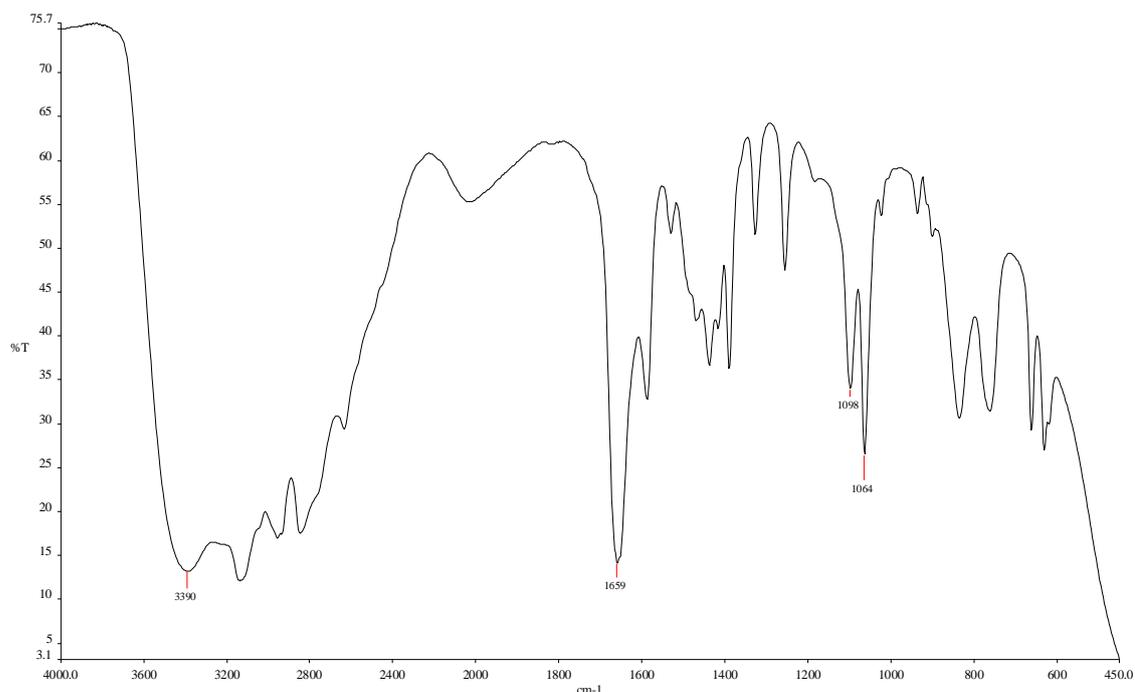
Il primo approccio che si è tentato prevede una fase preliminare di protezione dei gruppi ossidrilici dell'*N*-metil-*D*-glucammina e, solo in un secondo momento, la reazione di tale molecola protetta con il metacriloilcloruro a cui seguirà la polimerizzazione e la successiva deprotezione dei gruppi ossidrilici.

Nella prima reazione di protezione si è utilizzato tert-butildimetilsililcloruro (TBDMS), in eccesso del 10% rispetto alla quantità molare di *N*-metil-*D*-glucammina presente e imidazolo (per neutralizzare l'*HCl* che si forma durante il processo). Il solvente utilizzato

è il tetraidrofurano (THF), il quale viene reso anidro attraverso un processo di distillazione in presenza di sodio e benzofenone.

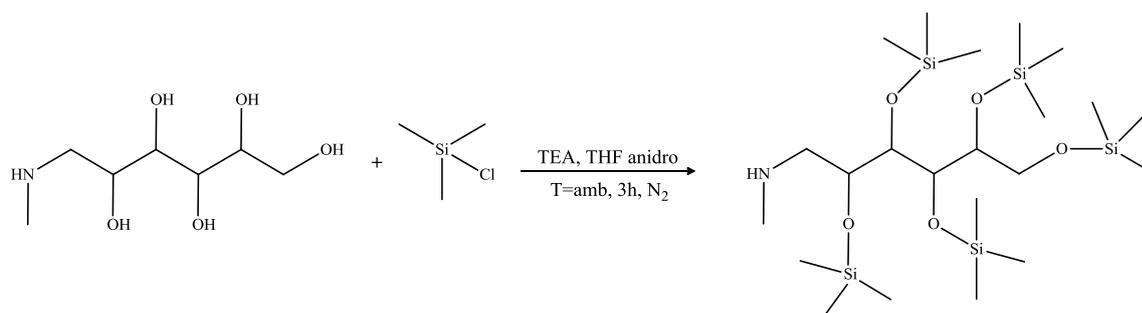


L'andamento della reazione è stato controllato tramite analisi IR, ma, dopo più di tre ore di reazione, era ancora presente l'intenso picco a  $3400\text{ cm}^{-1}$ , caratteristico dei gruppi  $\text{OH}$ ; questo probabilmente è causato dall'elevato ingombro sterico dei gruppi protettori introdotti, che limita la protezione totale della N-metil-D-glucamina.

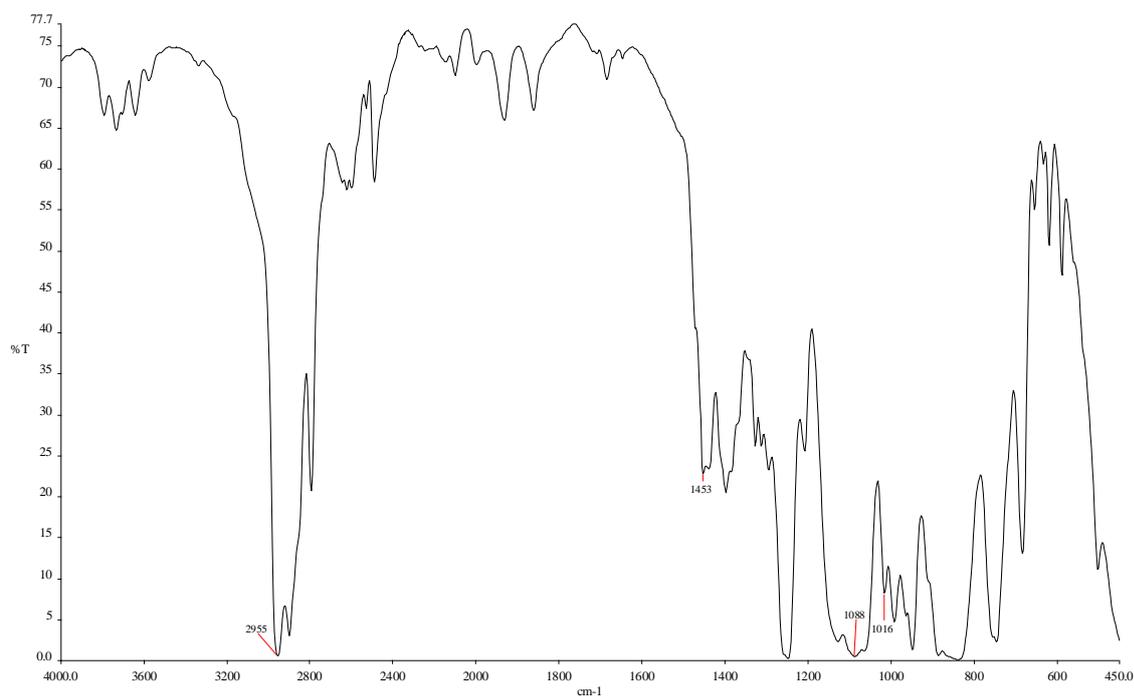


**Figura 3.7-** Spettro IR della reazione di protezione dei gruppi  $\text{OH}$  dell'*N*-metil-D-glucamina con *t*-butil-dimetilsililcloruro

Si è quindi scelto di testare una seconda via di protezione, andando a sostituire il TBDMS precedentemente utilizzato, con il trimetilsililcloruro (TMSC, sempre in eccesso del 10%) e utilizzando la TEA al posto dell'imidazolo. Il minor ingombro sterico di questo reagente dovrebbe portare ad una protezione totale dei gruppi ossidrilici.



Dopo aver filtrato la soluzione e fatto evaporare il solvente, il prodotto ottenuto è stato analizzato tramite IR e  $^1\text{H-NMR}$ .



**Figura 3.8** – Spettro IR dell'*N*-metil-*D*-glucamina protetta con gruppi trimetilsililici

L'analisi infrarossa indica che è stata ottenuta la protezione dei gruppi -OH, in quanto non è più presente il picco a circa  $3500\text{ cm}^{-1}$ , caratteristico di tali gruppi.

Anche l'analisi  $^1\text{H-NMR}$  conferma la buona riuscita della reazione; nello spettro, infatti, sono presenti i picchi a valori di chemical shifts di poco superiori a 0 ppm, caratteristici dei gruppi metilici legati all'atomo di silicio.

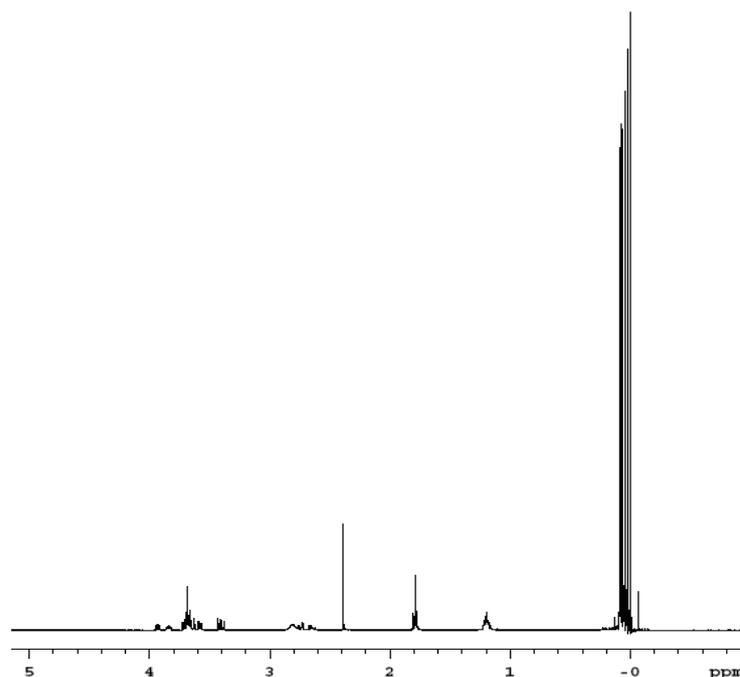
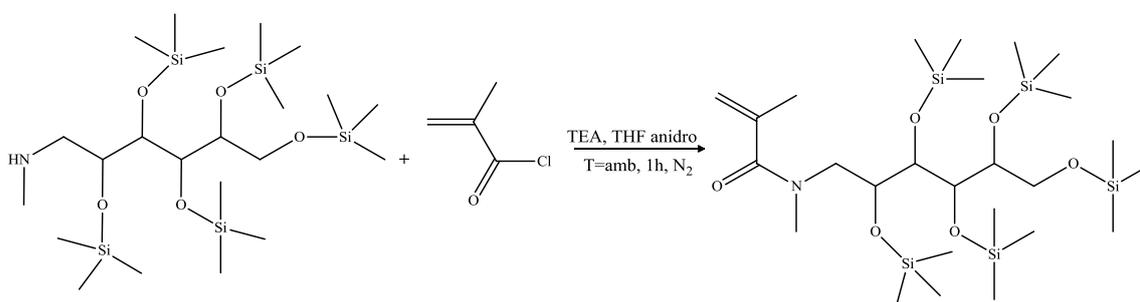


Figura 3.9 – Spettro  $^1\text{H-NMR}$  dell'*N*-metil-*D*-glucammina protetta con gruppi trimetilsililici

### 3.2.4 Sintesi del metacrilato dell'*N*-metil-*D*-glucammina protetta con gruppi trimetilsililici

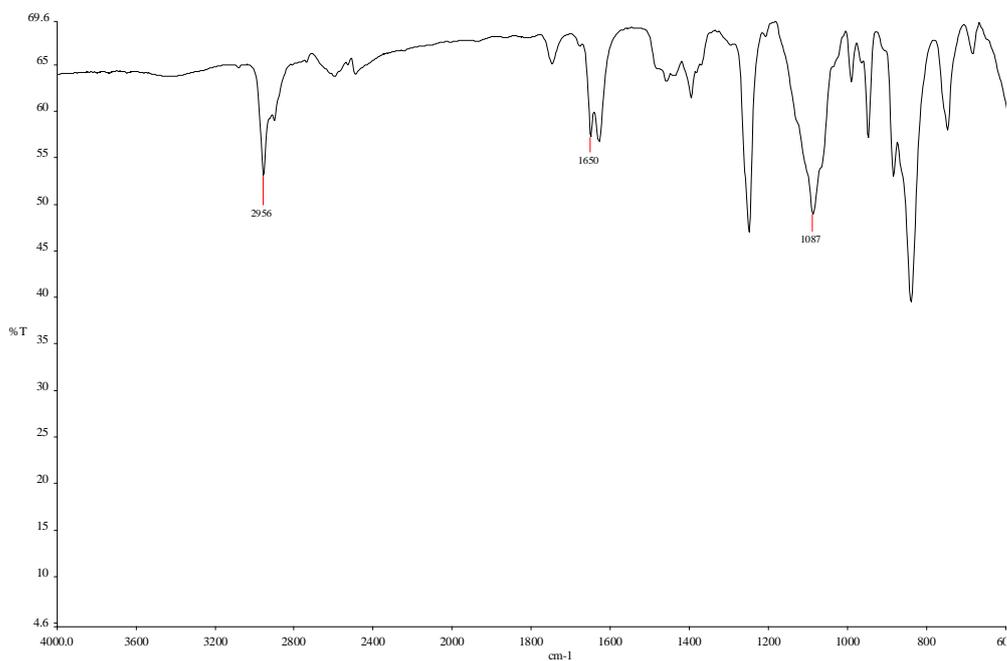
Una volta ottenuta l'*N*-metil-*D*-glucammina con i gruppi -OH protetti da gruppi trimetilsililici, si è rivolta l'attenzione alla sintesi del corrispondente monomero con struttura metacrilica.

Anche in questo caso la sintesi viene condotta con un eccesso di metacriloilcloruro (sempre del 10%) e in presenza di TEA. Il solvente utilizzato è, anche in questo caso, THF anidro.

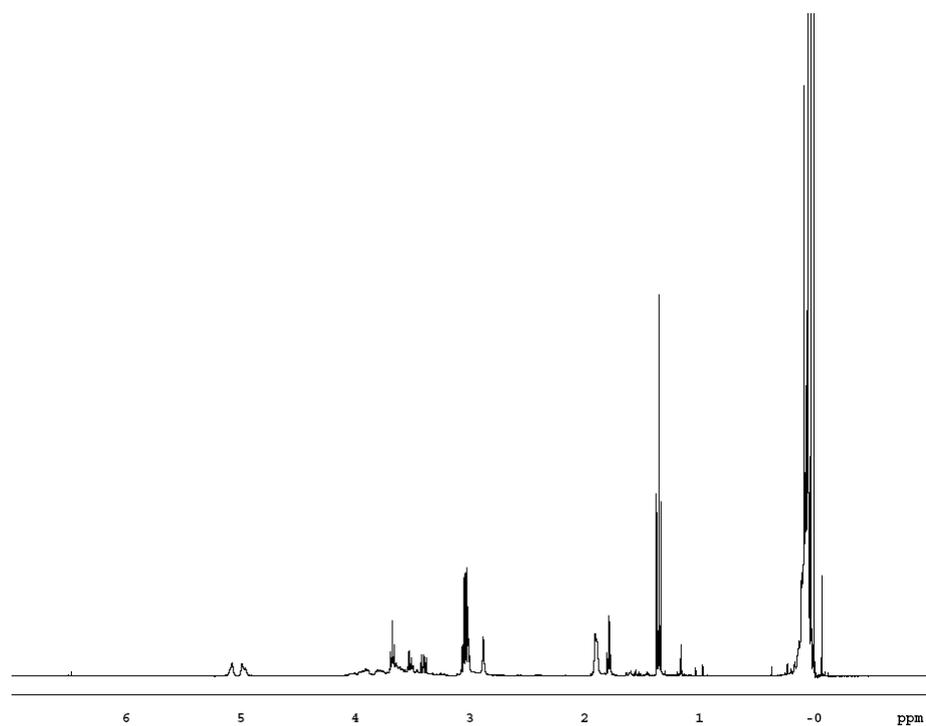


Il prodotto, ottenuto in seguito a filtrazione ed evaporazione del solvente, è stato inizialmente analizzato all'IR; tale spettro indica la possibile buona riuscita della sintesi in quanto è ancora assente il picco a circa  $3500\text{ cm}^{-1}$ , indicando che durante la reazione

non si è persa la protezione dei gruppi -OH, ed è, invece, presente il picco a  $1650\text{ cm}^{-1}$ , caratteristico dei gruppi ammidici.



**Figura 3.10** – Spettro IR del monomero metacrilico protetto con gruppi trimetilsililici



**Figura 3.11** – Spettro  $^1\text{H-NMR}$  del monomero metacrilico protetto con gruppi trimetilsililici

Anche la successiva analisi  $^1\text{H-NMR}$  conferma l'ottenimento del monomero protetto in quanto sono ancora presenti i picchi caratteristici della protezione a valori di poco

superiori a 0 ppm, e sono presenti i picchi caratteristici del metacrilato: il singoletto relativo al gruppo metilico (a circa 1.80 ppm) e il doppietto relativo al doppio legame (a circa 5.10 ppm).

Un'importante osservazione da fare, è il fatto che tale monomero al termine delle sintesi si ottiene allo stato liquido; questo indica che il prodotto potrebbe essere effettivamente utilizzato per la realizzazione delle membrane filtranti, in quanto si riuscirebbe ad avere la sua infiltrazione tra le particelle di silice presenti.

Una volta trovate le giuste condizioni per ottenere il monomero protetto, si è deciso di ripetere l'intero processo, ma a partire da quantitativi maggiori dei reagenti di partenza, in modo tale da poter poi polimerizzare tale prodotto e testare successivamente la sua resistenza all'HF 5%. In particolare, si è eseguita la reazione di protezione a partire da 5 g di N-metil-D-glucammina; il prodotto ottenuto è stato poi sottoposto ad un processo di purificazione con pentano disciogliendovi il prodotto ottenuto e filtrandolo, in modo da eliminare eventuali impurezze presenti. Il pentano è stato quindi portato a secco.

Il prodotto protetto con gruppi trimetilsililici e poi stato fatto reagire con il metacriloilcloruro, seguendo la via di sintesi precedentemente descritta.

Il prodotto ottenuto è stato analizzato con  $^1\text{H-NMR}$  e con  $^{13}\text{C-NMR}$ ; entrambi gli spettri confermano l'ottenimento del metacrilato dell'N-metil-D-glucammina protetta, quale prodotto principale della reazione.

Poiché le analisi hanno evidenziato la presenza di impurezze, il passaggio successivo è stato quello di tentare la purificazione del monomero che verrà poi sottoposto a polimerizzazione radicalica; il metodo che si è deciso di applicare prevede una ricristallizzazione del prodotto, sfruttando metanolo: si è sciolto il metacrilato dell'N-metil-D-glucammina protetta nella minor quantità possibile di solvente, e la soluzione è stata filtrata e raffreddata per indurre la formazione dei cristalli. Tale metodo consente generalmente di ottenere metacrilati caratterizzati da una purezza sufficiente per essere sottoposti a polimerizzazione in condizioni radicaliche.

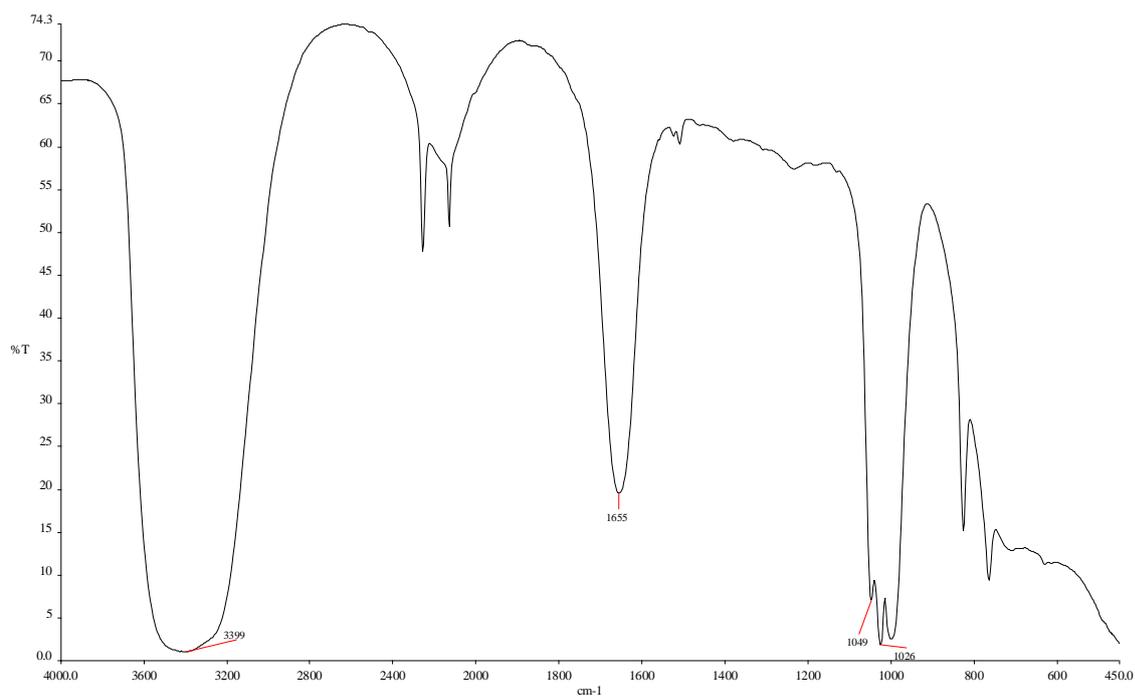


Figura 3.12 – Spettro IR del metacrilato dell'*N*-metil-*D*-glucammina dopo cristallizzazione con metanolo

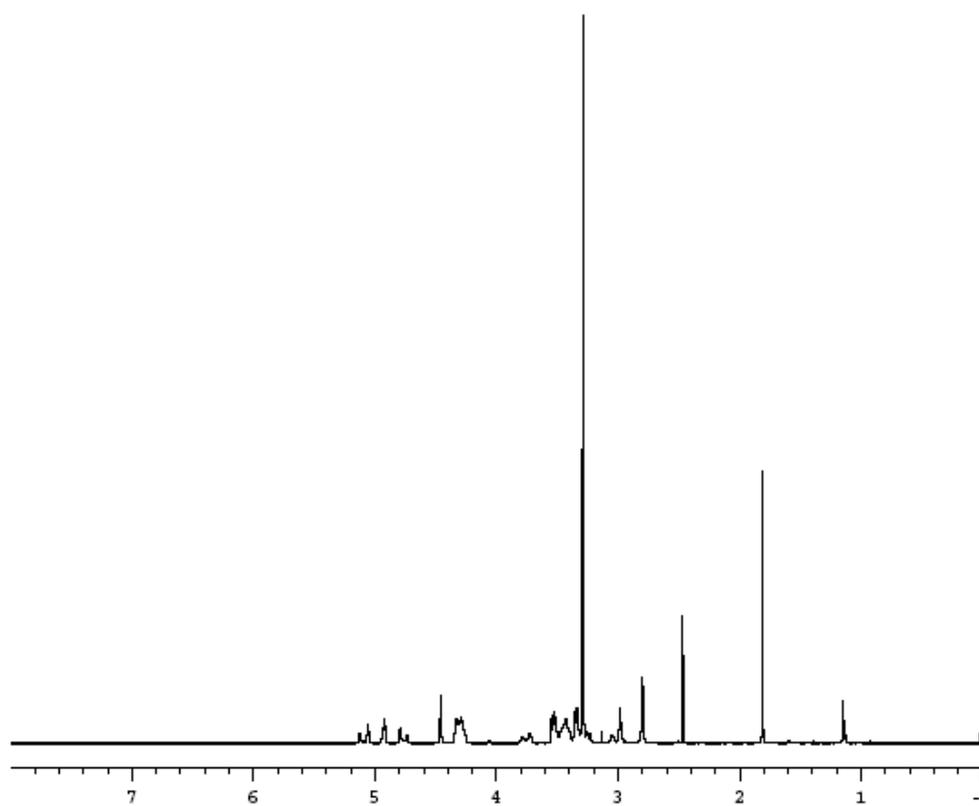


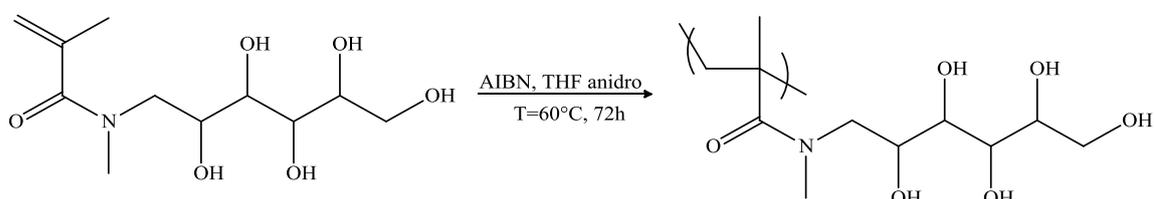
Figura 3.13 – Spettro <sup>1</sup>H-NMR del metacrilato dell'*N*-metil-*D*-glucammina dopo cristallizzazione con metanolo

Purtroppo, le analisi IR e  $^1\text{H-NMR}$  effettuate sul prodotto in seguito alla purificazione hanno evidenziato la perdita della protezione dei gruppi  $-\text{OH}$  dell'*N*-metil-D-glucammina.

Si è andati quindi ad eseguire nuovamente la sintesi del monomero protetto, cercando di prestare la massima attenzione ad evitare la deprotezione. Nonostante ciò, anche nelle due sintesi successive è stata persa la protezione trimetilsilileteera.

### 3.2.5 Polimerizzazione del metacrilato dell'*N*-metil-D-glucammina

Poiché risulta particolarmente complicato l'ottenimento del monomero protetto puro in quantitativi maggiori di quelli finora ottenuti, si è deciso di andare a riprovare la polimerizzazione del metacrilato dell'*N*-metil-D-glucammina con i gruppi ossidrilici liberi, sfruttando una polimerizzazione termica con azobisisobutirronitrile (AIBN). È stato sciolto il monomero in THF anidro e la soluzione ottenuta è stata posta in una fiala di polimerizzazione all'interno della quale è stato aggiunto l'iniziatore di polimerizzazione. Una volta tolta tutta l'aria dal sistema e dopo aver posto quest'ultimo sotto vuoto, viene fatta avvenire la polimerizzazione mantenendo una temperatura all'interno del sistema di  $60^\circ\text{C}$ .



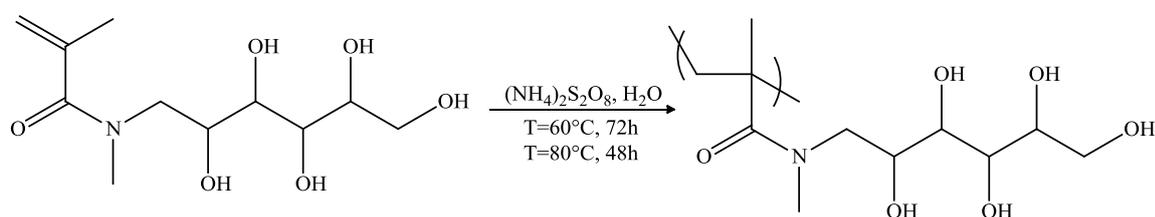
Terminata la reazione, è stato necessario scegliere il giusto “non solvente” per precipitare il prodotto ottenuto, ovvero quel liquido miscibile con il THF e in cui il polimero non risulta solubile. Sono stati testati diverse sostanze, tra cui: metanolo, acetone, pentano ed esano; infine è stato testato l'etere di petrolio che è risultato essere il non solvente più adatto.

Il prodotto della reazione è stato quindi fatto precipitare in etere di petrolio, prestando attenzione ad avere l'ottimale rapporto solvente/non solvente (THF/etere di petrolio) per ottenere una buona precipitazione. Dopo averlo seccato, il precipitato ottenuto è stato analizzato all' $^1\text{H-NMR}$ , ma l'analisi ha evidenziato l'esito negativo del processo di polimerizzazione.

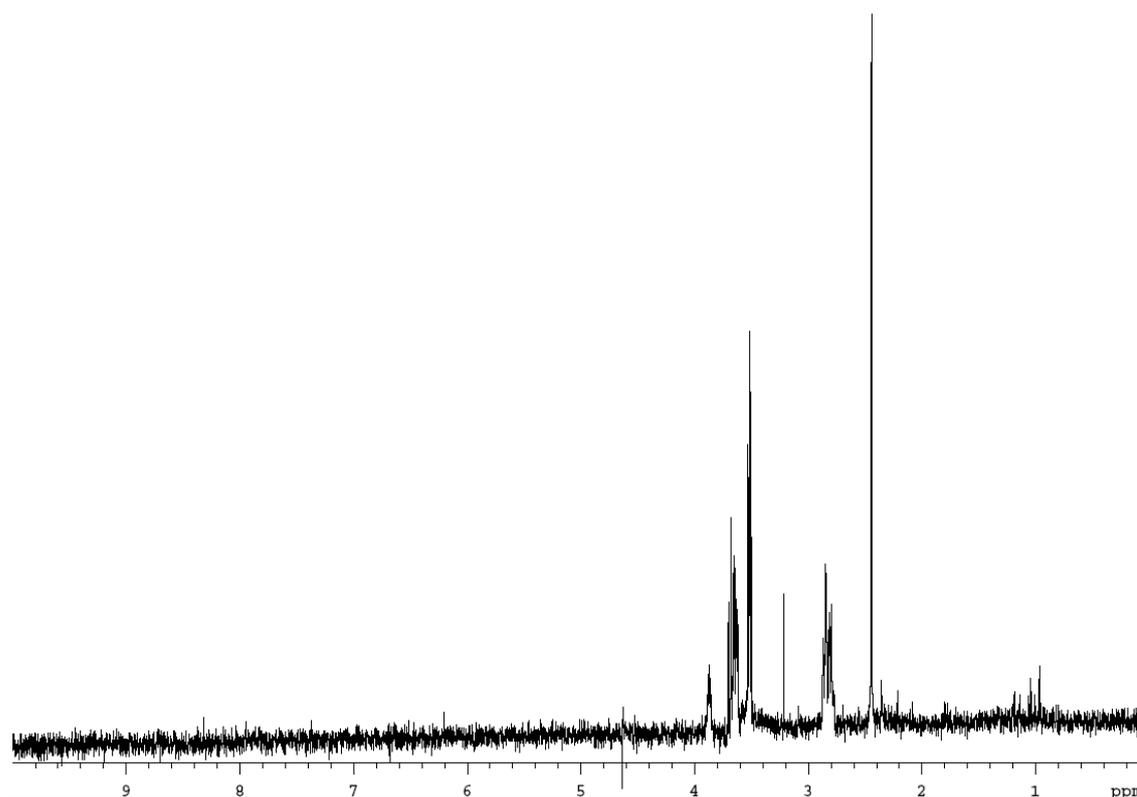
Si è deciso di tentare, quindi, una diversa via di polimerizzazione; in questo nuovo processo si utilizzano acqua come solvente e persolfato d'ammonio come iniziatore di polimerizzazione. La reazione è stata condotta ad una temperatura di 60°C per 72 h.

Al termine di tale periodo, però, la soluzione non sembrava cambiata e, in particolare, non si notava nessun aumento della sua viscosità (indice della possibile formazione di polimero).

Si è quindi deciso di prolungare ulteriormente la polimerizzazione, riscaldando la soluzione fino a 80°C e mantenendo questa temperatura per altre 48 ore.



Al termine degli ulteriori due giorni di reazione, il prodotto è stato fatto precipitare in acetone, sfruttato come non solvente. Il solido ottenuto è stato quindi portato a secco ed analizzato mediante  $^1\text{H-NMR}$ .



*Figura 3.14 – Spettro  $^1\text{H-NMR}$  della polimerizzazione del metacrilato dell' $N$ -metil- $D$ -glucammina*

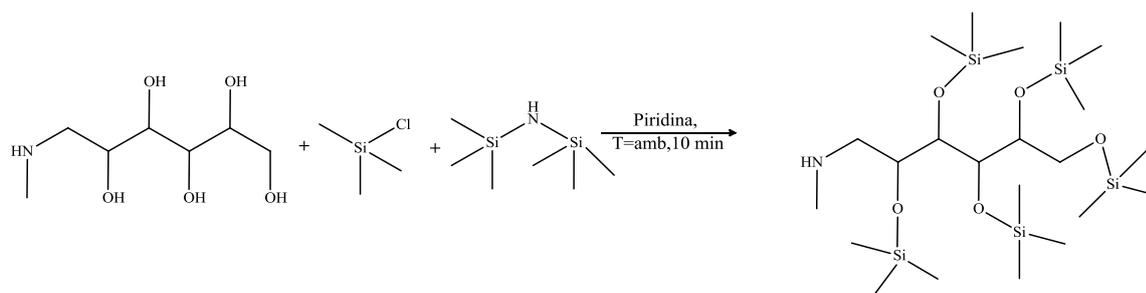
Lo spettro evidenzia la buona riuscita del processo: sono infatti assenti i picchi del doppio legame del gruppo metacrilico e, inoltre, sono presenti i picchi caratteristici della catena di atomi di carbonio dell' $N$ -metil- $D$ -glucammina, compresi tra 3 e 4 ppm.

Il processo utilizzato, però, non risulta particolarmente vantaggioso, soprattutto per problemi relativi alla resa che si è ottenuta; il quantitativo finale di polimero, infatti, è pari al 5-6% rispetto a quello teoricamente ottenibile.

### **3.2.6 Protezione dei gruppi $-OH$ dell' $N$ -metil- $D$ -glucammina**

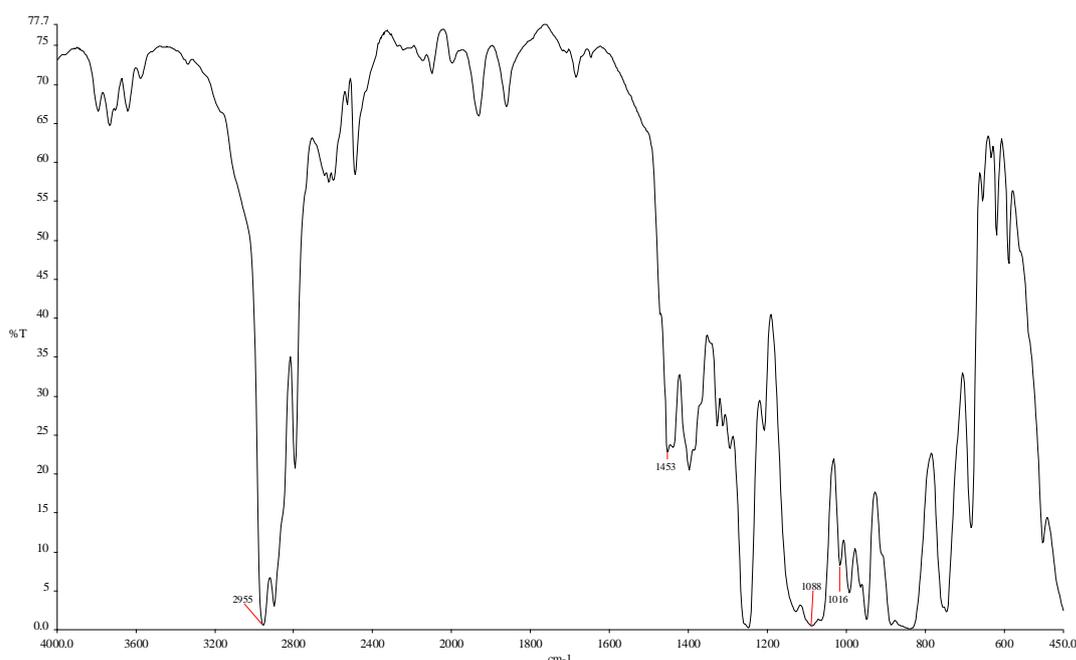
Come precedentemente detto, la scarsa attività nella reazione di polimerizzazione del metacrilato dell' $N$ -metil- $D$ -glucammina deriva probabilmente dalla presenza dei molti gruppi ossidrilici che possono dare reazioni di trasferimento e che non permettono di avere una reazione selettiva sul doppio legame. Si è quindi tornati a volgere l'attenzione ai gruppi  $-OH$  della catena glucamminica, testando nuove vie per la loro protezione.

In particolar modo, è stata applicata una nuova via di protezione trovata in letteratura <sup>[19]</sup>, che utilizza piridina come solvente ed esametildisilazano (EMDS) e TMSO come reagenti. La reazione, quasi istantanea, viene condotta a temperatura ambiente sotto forte agitazione.



Terminata la reazione, la miscela viene filtrata e portata a secco, sfruttando una pressione ridotta. L'analisi  $^1\text{H-NMR}$  evidenzia la buona riuscita del processo protettivo.

Il prodotto risulta però non puro e, per questo motivo, si è deciso di andare a purificarlo applicando una metodologia trovata in letteratura <sup>[20]</sup>. Il solido ottenuto viene sciolto in etere di petrolio e, quest'ultimo, viene successivamente "lavato" con diverse estrazioni, utilizzando acqua; in particolare vengono effettuati 5 lavaggi. L'etere lavato viene quindi portato a secco. Il prodotto ottenuto viene analizzato sia tramite IR che tramite analisi  $^1\text{H-NMR}$ .



**Figura 3.15** – Spettro IR dell'*N*-metil-*D*-glucammina protetta con gruppi trimetilsililici purificata

Lo spettro ottenuto con spettroscopia infrarossa non presenta il picco a circa  $3500\text{ cm}^{-1}$ , indice del fatto che i gruppi  $-\text{OH}$  presenti sono stati protetti; tale conclusione viene, inoltre, confermata anche dallo spettro  $^1\text{H-NMR}$ , dove sono presenti i picchi in prossimità di 0 ppm, caratteristici dei gruppi metilici legati al silicio.

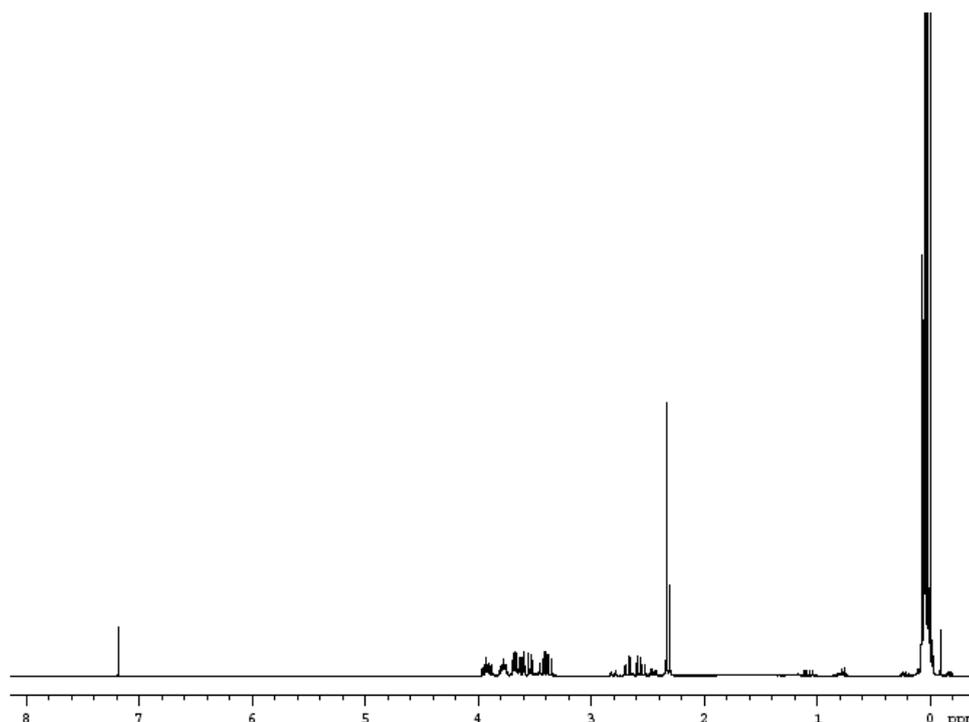
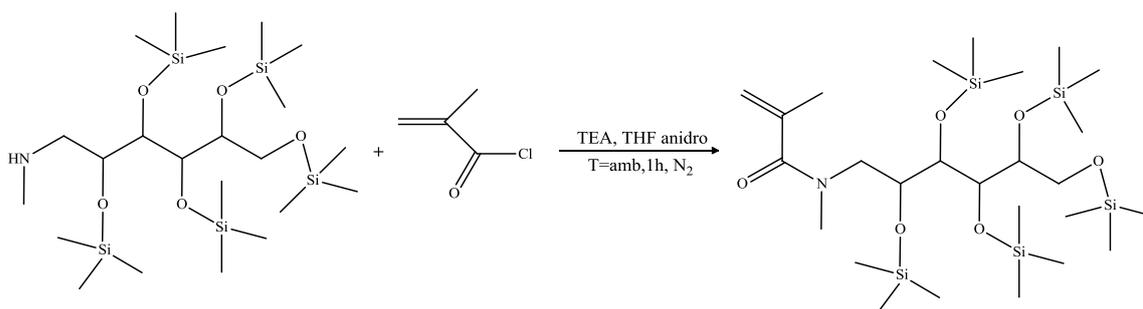


Figura 3.16 – Spettro  $^1\text{H-NMR}$  dell'*N*-metil-*D*-glucammina protetta con gruppi trimetilsililici purificata

### **3.2.7 Sintesi del metacrilato dell'*N*-metil-*D*-glucammina protetta con gruppi trimetilsililici**

Una volta riusciti ad ottenere l'*N*-metil-*D*-glucammina protetta, si procede a far reagire quest'ultima con il metacriloilclouro, in modo tale da ottenere il monomero protetto che sarà poi polimerizzato.

La reazione viene condotta in eccesso di metacriloilcloruro, sfruttando THF anidro come solvente; viene inoltre aggiunta TEA per favorire l'avanzamento della reazione.



Al termine del processo, la miscela viene filtrata per separare il precipitato bianco formatosi e viene portato a secco il solvente; anche in questo caso viene ripetuto il processo di purificazione per ricristallizzazione in metanolo. L'analisi  $^1\text{H-NMR}$  evidenzia che il prodotto ottenuto risulta particolarmente sporco e che, purtroppo, anche in questo caso si è persa la protezione dei gruppi -OH della catena glucamminica.

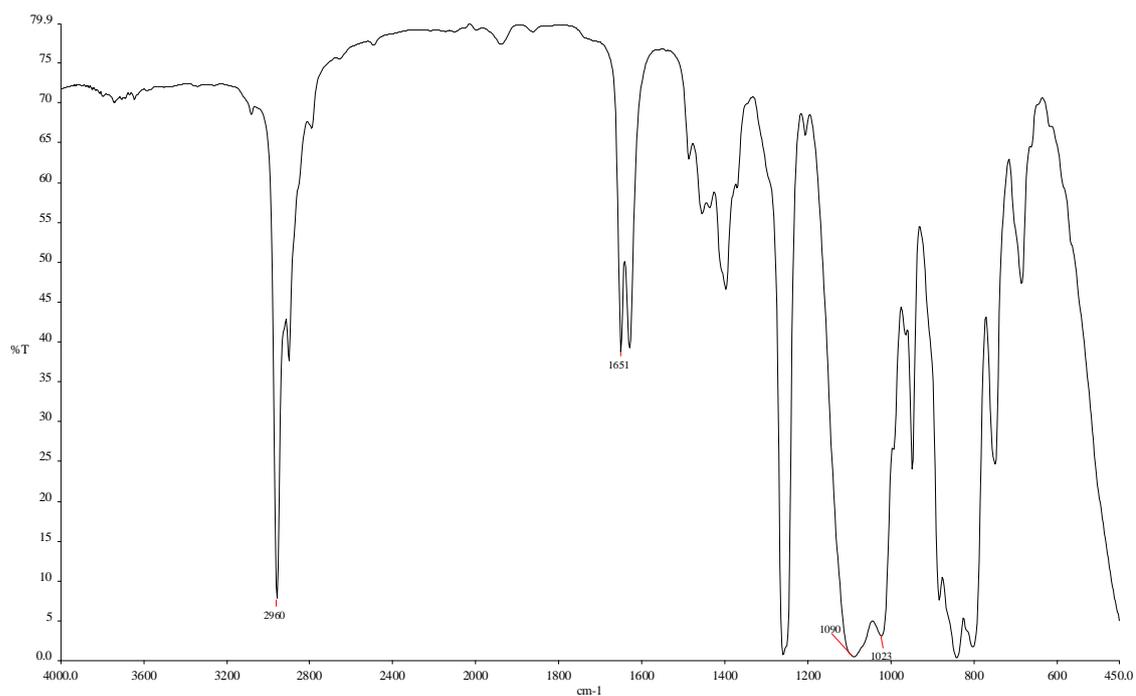
Il problema principale del processo risulta quindi essere il mantenimento della protezione sui gruppi -OH dell'N-metil-D-glucammina; come detto in precedenza, tale protezione risulta essere di fondamentale importanza per riuscire ad ottenere il polimero con resa elevata, o comunque significativa. Poiché tale protezione viene sempre persa al termine del processo di formazione del monomero, si è tentato di capire quale fosse il passaggio che determinava tale perdita.

Anche grazie a ricerche fatte in letteratura, si è ipotizzato che lo stadio critico fosse la purificazione finale del prodotto con metanolo; proprio gli alcoli, infatti, insieme ad alcuni acidi, vengono indicati in alcuni processi come strumenti idonei alla scissione di questa tipologia di protezione.

Si è allora pensato di procedere nuovamente alla formazione del monomero, seguendo i processi precedentemente descritti, ma evitando la fase finale di purificazione di quest'ultimo con metanolo. Qualora fosse necessaria, si andrà a realizzare una diversa metodologia di purificazione.

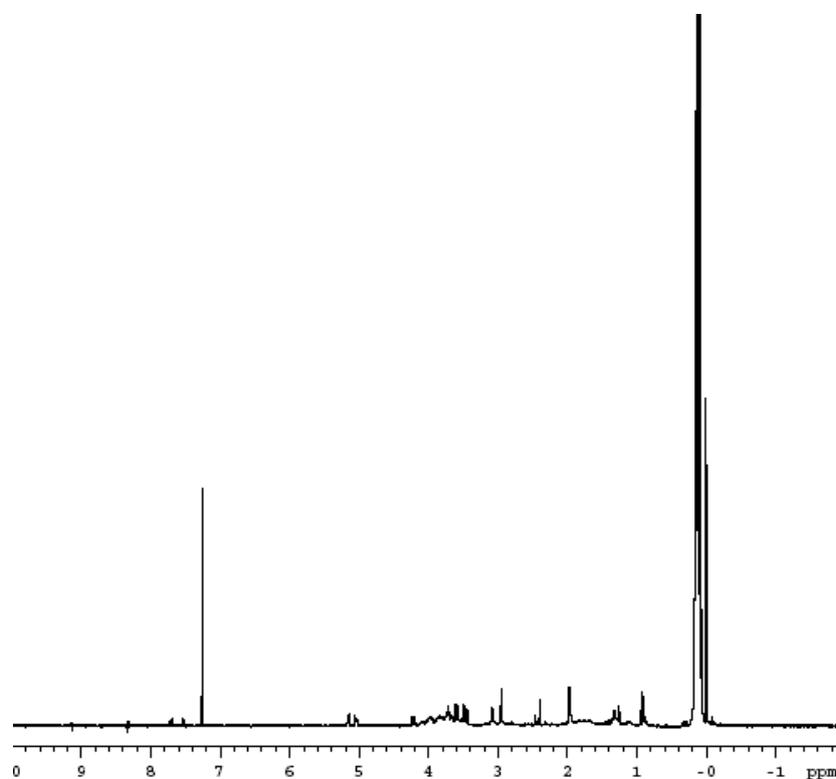
Seguendo le metodiche precedentemente descritte, si è andati quindi a realizzare prima la protezione con gruppi trimetilsililici e la reazione dell'N-metil-D-glucammina protetta con il metacriloilcloruro.

Il prodotto viene quindi analizzato, come detto, senza eseguirne la purificazione. Lo spettro infrarosso mostra un picco a  $1651\text{ cm}^{-1}$ , caratteristico dell'ammide, mentre è assente il picco caratteristico dei gruppi -OH, a circa  $3500\text{ cm}^{-1}$ .



*Figura 3.17 – Spettro IR del monomero protetto con gruppi trimetilsililici*

Lo spettro <sup>1</sup>H-NMR conferma queste conclusioni: sono presenti infatti sia i picchi caratteristici dell’N-metil-D-glucammina, sia quelli caratteristici del gruppo metacrilico, che quelli caratteristici della protezione.



*Figura 3.18 – Spettro <sup>1</sup>H-NMR del monomero protetto con gruppi trimetilsililati*

Le analisi confermano che si è riusciti ad ottenere il monomero protetto e che, quindi, era effettivamente la fase di purificazione di quest'ultimo con metanolo che causava la perdita della protezione dei gruppi -OH.

Da sottolineare, inoltre, che l'intero processo è caratterizzato da valori di resa piuttosto elevati: il quantitativo di monomero protetto che si ottiene è, infatti, pari all'80% di quello teoricamente atteso.

Prima di proseguire con la polimerizzazione del monomero protetto ottenuto, si è volta l'attenzione su un altro aspetto del lavoro: si è andati ad indagare se, da un punto di vista quantitativo, risultasse essere più vantaggiosa la strada appena tentata, e cioè la protezione dell'N-metil-D-glucammina e la successiva reazione con il metacrililcloruro, oppure se può risultare più vantaggioso andare prima a sintetizzare il metacrilato dell'N-metil-D-glucammina e, solo in un secondo momento, proteggere i gruppi -OH.

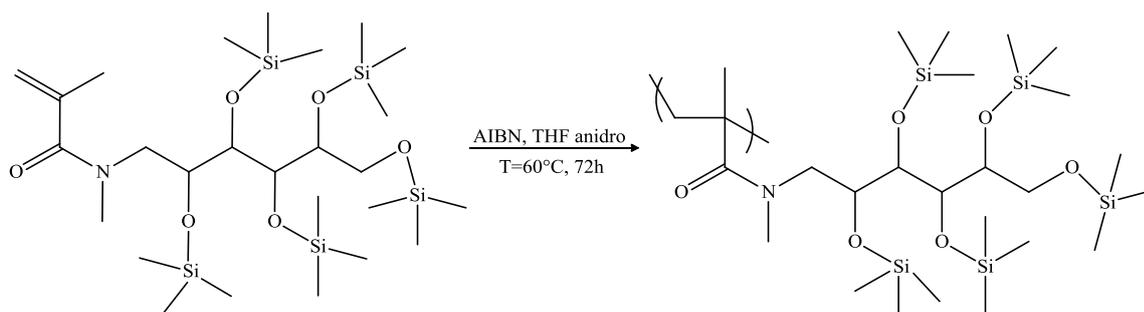
Si è quindi testata questa seconda via, seguendo le stesse reazioni e gli stessi rapporti molari applicati nella metodica precedente.

Le analisi, anche in questo caso, confermano la buona riuscita del processo, ma, a differenza del processo precedente, si ottengono quantitativi finali del monomero protetto superiori; in particolar modo, le rese sono circa del 95%.

### **3.2.8 Polimerizzazione del metacrilato dell'N-metil-D-glucammina protetta con gruppi trimetilsililici**

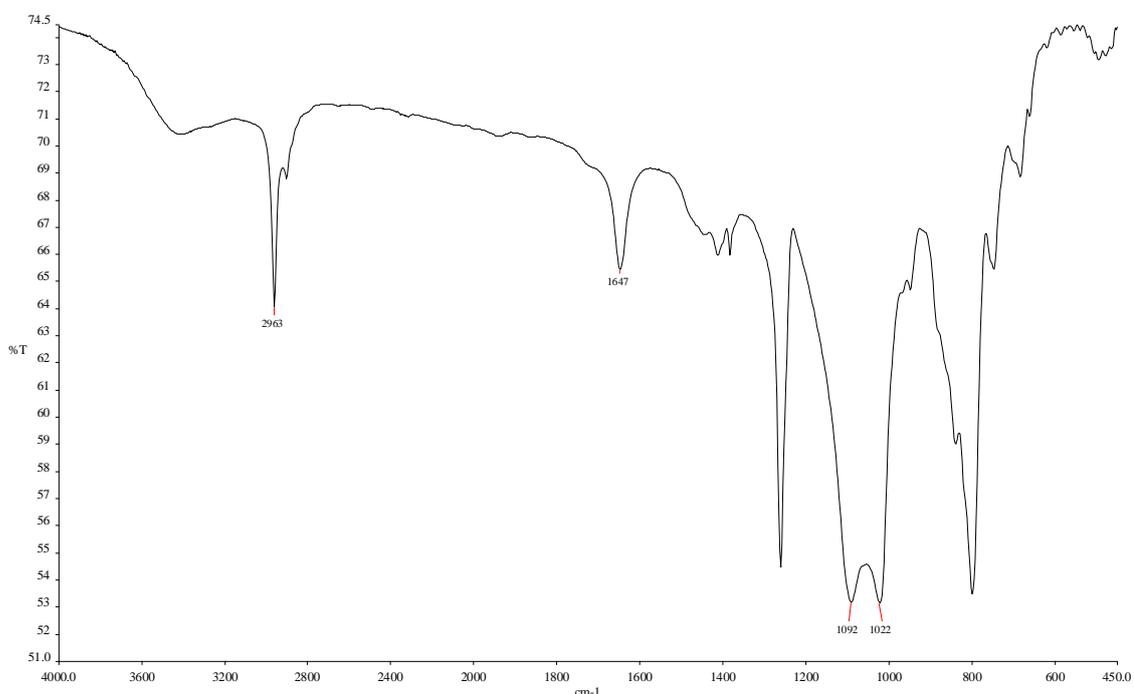
Ottenuto il metacrilato dell'N-metil-D-glucammina protetta con i gruppi trimetilsililici si è passati, quindi, alla preparazione del polimero.

Anche in questo caso si è scelto di utilizzare una polimerizzazione termica, che risulta la più adatta per questa tipologia di processi, in presenza di AIBN come iniziatore di polimerizzazione<sup>[21]</sup>. La reazione viene condotta a 60°C per 72 ore.



Al termine del processo, il prodotto viene fatto precipitare sfruttando l'acetone come non solvente; quest'ultimo, in realtà, non risulta essere il non solvente ottimale, in quanto permette di ottenere un precipitato molto fine e, quindi, difficilmente filtrabile. Gli altri non solventi provati, comunque, come per esempio pentano, metanolo etc. non hanno dimostrato risultati migliori.

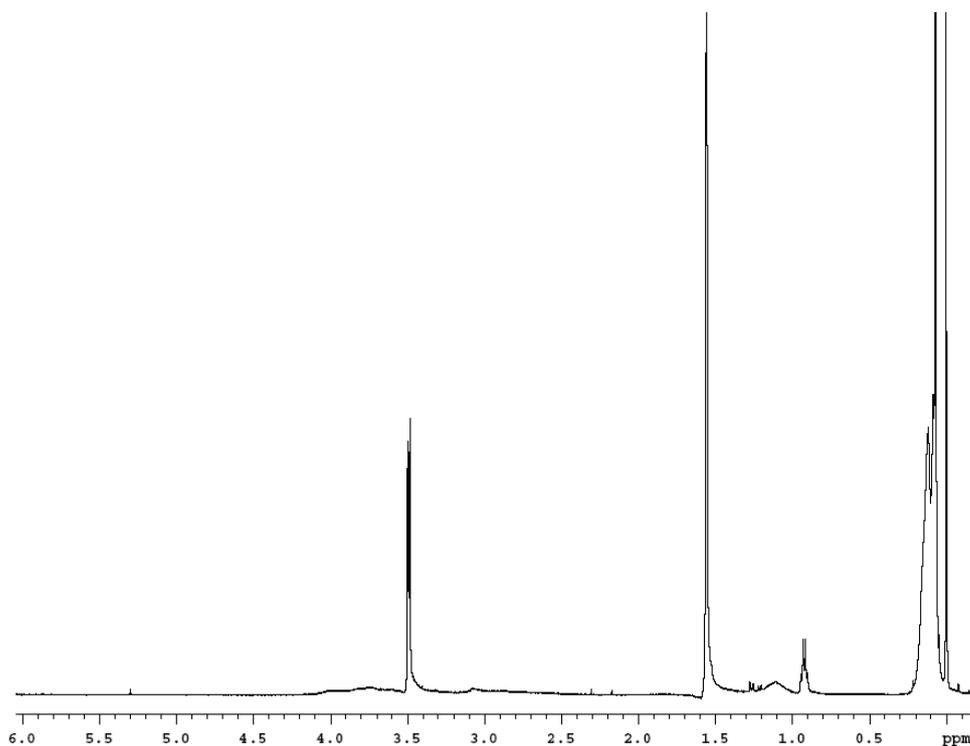
Il solido ottenuto viene portato a secco ed analizzato tramite IR ed  $^1\text{H-NMR}$ . Dalla prima analisi si evidenzia il fatto che è ancora presente la protezione dei gruppi  $-\text{OH}$  dell' $\text{N-metil-D-glucammina}$  (poiché è assente il picco a circa  $3500\text{ cm}^{-1}$ ) e che è presente un gruppo ammidico all'interno del sistema (picco a  $1647\text{ cm}^{-1}$ ).



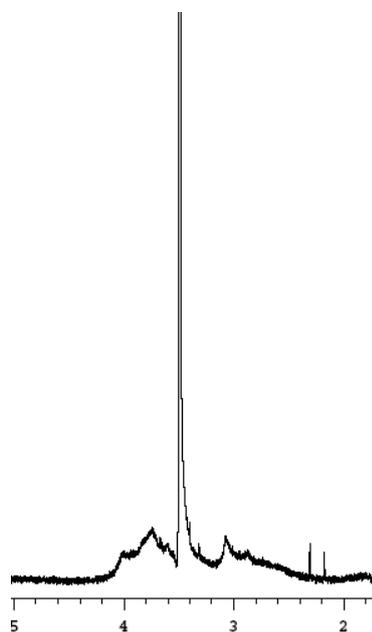
*Figura 3.19 – Spettro IR del polimero*

Allo spettro  $^1\text{H-NMR}$  si nota che è ancora effettivamente presente la protezione dei gruppi  $-\text{OH}$  dell' $\text{N-metil-D-glucammina}$ ; non è più presente il doppietto a circa 5 ppm caratteristico del doppio legame del gruppo metacrilico, che rappresenta il sito su cui è avvenuta la polimerizzazione; risultano spostati 2 picchi caratteristici: quello del gruppo metilico legato all'azoto del sistema glucamminico e quello del gruppo metilico del gruppo metacrilico, indice del fatto che è cambiato il loro intorno; sono

presenti dei picchi molto allargati e ampi nella zona compresa tra 3 e 4 ppm, caratteristici della catena di  $-\text{CH}$  e  $-\text{CH}_2$  dell' $\text{N}$ -metil-D-glucammina.



*Figura 3.20 – Spettro  $^1\text{H}$ -NMR del polimero*



*Figura 3.21 – Particolare dello spettro  $^1\text{H}$ -NMR del polimero*

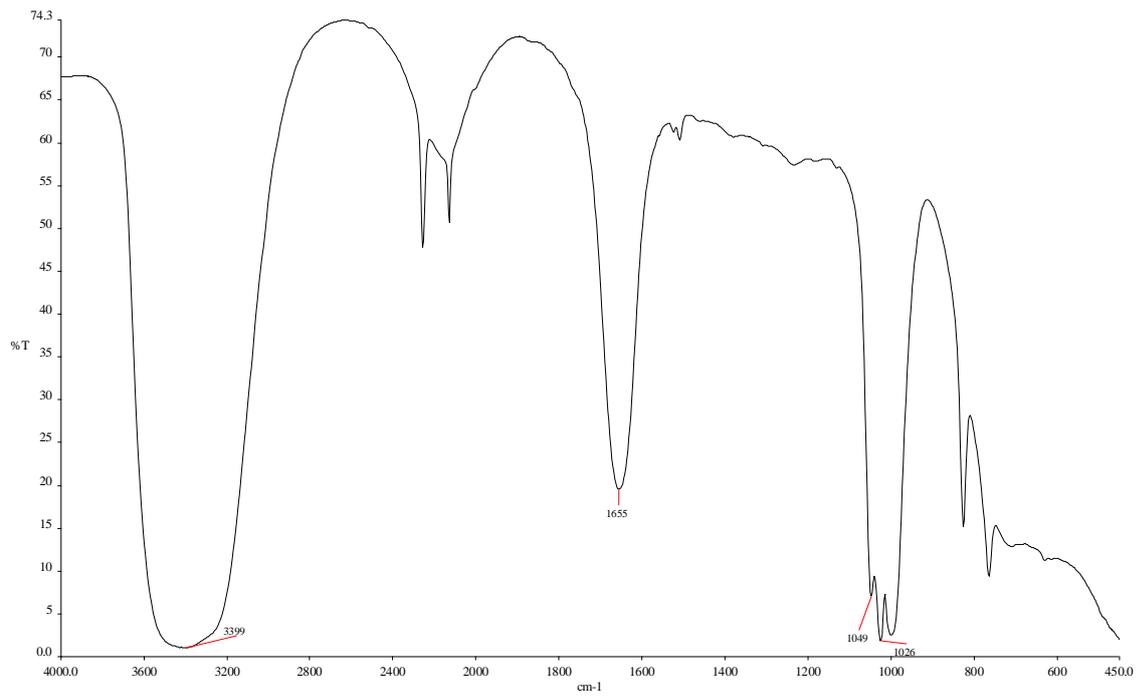
Dalle analisi si può quindi concludere che si è riusciti ad ottenere il polimero desiderato.

### 3.3 Prova di resistenza del polimero all'HF (5%)

A questo punto rimane da testare la resistenza del polimero ottenuto all'HF al 5% in soluzione acquosa. Per la realizzazione delle membrane filtranti, infatti, in seguito alla polimerizzazione del monomero precedentemente infiltrato tra le particelle di silice, si ha una fase di immersione dell'intero sistema ottenuto in una soluzione di HF al 5%, che permette di rimuovere le particelle di silice presenti all'interno della struttura. Il tempo di immersione è abbastanza breve e compreso tra i 5 e i 10 minuti.

La prova di resistenza all'acido fluoridrico viene eseguita ponendo una piccola quantità di campione polimerico in una soluzione al 5% di HF; il sistema così ottenuto viene lasciato in agitazione per circa 30 minuti, in modo da avere un margine di sicurezza rispetto al tempo in cui il polimero sarà lasciato effettivamente a contatto con l'acido diluito. Al termine di tale periodo, viene aggiunta acqua alla miscela, in modo tale da diluire ulteriormente l'acido. Successivamente si aggiunge diclorometano, che permette di estrarre il polimero dalla soluzione acquosa. Si separa quindi il solvente organico e si analizza tale soluzione all'IR.

Dallo spettro infrarosso si evince che il gruppo ammidico è ancora presente e che, quindi, non si degrada in presenza dell'acido. Si è persa inoltre la protezione dei gruppi ossidrilici, cosa evidenziata dalla presenza di un intenso picco a  $3399\text{ cm}^{-1}$ . Tale reazione permette di ottenere il polimero funzionalizzato con i residui della N-metil-D-glucammina liberi, capaci quindi di complessare con gli ioni presenti nella soluzione acquosa che attraversa la membrana.



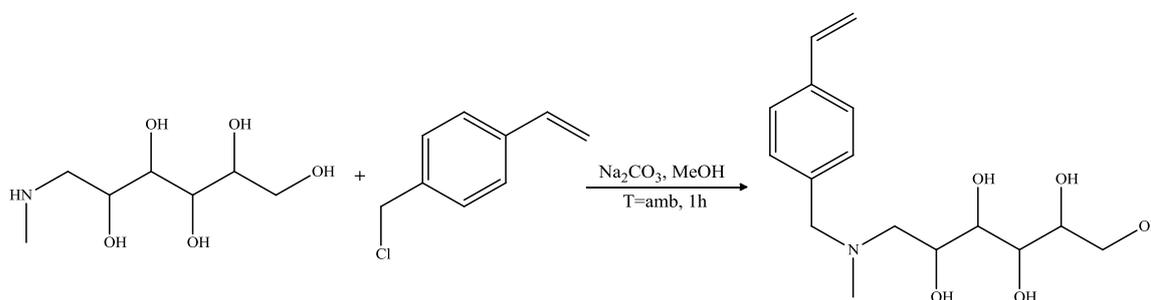
**Figura 3.22** – Spettro IR del polimero dopo trattamento con HF al 5%

# ***CONCLUSIONI***



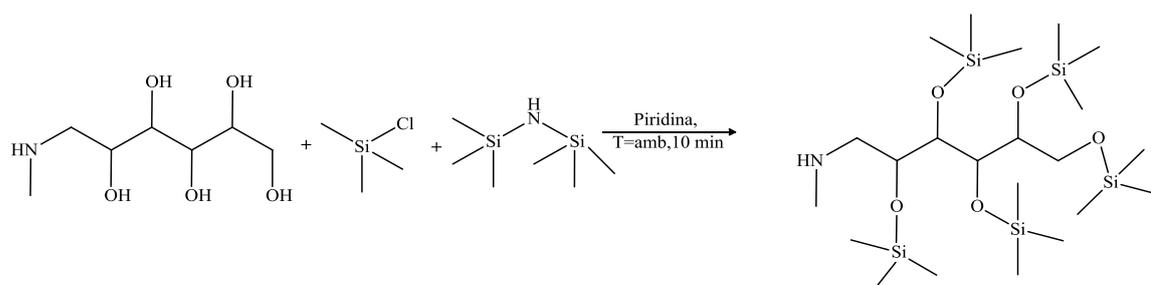
L'applicazione di polimeri funzionalizzati con N-metil-D-glucammina si pone come valida alternativa ai metodi "tradizionali" per la bonifica delle acque potabili contaminate da arsenico. Grazie alla struttura presentata da tale legante, infatti, si riesce ad avere la complessazione delle specie di arsenico presenti in soluzione, riuscendo ad ottenere concentrazioni finali di tale elemento al di sotto del limite legislativo imposto (pari a 10 µg/L). Nel lavoro eseguito, in particolare, si è posta l'attenzione alla sintesi di polimeri con struttura stirenica e con struttura metacrilica.

Nella fase iniziale del lavoro si è andati a sintetizzare il monomero con struttura stirenica funzionalizzato con N-metil-D-glucammina.



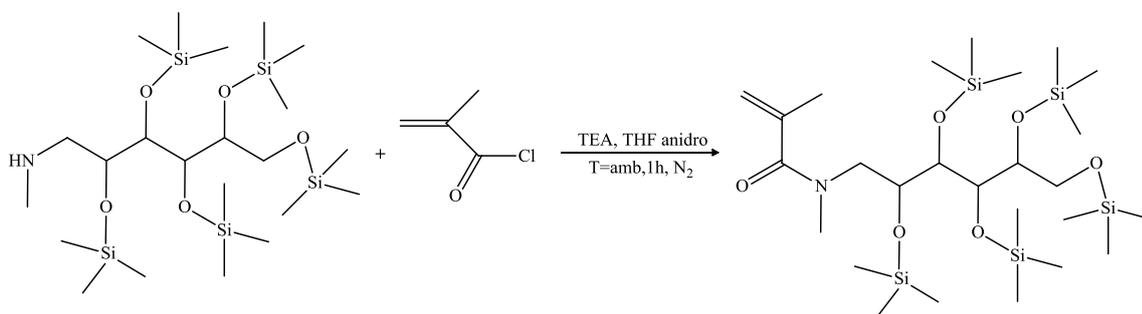
Purtroppo, tale monomero si ottiene in forma solida e questa caratteristica ne impedisce l'utilizzo nella fabbricazione delle membrane filtranti con il metodo delle infiltrazioni descritto; per tale motivo si è deciso di proseguire il lavoro con la sintesi dell'altro monomero d'interesse, ovvero quello con struttura metacrilica.

La prima importante conclusione a cui si è giunti è stata la necessità di avere la protezione dei gruppi -OH presenti nella struttura dell'N-metil-D-glucammina; questo risulta di fondamentale importanza per riuscire ad avere processi maggiormente selettivi nelle fasi successive e ottenere, quindi, valori finali di rese più elevati. La migliore via di protezione, tra le diverse che sono state testate, utilizza piridina come solvente ed esametildisilazano e trimetilsililcloruro come agenti protettori.



Tale protezione viene persa a contatto con alcoli o acidi.

Per la sintesi del monomero, viene condotta una reazione con metacriloilcloruro, in presenza di TEA, che favorisce l'avanzamento della reazione, e di THF anidro come solvente.



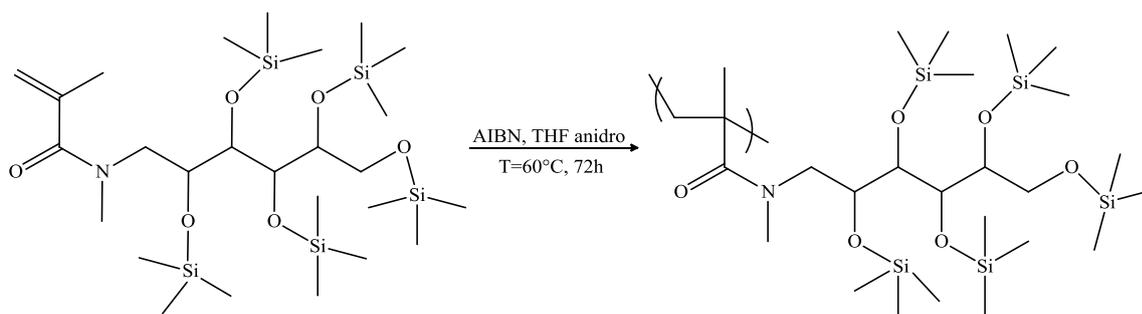
Al termine del processo il monomero si ottiene sotto forma di liquido. Grazie a questa caratteristica, si può concludere che tale prodotto potrebbe essere effettivamente utilizzato nella realizzazione delle membrane filtranti per la rimozione dell'arsenico; il liquido, infatti, dovrebbe riuscire ad infiltrarsi tra le particelle di silice presenti e formare, successivamente, la struttura porosa.

Successivamente, si è andati ad indagare quale via fosse più vantaggiosa, da un punto di vista quantitativo, per la realizzazione del monomero:

- i) protezione dell'N-metil-D-glucammina e successiva reazione di quest'ultima con il metacriloilcloruro;
- ii) sintesi del metacrilato dell'N-metil-D-glucammina e sua successiva protezione.

Le analisi hanno dimostrato che la seconda via risulta essere quella migliore, in quanto permette di ottenere valori di rese finali pari al 95%, contro l'80% ottenuto con la prima via di sintesi.

Per quanto riguarda, invece, la sintesi del polimero, viene sfruttata una polimerizzazione radicalica, che utilizza AIBN come iniziatore termico del processo, e THF anidro come solvente.



Infine è stata testata la resistenza che tale polimero presenta nei confronti di una soluzione al 5% di acido fluoridrico. La prova viene svolta lasciando a contatto il polimero con l'acido diluito per 30 minuti. Al termine del processo le analisi eseguite hanno evidenziato che il polimero risulta resistente all'attacco acido e che, tale passaggio, fa perdere soltanto la protezione dei gruppi -OH dell'N-metil-D-glucammina che potranno, quindi, essere coinvolti nella chelazione e nel successivo allontanamento dell'arsenico dall'acqua.

Al termine del lavoro, quindi, si è riusciti ad ottenere sia il monomero che il polimero con struttura metacrilica; si è osservato, inoltre, che grazie alle caratteristiche presentate, tali materiali possono essere utilizzati nella fabbricazione delle resine filtranti.

Nel proseguimento dello studio, si dovrà utilizzare il monomero per la fabbricazione delle membrane a struttura porosa e dovrà essere testata la sua efficacia nella rimozione dell'arsenico dalle acque potabili.



# ***PARTE SPERIMENTALE***



## Caratterizzazione dei prodotti

La caratterizzazione dei composti sintetizzati è stata effettuata mediante due differenti tecniche sperimentali:

✓ *Spettroscopia IR*

Gli spettri infrarossi sono stati registrati utilizzando uno spettrofotometro FT-IR Perkin Elmer “*Spectrum one*” interfacciato con un elaboratore dati, utilizzando per l’analisi dischetti di NaCl e pastiglie di KBr.

✓ *Spettroscopia NMR*

Gli spettri  $^1\text{H-NMR}$  e  $^{13}\text{C-NMR}$  sono stati registrati con spettrometro Varian “*Mercury 400*” operante a 400 MHz e con spettrofotometro Varian “*Mercury 600*” operante a 600 MHz, con TMS come riferimento interno.

## Solventi

### THF

Prima del suo utilizzo il THF è stato anidrificato attraverso un processo di purificazione con KOH, una distillazione su sodio e una successiva distillazione con sodio e benzofenone in atmosfera di azoto.

Gli altri solventi sono stati utilizzati nella forma commerciale.

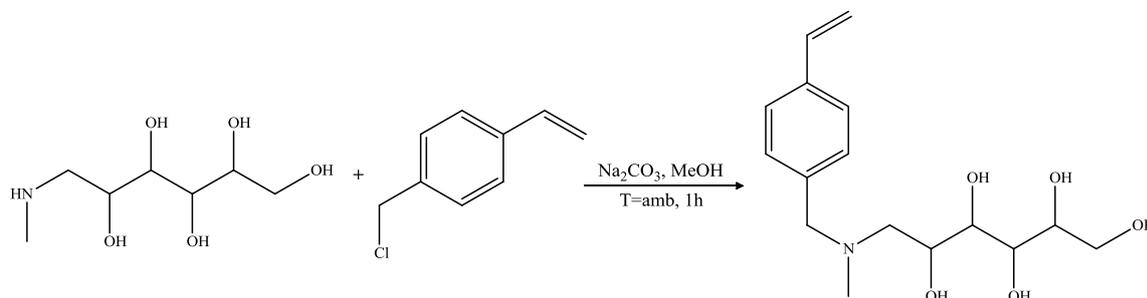
### Metacriloilcloruro

E’ stato necessario purificare il metacriloilcloruro,. La purificazione è stata eseguita tramite distillazione in atmosfera di azoto a  $P= 500$  mmHg in presenza di 2,6-di-tert-butil-p-cresolo, come inibitore di polimerizzazione.

Tutti gli altri diversi reagenti sono stati utilizzati nella loro forma commerciale.

## 4.1 Polimeri con struttura stirenica

### 4.1.1 Sintesi del 4-vinilbenzil-N-metil-D-glucammina

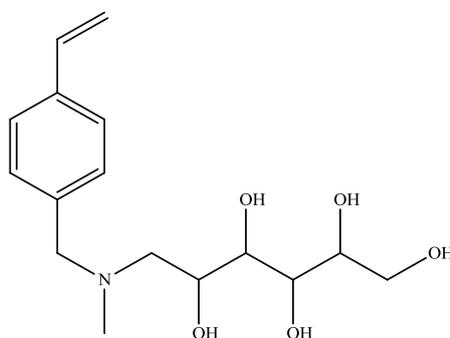


Sfruttando metanolo come solvente di reazione, vengono sciolti 9.7 g (50.0 mmol) di N-metil-D-glucammina e una quantità equimolare di 4-vinilbenzilcloruro (50.0 mmol, 7.63 g). Alla soluzione così ottenuta viene infine aggiunto Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

La reazione viene condotta per 1 ora, in agitazione e a temperatura ambiente.

Al termine di tale periodo, la miscela viene filtrata e portata a secco per evaporazione del metanolo presente. Il prodotto viene quindi purificato attraverso un processo di cristallizzazione in cloroformio.

Resa reazione = 87%



#### FT-IR ( $\nu$ in cm<sup>-1</sup> con pasticca di KBr)

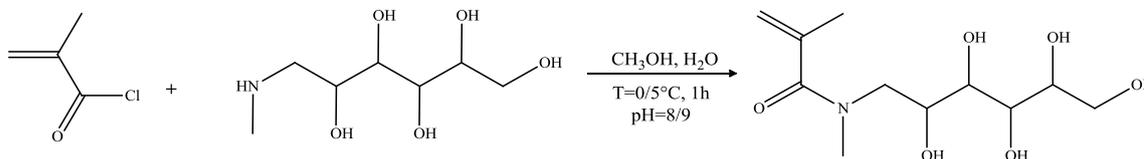
3318 cm<sup>-1</sup> (stretch. -OH), 1630 cm<sup>-1</sup> (stretch. C=O ammidico), 1096, 1054 (stretch. C-O), 896 cm<sup>-1</sup> (stretch. R-CH=CH<sub>2</sub>), 860 cm<sup>-1</sup> (bend. anello aromatico 1,4 disostituito).

#### <sup>1</sup>HNMR (400 MHz, in CDCl<sub>3</sub>) [ppm riferiti al TMS]

2.30 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>); 3.46 – 3.84 (m, 8H, CH + CH<sub>2</sub>); 5.25 (dd, 1H, CH=CH<sub>2</sub> cis); 5.75 (dd, 1H, CH=CH<sub>2</sub> trans); 6.71 (dd, 1H, CH=CH<sub>2</sub>); 7.31 (m, 4H, CH aromatici).

## 4.2 Polimeri con struttura metacrilica

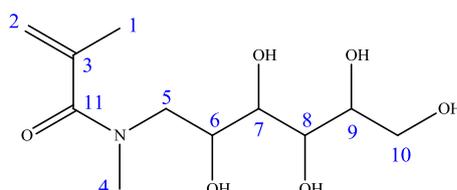
### 4.2.1 Sintesi del metacrilato dell'*N*-metil-*D*-glucammina



Vengono sciolti 5 g (25.6 mmol) di *N*-metil-*D*-glucammina in una soluzione composta da 120 mL di metanolo e 15 mL di acqua; tale soluzione viene quindi posta in un pallone mettendolo in bagno di ghiaccio, in modo tale da raggiungere e mantenere una temperatura compresa tra 0 e 5°C all'interno del sistema. A questo punto vengono aggiunti 6.7 mL di metacriloilcloruro 2.35M (in THF) goccia a goccia, controllando sempre la temperatura (poiché la reazione è esotermica) e il valore del pH, il quale deve essere compreso tra 8 e 9 (le correzioni vengono fatte con aggiunte di KOH 2M).

La reazione viene mantenuta in agitazione per 1 ora, dopo la quale la miscela viene filtrata e portata a secco. Il prodotto ottenuto viene ricristallizzato in etanolo, in modo tale da minimizzare la presenza di impurezze.

Resa reazione = 98%



#### <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, in DMSO a 80°C) [ppm]

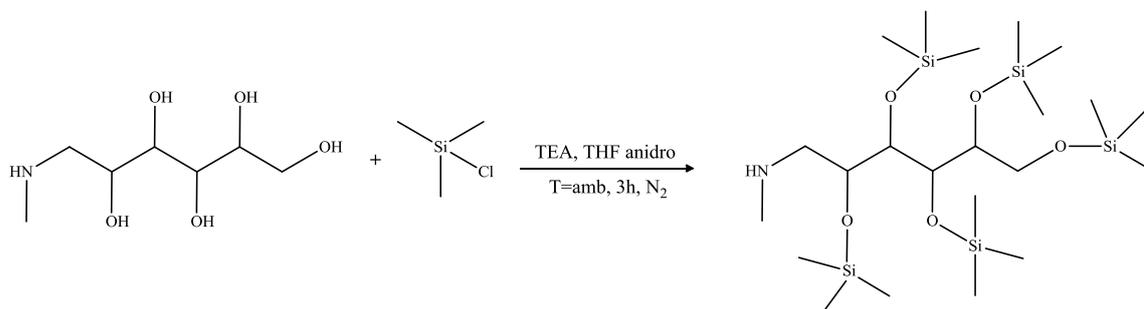
1.82 (s, 3H, CH<sub>2</sub>=C-CH<sub>3</sub>); 2.90 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>); 3.25 - 3.65 (m, 8H, CH + CH<sub>2</sub>); 5.08 (d, 2H, CH<sub>2</sub>=C).

#### <sup>13</sup>C-NMR (400 MHz, in DMSO a T=80°C) [ppm]

22.9 (C1); 32.7 (C4); 53.5 (C5); 63.7 (C10); 69.7 - 72.9 (C6, C7, C8, C9); 115.4 (C2); 141.3 (C3); 173.7 (C11).

Il solido ottenuto è stato inoltre analizzato tramite spettrometria di massa; l'analisi ha confermato che il peso molecolare del prodotto è pari a 263 g/mol.

## 4.2.2 Protezione degli ossidril dell’N-metil-D-glucammina con gruppi trimetilsililici

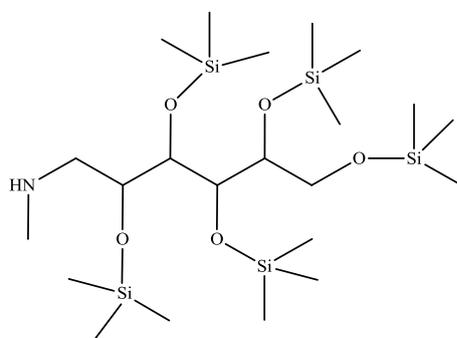


Viene sciolto 1 g (5.1 mmol) di N-metil-D-glucammina in THF anidro e la soluzione così ottenuta viene posta in un pallone a tre colli dotato di agitatore magnetico. A questo vengono aggiunti 4.8 mL (38.3 mmol) di trimetilsililcloruro (TMSC), in eccesso molare del 50%, rispetto all’N-metil-D-glucammina, e TEA, in quantità equimolare al TMSC (5.3 mL).

La reazione viene mantenuta in agitazione e in atmosfera di azoto per 3 ore.

Al termine di tale periodo la soluzione viene filtrata e portata a secco, sfruttando l’evaporazione del solvente a pressione ridotta.

Resa reazione = 90%



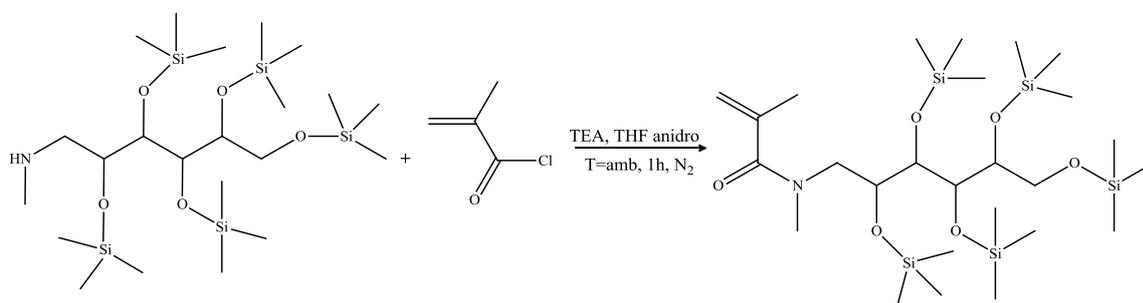
### FT-IR ( $\nu$ in $\text{cm}^{-1}$ su pasticca di KBr)

2955 (stretch. C-H); 1453 (bend. C-O); 1088, 1016 (stretch. C-O).

### $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, in $\text{CDCl}_3$ ) [ppm]

0.02 - 0.09 (5s, 45H, Si- $\text{CH}_3$ ); 2.81 (d, 3H, N- $\text{CH}_3$ ); 3.55 - 3.74 (m, 8H, CH +  $\text{CH}_2$ ).

### 4.2.3 Sintesi del metacrilato dell'*N*-metil-*D*-glucammina protetta con gruppi trimetilsililici

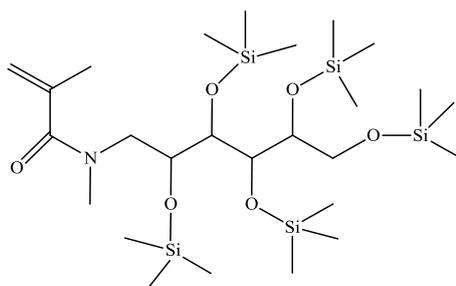


1 g di *N*-metil-*D*-glucammina protetta con gruppi trimetilsililici (1.8 mmol) viene sciolto in THF anidro e posto in un pallone a tre colli equipaggiato di agitatore. A tale soluzione sono quindi aggiunti 0.19 mL di metacriloilcloruro (in eccesso molare del 10% rispetto all'*N*-metil-*D*-glucammina protetta) e una quantità equimolare a quest'ultimo di TEA (0.3 mL).

Il sistema viene mantenuto in atmosfera di  $N_2$ , agitato e a temperatura ambiente per 1 ora.

Una volta terminata la reazione, la miscela ottenuta viene filtrata e il solvente viene eliminato.

Resa reazione = 87%



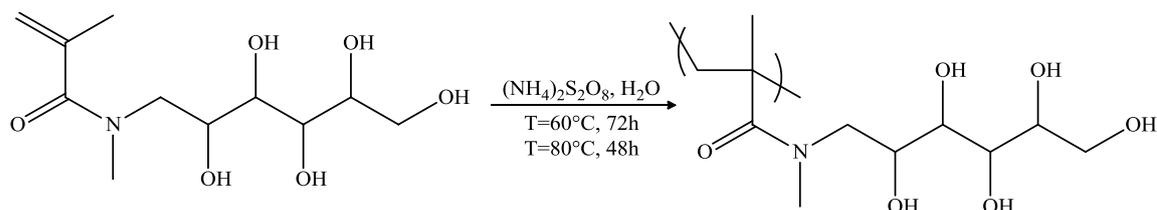
#### FT-IR ( $\nu$ in $cm^{-1}$ su pasticca di KBr)

2956 (stretch. C-H); 1650 (stretch. C=O ammidico); 1087 (stretch. C-O).

#### $^1H$ -NMR (400 MHz, in $CDCl_3$ ) [ppm]

0.02 - 0.2 (m, 45H, CH +  $CH_2$ ); 1.87 (s, 3H,  $CH_2=C-CH_3$ ); 2.93 (d, 3H, N- $CH_3$ ); 3.34 - 3.68 (m, 8H, CH +  $CH_2$ ); 5.01 (d, 2H,  $CH_2=C$ ).

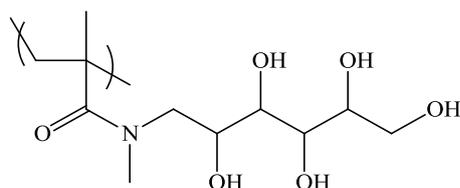
#### 4.2.4 Polimerizzazione del metacrilato dell'*N*-metil-*D*-glucammina



In circa 5 mL di acqua vengono sciolti 0.50 g di metacrilato di *N*-metil-*D*-glucammina (1.8 mmol) e, a tale soluzione, viene aggiunto il 2% in peso, rispetto al monomero, di  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  (0.01 g). Dopo aver eliminato l'aria dall'ambiente di reazione e aver posto il sistema sotto vuoto, la miscela viene scaldata a 60°C; tale condizione viene mantenuta per 72 ore. Al termine di tale periodo viene aumentata la temperatura del sistema fino a 80°C e la reazione viene condotta per ulteriori 48 ore.

Il sistema viene sfiato e raffreddato; il prodotto viene fatto precipitare in acetone.

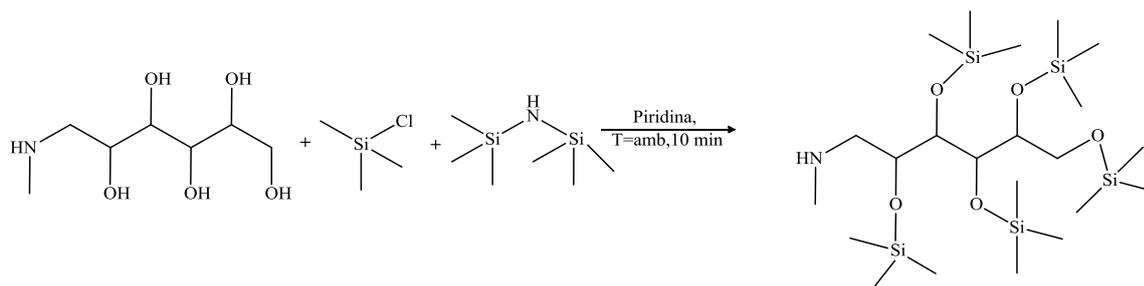
Resa reazione = 6%



#### $^1\text{H}$ NMR (600 MHz in $\text{D}_2\text{O}$ ) [ppm]

2.44 (s, 3H,  $\text{CH}_2\text{-C-CH}_3$ ); 2.84 (s, 3H, N- $\text{CH}_3$ ); 3.61 - 3.71 (m, 8H, CH +  $\text{CH}_2$ ).

#### 4.2.5 Protezione gruppi -OH dell’N-metil-D-glucammina con gruppi trimetilsililici

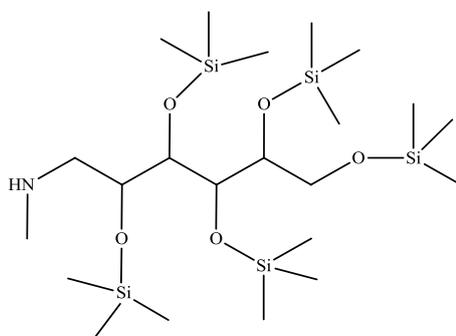


In un pallone a un collo dotato di agitatore magnetico vengono posti: 1 g di N-metil-D-glucammina (5.1 mmol), 20 mL di esametildisilazano (96.1 mmol) e 10 mL di trimetilsililcloruro (79.5 mmol).

Come solvente di reazione viene utilizzata piridina. La soluzione viene lasciata in forte agitazione per circa 10 minuti.

Terminato il tempo di reazione, la miscela viene filtrata e portata a secco a pressione ridotta. Per purificare il prodotto ottenuto, quest’ultimo viene sciolto in etere etilico e si sfruttano delle estrazioni (5) con acqua, che allontana i prodotti indesiderati. L’etere viene quindi portato a secco, in modo da ottenere il prodotto purificato.

Resa reazione = 92%



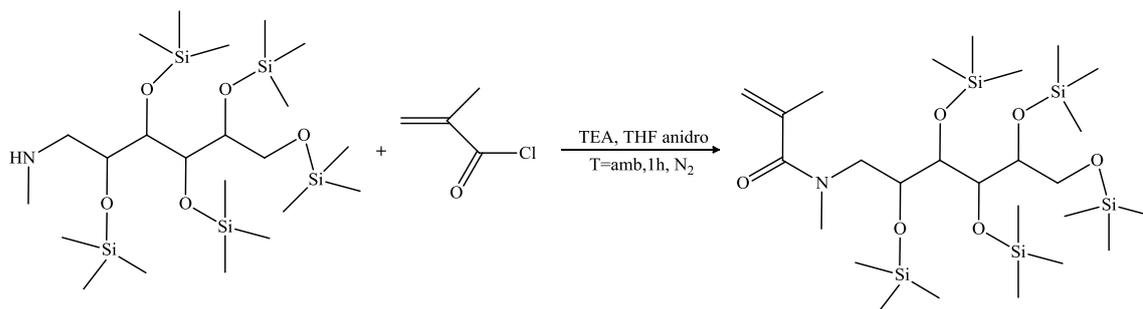
#### **FT-IR ( $\nu$ in $\text{cm}^{-1}$ su pasticca di KBr)**

2955 (stretch. C-H); 1453 (bend. C-H); 1088 (stretch. C-O).

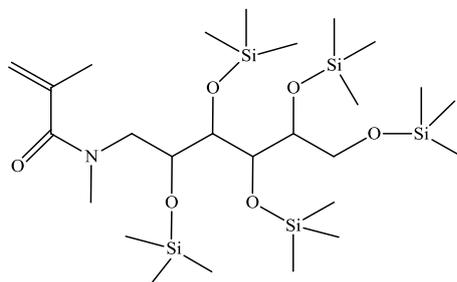
#### **$^1\text{H}$ NMR (300 MHz, in $\text{CDCl}_3$ ) [ppm]**

0.02 - 0.09 (5s, 45H, Si- $\text{CH}_3$ ); 2.80 (d, 3H, N- $\text{CH}_3$ ); 3.33 - 3.72 (m, 8H, CH +  $\text{CH}_2$ ).

### 4.2.6 Sintesi del metacrilato dell'*N*-metil-*D*-glucammina protetta



In un pallone a tre colli con flusso d'azoto, vengono posti 1.5 g (2.6 mmol) di *N*-metil-*D*-glucammina protetta con gruppi trimetilsililici che vengono sciolti in 40 mL di THF anidro. Al sistema vengono quindi aggiunti 0.28 mL di metacriloilcloruro (10% di moli in eccesso) e 0.40 mL di TEA (equimolare al metacriloilcloruro). La reazione viene condotta per 1 ora a temperatura ambiente lasciando il sistema in agitazione. Al termine della reazione il prodotto viene filtrato e portato a secco applicando una pressione ridotta. Resa reazione = 87%



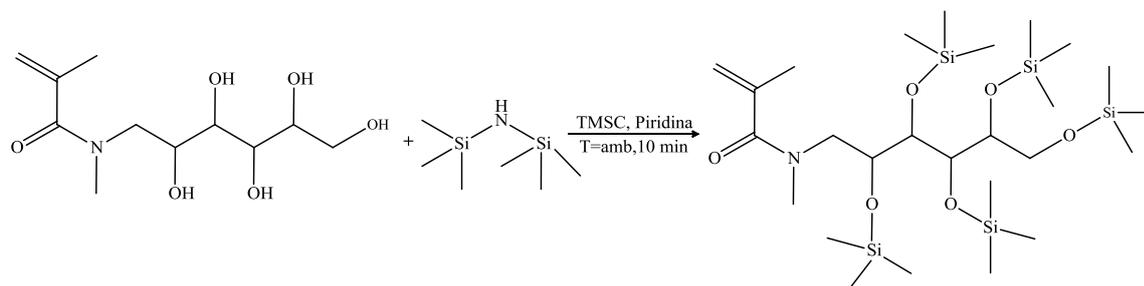
#### FT-IR ( $\nu$ in $\text{cm}^{-1}$ su pasticca di KBr)

2960 (stretch. C-H); 1651 (stretch. C=O ammidico); 1090, 1023 (stretch. C-O); 889 (bend.  $\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$ ).

#### $^1\text{H}$ NMR (400 MHz, in $\text{CDCl}_3$ ) [ppm]

0.03 - 0.2 (m, 45H, Si- $\text{CH}_3$ ); 1.78 (s, 3H,  $\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_3$ ); 2.78 (s, 3H, N- $\text{CH}_3$ ); 3.60 - 3.86 (m, 8H, CH +  $\text{CH}_2$ ); 5.16 (d, 2H,  $\text{CH}_2=\text{C}$ ).

#### 4.2.7 Protezione dei gruppi -OH del metacrilato dell'N-metil-D-glucammina

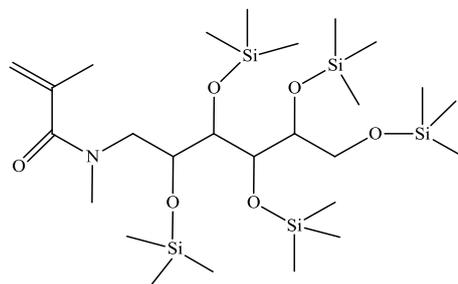


Vengono sciolti 2.0 g (7.2 mmol) di metacrilato dell'N-metil-D-glucammina in circa 30 mL di piridina. Vengono quindi aggiunti 40 mL (19.2 mmol) di esametildisilazano e 20 mL (15.8 mmol) di trimetilsililcloruro.

La miscela viene lasciata sotto forte agitazione a temperatura ambiente per 10 minuti.

Dopo aver portato a secco la piridina, il prodotto viene sciolto in etere di petrolio, il quale viene successivamente lavato sfruttando 5 estrazioni successive con acqua. Infine, viene portato a secco l'etere.

Resa reazione = 97%



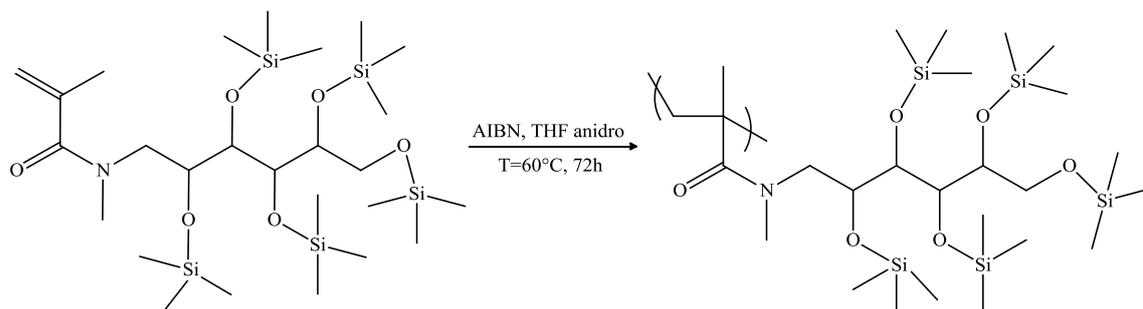
#### FT-IR ( $\nu$ in $\text{cm}^{-1}$ su pasticca di NaCl)

2957 (stretch. C-H); 1650 (stretch. C=O ammidico); 1089 (stretch. C-O); 885 (bend.  $\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$ ).

#### $^1\text{H}$ NMR (400 MHz, in $\text{CDCl}_3$ ) [ppm]

0.02 - 0.2 (m, 45H, Si- $\text{CH}_3$ ) 1.82 (s, 3H,  $\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_3$ ); 2.93 (s, 3H, N- $\text{CH}_3$ ); 3.59 - 3.86 (m, 8H, CH +  $\text{CH}_2$ ); 5.09 (d, 2H,  $\text{CH}_2=\text{C}$ ).

### 4.2.8 Polimerizzazione del metacrilato dell'*N*-metil-D-glucammina protetta

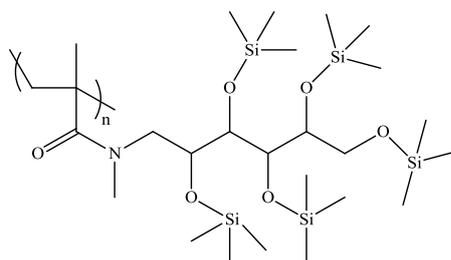


In circa 10 mL di THF anidro vengono sciolti 0.80 g (1.3 mmol) di metacrilato dell'*N*-metil-D-glucammina trimetilsililato; alla soluzione così ottenuta vengono aggiunti 0.016 g di AIBN (2% in peso rispetto al metacrilato dell'*N*-metil-D-glucammina protetto).

Il sistema di reazione viene quindi posto sotto vuoto, dopo aver tolta l'aria presente, e viene fatta avvenire la reazione a una temperatura di 60 °C per 72 ore.

La fiala viene quindi sfiatata, raffreddata e il contenuto fatto precipitare in metanolo.

Resa reazione = 57%



#### FT-IR ( $\nu$ in $\text{cm}^{-1}$ su pasticca di KBr)

2963 (stretch. C-H); 1647 (stretch. C=O ammidico); 1090, 1022 (stretch. C-O).

#### $^1\text{H}$ NMR (400 MHz, in $\text{CDCl}_3$ ) [ppm]

0.03 - 0.2 (5s, 45H, Si- $\text{CH}_3$ ); 1.56 (s, 3H,  $\text{CH}_2\text{-C-CH}_3$ ); 3.49 (s, 3H, N- $\text{CH}_3$ ); 3.10 – 4 (m, 8H, CH,  $\text{CH}_2$ ).



# ***BIBLIOGRAFIA***



- [1] O. Conio, R. Porro (2004) *L'arsenico nelle acque destinate al consumo umano: caratteristiche generali, diffusione, normativa, metodi di determinazione e rimozione, effetti sulla salute*, FrancoAngeli Fondazione AMGA onlus
- [2] D. G. Mazumder, U. B. Dasgupta (2011) *Chronic arsenic toxicity: studies in West Bengal, India* Kaohsiung Journal of Medical Sciences, **27**, 360-370
- [3] W. H. Holl (2010) *Mechanisms of arsenic removal from water*, Environmental Geochemistry and Health, **32**, 287-290
- [4] A. Nilchi, S. Rasouli Garmarodi, S. Janitabar Darzi (2010) *Removal of arsenic from aqueous solutions by an adsorption process with Titania-Silica binary oxide nanoparticle loaded polyacrylonitrile polymer*, Journal of applied polymer science, **119**, 3495-3503
- [5] K. B. Vu, D. Kaminski, L. Nunez (2003) *Review of arsenic removal technologies for contaminated groundwaters*, Chemical Engineering Division, U.S. Department of Energy
- [6] M. F. de Cortelezzi, F. Yrazu, P. Sabbattini *Arsenic contamination in groundwater in Latin America: the challenge of providing safe drinking water in the developing world*, Report CONICET
- [7] M. I. Litter, M. E. Morgada, J. Bundschuh (2010) *Possible treatments for arsenic removal in Latin America waters for human consumption*, Environmental Pollution, **158**, 1105-1118
- [8] L. Dambies, R. Salinaro, S. D. Alexandros (2004) *Immobilized N-methyl-D-glucamine as an arsenate-selective resin*, Environmental science & technology, **38**, 6139-6146
- [9] X. Li, R. Liu, S. Wu, J. Liu, S. Cai, D. Chen (2011) *Efficient removal of boron acid by N-methyl-D-glucamine functionalized silica-polyallylamine composites and its adsorption mechanism*, Journal of Colloidal and Interface Sciences, **361**, 232-237

[10] M. Bayrakci, S. Ertul, M. Yilmaz (2009) *Synthesis of di-substituted calyx[4]arene-based receptors for extraction of chromate and arsenate anions*, Tetrahedron, **65**, 7963-7968

[11] S. D. Alexandros (2007) *New polymer-supported ion-exchange agents: design, preparation and metal ion affinities of immobilized ligands*, Journal of hazardous materials, **139**, 467-470

[12] K. Yoshimura, Y. Miyazaki, F. Ota, S. Matsuoka, H. Sakashita (1998) *Complexation of boric acid with the N-methyl-D-glucamine group in solution and in crosslinked polymer*, Journal of the Chemical Society, **94**, 683-689

[13] S. Sayin, F. Ozcan, S. Memon, M. Yilmaz (2010) *Synthesis and oxoanions (dichromate/arsenate) sorption study of N-methyl-D-glucamine derivate of calyx[4]arene immobilized onto poly[(phenyl glycidyl ether)-co-formaldehyde]*, Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry, **67**, 385-391

[14] N. Casis, S. Ravaine, S. Reculosa, V. L. Colvin, M. R. Wiesner, D. A. Estenoz, M. M. Fidalgo de Cortelezzi (2010) *Polymeric membranes from colloidal templates with tunable morphology*, Macromolecular reaction engineering, **4**, 445-452

[15] C. Bertozzi, R. Mukkamala, O. Chen, H. Hu, D. Baude (2003) *Biomimetic Hydrogel Materials*, US, Patent number: 6552103 B1

[16] S. Bruckner, G. Allegra, M. Pegoraro, F. P. La Mantia (2001) *Scienza e tecnologia dei materiali polimerici*, EdiSES

[17] B. Kozulic, U. Heimgartner (1993) *Hydrophilic and amphiphatic monomers, their polymers and gels and hydrophobic electrophoresis*, US, Patent number 5185466

[18] T. W. Greene, P. G. M. Wuts (1999) *Protective groups in organic synthesis, third edition*, John Wiley and Sons, Inc

[19] C. C. Sweeley, R. Bentley, M. Makita, W. W. Wells (1963) *Gas-Liquid chromatography of trimethylsilyl derivatives of sugars and related substances*, Journal of the chemical society, **85**, 2497-2507

[20] T. H. O. Almen, J. Haavaldsen, V. Nordal (1972) *N-(2,4,6-triiodobenzoyl)-sugar amines* US, Patent Number: 3701771

[21] D. Braun, H. Cherdron, M. Rehahn, H. Ritter, B. Voit (2005) *Polymer synthesis: theory and practice, fundamentals, methods, experiments, Fourth Edition* Springer

# *Ringraziamenti*

Al termine di questo cammino universitario vorrei ringraziare e ricordare alcune persone che hanno reso tutto questo possibile.

Innanzitutto vorrei ringraziare il mio relatore, il prof. Caretti che mi ha guidato in questo tortuoso anno di tesi, senza mai farmi mancare il suo appoggio.

Un ringraziamento speciale va anche alla Johanna che non mi ha fatto mai mancare il suo sorriso, anche nei momenti più difficili.

Ringrazio la mia famiglia, Laura, Sergio e Filippo, perché mi hanno supportato e soprattutto sopportato in tutti questi anni scolastici, senza mai farmi mancare il loro sostegno e il loro incoraggiamento, anche nei momenti di massima follia. Semplicemente grazie.

Ringrazio Nicola perché c'è sempre stato, perché comunque vada è sempre fiero di me e per non avermi mai fatto mancare il suo appoggio. Sei stato il compagno ideale di tutta questa avventura e lo sarai per tutto quello che verrà.

Ringrazio la Lu, Billy, la Vale, Ste e Leo per tutto il supporto che mi hanno dimostrato. Grazie per la nostra amicizia.

Ringrazio la Cami, perché “tessò sei speciale!!”, e la Chiara, per questo anno passato insieme. Siete le migliori coinquiline che si possano desiderare.

Infine, ma non meno importante, un mega ringraziamento a chi ha condiviso con me questa avventura universitaria rendendola un po' più speciale; grazie all' Elly, a Lollo, a Giova, a Tommy, a Beps, a Strock, all'Ely e a Nick, insostituibile compagno di laboratorio. Grazie grazie grazie!

---