

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari"

Corso di Laurea Magistrale in

**Chimica Industriale**

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

Sintesi di membrane polimeriche nanoporose,  
funzionalizzate con N-metil-D-glucammina, per  
la rimozione dell'arsenico dalle acque

Tesi di laurea sperimentale

**CANDIDATO**

LORENZO BINDA

**RELATORE**

Chiar.mo Prof. DANIELE CARETTI

**CORRELATORI**

Prof. DIANA ALEJANDRA ESTENOZ

Dott. NATALIA CASIS

Sessione III

---

**Anno Accademico 2013 - 2014**

---





# INDICE:

<b>1. INTRODUZIONE.....</b>	<b>3</b>
<b>1.1. Arsenico.....</b>	<b>3</b>
1.1.1. Presenza e Inquinamento ambientale dell'arsenico.....	4
1.1.2. Effetti sulla salute umana e legislazione .....	8
1.1.3. Speciazione arsenico .....	10
1.1.4. Determinazione dell'arsenico nelle acque.....	11
1.1.5. Metodi tradizionali di rimozione dell'arsenico .....	16
<b>1.2. Polimeri funzionalizzati con N-metil-D-Glucammina.....</b>	<b>21</b>
1.2.1. Fattori che influenzano la rimozione.....	22
1.2.2. Meccanismo di reazione.....	23
1.2.3. Effetti della presenza di interferenti .....	24
<b>1.3. Membrane polimeriche nanoporose .....</b>	<b>25</b>
1.3.1. Applicazioni delle membrane polimeriche porose.....	25
1.3.2. Cristalli colloidali.....	26
1.3.3. Membrane polimeriche nanoporose .....	27
<b>2. SCOPO.....</b>	<b>29</b>
<b>3. PARTE SPERIMENTALE .....</b>	<b>31</b>
<b>3.1. Sintesi .....</b>	<b>31</b>
3.1.1. Caratterizzazione prodotti .....	31
3.1.2. Solventi e reagenti.....	31
3.1.3. Monomeri.....	32
3.1.4. Molecola Modello .....	38
3.1.5. Polimeri.....	39
<b>3.2. Prove di cattura.....</b>	<b>40</b>
3.2.1. Polimeri.....	40
3.2.2. Determinazione della concentrazione di arsenico .....	40
<b>3.3. Fabbricazione membrane.....</b>	<b>41</b>
3.3.1. Sintesi delle particelle di silice.....	41
3.3.2. Purificazione delle particelle di silice .....	42
3.3.3. Trasferimento delle particelle di silice in etanolo .....	43
3.3.4. Filtrazione della sospensione delle particelle di silice in etanolo.....	43
3.3.5. Preparazione dei cristalli colloidali .....	43
3.3.6. Preparazione della soluzione di polimerizzazione .....	44
3.3.7. Infiltrazione .....	44

3.3.8.	Polimerizzazione .....	45
3.3.9.	Attacco con acido fluoridrico .....	45
3.3.10.	Caratterizzazione .....	46
<b>4.</b>	<b>DISCUSSIONE RISULTATI.....</b>	<b>47</b>
<b>4.1.</b>	<b>Sintesi di sistemi per la cattura del As.....</b>	<b>47</b>
4.1.1.	Derivato metacrilico .....	47
4.1.2.	Derivato stirenico .....	52
4.1.3.	Modello stirenico.....	55
4.1.4.	Scale up della sintesi della 4-vinilbenzil-N-metil-D-glucammina e studio della sua polimerizzazione .....	56
<b>4.2.</b>	<b>Fabbricazione di membrane nanostrutturate.....</b>	<b>59</b>
4.2.1.	Dimensioni delle particelle di silice .....	59
4.2.2.	Deposizione delle nanoparticelle su supporto di vetro .....	60
4.2.3.	Polimerizzazione della 4-vinilbenzil-N-metil-D-glucammina protetta in membrana.....	61
4.2.4.	Deprotezione in HF 5% .....	62
<b>4.3.</b>	<b>Prove di cattura dell'arsenico.....</b>	<b>64</b>
4.3.1.	Prove di cattura con resine polverizzate .....	64
4.3.2.	Prove di cattura con membrane polimeriche nanoporose .....	65
4.3.3.	Prove di cattura con molecola modello .....	66
<b>5.</b>	<b>CONCLUSIONI .....</b>	<b>67</b>
<b>6.</b>	<b>BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>69</b>

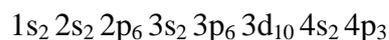
# 1. INTRODUZIONE

## 1.1. Arsenico

L'arsenico è un semi-metallo, il cui nome deriva dalla parola greca *arsenikon*, che significa potente. È l'elemento della tavola periodica con numero 33, il suo simbolo è As.

Composti di arsenico furono estratti, già dagli antichi Greci, Egizi e Cinesi, ma l'elemento fu isolato per la prima volta nel 1250 da Albertus Magnus, un alchemico tedesco. La maggior parte dell'arsenico si può trovare in diversi tipi di minerali e si presenta in tre forme allotropiche diverse: gialla, nera e grigia [1].

L'arsenico si trova nella tavola periodica nel 5 gruppo, insieme ad azoto, fosforo, antimonio e bismuto. La sua massa atomica è 74,92160 g/mol, il suo numero atomico è 33, l'unico isotopo stabile ha 42 neutroni e 33 protoni. La sua configurazione elettronica è:



**Tabella 1** Proprietà fisicochimiche dei principali composti di As (IARC, 1980; Lide, 1992-1993)

Composto	Punto di fusione (°C)	Punto di ebollizione (°C)	Densità (g/cm <sup>3</sup> )	Solubilità in acqua (g/L)
As	613	-	5,727 a 14°C	Insolubile
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	312.3	465	3,738	37 a 20 °C
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	315	-	4,32	1500 a 16 °C
As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	300	707	3,43	5x 10 <sup>-4</sup> a 18 °C
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> AsO(OH)	200	-	-	829 a 22 °C
PbHAsO <sub>4</sub>	720	-	5,79	Leggermente solubile
KH <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub>	288	-	2.867	190 a 6 °C
KAsO <sub>2</sub> HAsO <sub>2</sub>	-	-	-	Solubile

### 1.1.1. Presenza e Inquinamento ambientale dell'arsenico

L'arsenico risulta essere il ventesimo elemento più presente nella crosta terrestre, il quattordicesimo nelle acque marine e il dodicesimo nel corpo umano. La quantità di arsenico che si trova sulla terra è di circa 1,5 - 3 mg/Kg [2].

Nella crosta terrestre l'arsenico si trova nella maggior parte delle rocce in concentrazioni da 0,5 a 2,5 mg/Kg, nelle rocce ignee e sedimentarie si può trovare in concentrazioni molto più alte. L'arsenico tuttavia è maggiormente concentrato nei sedimenti marini, nei quali si può trovare in concentrazioni anche sopra a 3000 mg/kg. Si può incontrare anche come co-precipitato con idrossido di ferro o in rocce sedimentarie solforiche. L'arsenico in natura può essere presente in più di 200 minerali differenti, di cui approssimativamente il 60% sono arseniati, il 20% solfiti e solfati e il rimanente 20% arseniti, ossidi, silicati e arsenico elementare (As).

Il livello di arsenico *nei terreni* dei diversi paesi è compreso tra 0,1 e 40 mg/Kg. I principali fattori che influenzano la concentrazione di As nei suoli sono i sedimenti ricchi di materiale organico e l'attività umana.

*Nell'acqua* si trovano basse concentrazioni di As; nelle acque dei mari si hanno concentrazioni che possono variare da 0.001 a 0,008 mg/L, di cui la maggior parte si trova come arseniato, che è lo ione termodinamicamente più stabile. Nelle acque dolci, non inquinate, si ha una concentrazione da 1-10 µg/L a una da 100-5000 µg/L in aree minerarie di solfuri. Solo una piccola parte dell'arsenico rimane in soluzione nel mare, dato che la maggior parte viene assorbita da particelle in sospensione.

*Nell'aria*, As si trova presente solo come materiale assorbito dal particolato, solitamente come una miscela di As (III) e As (V).

*Negli esseri viventi*, una volta ingerito, da qualsiasi organismo, viene accumulato nei tessuti e l'espulsione richiede molto tempo. In una pianta la quantità di arsenico dipende quasi esclusivamente da quanto sia esposta ad esso, la sua concentrazione varia da meno di 0,01 a circa 5 mg/kg. Negli animali marini si hanno livelli di As da 0.005 fino a 0.3 mg/Kg in molluschi o crostacei, invece la media di arsenico in pesci d'acquadolce è 0,54 mg/kg [3]. Nei mammiferi si è constatato che l'arsenico si accumula in alcune zone del tessuto ectodermico, soprattutto nei capelli e nelle unghie e in altri tessuti ricchi di

cheratina. Negli animali domestici e nell'uomo si hanno generalmente dei valori minori di 0,3-147 mg/kg. Il contenuto totale nel corpo umano varia tra 3 e 4 mg e tende ad aumentare con l'età. L'assorbimento di arsenico del corpo umano è alto per specie anioniche e solubili, invece risulta bassa per le specie insolubili.

*Le fonti antropiche* causano tre volte di più delle fonti naturali l'inquinamento dell'arsenico nell'ambiente. L'uomo, utilizzando le risorse naturali, provoca un rilascio di arsenico nell'aria, nell'acqua e nel terreno; queste stesse emissioni possono poi intaccare piante animali e l'uomo stesso [2].

Nel corso degli anni, composti dell'arsenico sono stati ampiamente utilizzati in una varietà di pigmenti, medicinali, leghe, pesticidi, erbicidi, vetro, fluidi per l'imbalsamazione, e agenti di guerra chimica. Inoltre, alcuni dei composti, come Arsenolite (triossido di arsenico,  $As_2O_3$ ), sono usati come veleni tradizionali per omicidi e suicidi.

Nel XX secolo, sono state sviluppate nuove applicazioni per l'arsenico, tra cui gli integratori alimentari per bestiame, farmaci per il trattamento della leucemia, semiconduttori e conservanti del legno. Enormi quantità di arsenico sono state, inoltre, rilasciate nell'ambiente da estrazione e utilizzo del carbone e dalla fusione di minerali.

Tuttavia dall'inizio del XIX sec, medici, ambientalisti e altri gruppi si sono sempre più preoccupati circa il potenziale impatto dell'arsenico sulla salute umana e sull'ambiente.

Di conseguenza, le autorità di regolamentazione del governo di molti paesi, ora riconoscono le proprietà tossiche di arsenico e dei suoi composti e ne hanno limitato l'uso. Anche se negli ultimi anni, le sue applicazioni commerciali sono notevolmente diminuite nei paesi sviluppati, la contaminazione da arsenico è ancora molto diffusa. Nel 1999, la lista di priorità nazionale (Programma Superfund) della US Environmental Protection Agency (EPA) ha identificato 1.209 siti negli Stati Uniti che presentavano gravi rischi per la salute umana e dell'ambiente. Dopo il piombo, l'arsenico è considerato il contaminante inorganico più comune.[4]

I maggiori produttori di arsenico furono Cina, URSS, Francia, Messico, Germania, Perù, Namibia, Svezia e USA, questi paesi realizzarono il 90% della produzione mondiale. Negli anni settanta, circa l'80% del consumo era destinato all'agricoltura, ora l'utilizzo

nell'agricoltura è stato completamente vietato. Veniva infatti utilizzato come insetticida, pesticida e erbicida [2].

Data la presenza naturale molto diffusa, l'inquinamento ambientale causato da questo elemento può essere sia di tipo naturale che artificiale.

In un gran numero di falde acquifere in giro per il mondo sono stati riscontrati problemi di inquinamento dovuti all'arsenico. Le zone che presentano i problemi più rilevanti sono Argentina, Bangladesh, Cile, Cina Ungheria, India, Messico, Romania, Taiwan, Vietnam e alcune zone degli USA. Recentemente, nuove indagini sulla qualità delle acque sotterranee, mostrano che in altre aree geografiche come Nepal, Myanmar e Cambogia sono state rilevate concentrazioni di As che superano i 50 mg/L. La presenza dell'arsenico associato ad acque geotermali si è riscontrata in alcune zone di Argentina, Giappone, Nuova Zelanda, Cile, Kamchatka, Islanda, Francia e in USA.

A differenza delle principali falde acquifere, che quando sono contaminate lo sono in maniera diffusa, vi sono anche zone in cui i problemi di contaminazione sono localizzati come accade in molte zone minerarie.



Figura 1 Zone contaminate da arsenico nel mondo

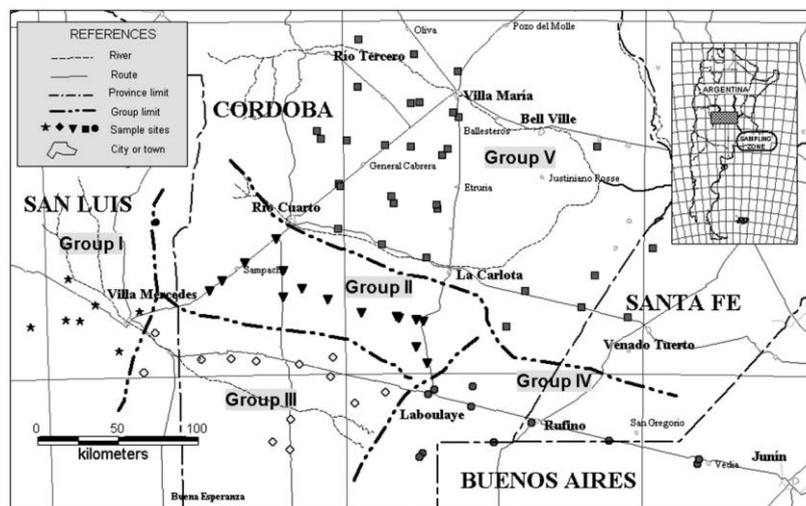
- Inquinamento in Argentina:

Il piano del Chaco e della Pampa, zona centrale dell'Argentina, risulta una delle zone più vaste con la più alta concentrazione di arsenico nelle falde acquifere. Almeno 1,2 milioni

di abitanti delle zone rurali di queste regioni utilizza acqua potabile con concentrazioni di arsenico  $\geq 50 \mu\text{g/L}$  [5].

Queste zone hanno tendenzialmente un clima temperato, un po' più arido quelle nell'ovest del paese. Alte concentrazioni di arsenico sono state rilevate in maniera particolare nelle province di Cordoba, La Pampa, Santa Fe, Buenos Aires e Tucuman. Sintomi tipici di avvelenamento da arsenico, come lesioni della pelle e tumori interni, sono stati registrati in queste zone. Quest'alta presenza di arsenico viene da accumuli, non stratificati, di argilla e limo, depositato dal vento, mescolati con sedimenti e ceneri vulcaniche.

Le acque sotterranee hanno spesso elevata salinità e le concentrazioni di arsenico sono generalmente ben correlate con altri anioni e ossianioni ( $\text{F}^-$ ,  $\text{VO}_3^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ). Nelle condizioni più aride, le reazioni con silicati e carbonati risultano più persistenti e le acque sotterranee hanno spesso alti valori di pH. I numerosi ossidi metallici presenti nei sedimenti a causa delle condizioni di alto pH vengono desorbiti, principale fonte di arsenico disciolto nelle acque sotterranee, un secondo contributo importante è lo scioglimento diretto di residui vulcanici.[6]



**Figura 2 Siti di campionamento sulla concentrazione di arsenico nelle acque, in quattro province dell'Argentina[5]**

### 1.1.2. Effetti sulla salute umana e legislazione

Gli uomini sono esposti a differenti specie di arsenico, inorganiche e organiche, contenute nel cibo e nell'acqua e in altri mezzi ambientali. Ciascuna delle forme di arsenico ha diverse proprietà fisicochimiche e biodisponibilità, perciò lo studio della cinetica e del metabolismo dei prodotti arsenicali negli animali e nell'uomo è una questione complessa.

Le vie di assunzione di arsenico sono quella respiratoria, tramite polveri e fumi e quella orale relativa all'arsenico contenuto nel acqua e nel cibo; per quanto riguarda i tassi di assorbimento dermico dei prodotti arsenicali esistono poche ricerche [2].

Entrambi i soluti pentavalenti e trivalenti dell'arsenico sono rapidamente ed estensivamente assorbiti dall'apparato gastrointestinale. Il metabolismo è caratterizzato dalla riduzione della forma pentavalente a quella trivalente e da una metilazione ossidativa di questa per formare prodotti monometilati, dimetilati e trimetilati. La metilazione dell'arsenico inorganico, per cercare di facilitare l'eliminazione di questo dal corpo. Non è stata mai dimostrata la necessità di arsenico per gli uomini.

L'acuta tossicità dei composti arsenicali per l'uomo è dovuta alla difficoltà nella loro rimozione da parte del corpo, provocando un bioaccumolo. L'As (III) risulta essere molto più tossico rispetto all'As (V) [7].

L'intossicazione da arsenico è un fenomeno complesso; generalmente viene classificato in due tipologie *acuto e cronico*.

Per avvelenamento *acuto* da arsenico (21 mg/L, dato WHO), usualmente dovuto ad ingestione occorre un intervento medico rapido. Le manifestazioni principali che si osservano sono bruciore e secchezza delle fauci, disfasia, coliche, vomito, diarrea e presenza di sangue nelle urine. Sono presenti anche crampi muscolari, edemi faciali e disfunzioni cardiache che possono presentarsi come risultato della deidratazione [8].

L'intossicazione *cronica* invece può essere suddivisa in quattro passaggi di arsenicosi:[9]

- *Preclinico*, in cui il paziente non presenta sintomi, ma l'arsenico può essere rintracciato nelle urine o nei tessuti corporei.

- *Clinico*, in questo stadio si possono vedere gli effetti sulla pelle. L'inscurimento della pelle (melanosi) è il sintomo più comune, ma possono manifestarsi sintomi più gravi come cheratosi. Questo stadio richiede 5-10 anni di esposizione all'arsenico.
- *Complicazioni*, i sintomi risultano più pronunciati e gli organi interni risultano intaccati.
- *Malignità*, tumori alla pelle o altri organi.

Segni di arsenicismo cronico includono le lesioni della pelle, come iperpigmentazione e ipopigmentazione, neuropatologie periferiche, tumori della pelle, cancro alla vescica e ai polmoni e malattie vascolari periferiche, tutti questi effetti sono stati riscontrati nelle popolazioni che hanno ingerito acque contaminate. Le lesioni della pelle sono i sintomi più comunemente osservati, si verificano solitamente dopo un periodo di esposizione di 5 anni. Si sono riscontrati effetti al sistema cardiovascolare nei bambini che hanno consumato acque contaminate (concentrazioni di 0,6 mg/L) per una media di 7 anni. Numerosi studi epidemiologici mostrano l'aumento del rischio di cancro, nelle zone in cui si consuma acqua potabile contaminata da arsenico. Il programma internazionale per la sicurezza chimica (IPCS) concluse che un periodo di lunga esposizione all'arsenico nell'acqua potabile aumenta il rischio di cancro alla pelle, alla vescica, polmoni e reni, così come altri cambiamenti nella pelle, come ipercheratosi e cambiamenti di pigmentazione [4].

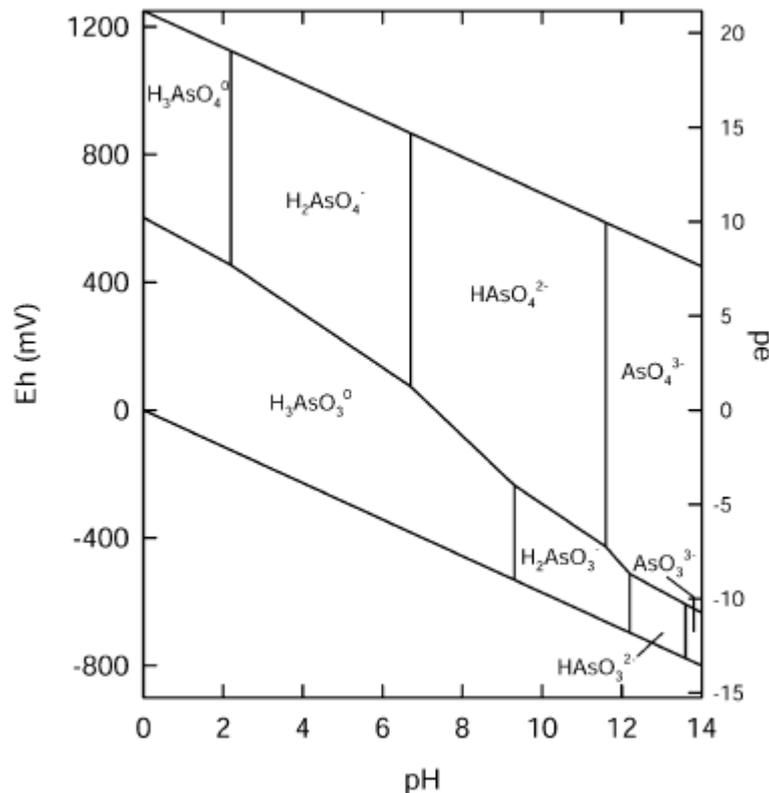
Composti inorganici dell'arsenico sono stati classificati dall'Agenzia Internazionale per la Ricerca sul Cancro (IARC) nel gruppo 1 (cancerogeni per l'uomo) sulla base di sufficienti prove di cancerogenità sull'uomo. Il limite pratico per la determinazione analitica dell'arsenico è nella regione di 1-10 µg/L, e la rimozione di arsenico a concentrazioni inferiori a 10 µg/L è difficile in molte circostanze.

Considerando le difficoltà pratiche di rimozione dell'arsenico dall'acqua potabile, in particolare dalle piccole forniture e il limite pratico di quantificazione dell'arsenico, il valore guida di 10 µg/L viene mantenuto come un obiettivo e designato come provvisorio [10].

### 1.1.3. Speciazione arsenico

L'arsenico risulta l'unico tra i semimetalli pesanti ad avere una grossa sensibilità alla variazione del pH, variazione tipica delle acque sotterranee (in cui pH varia da 6,5 a 8,5) e in condizioni sia ossidanti che riducenti.

L'arsenico può trovarsi nell'ambiente in diversi stati di ossidazione (-3, 0, +3 e +5) ma nelle acque naturali si trova soprattutto in forma inorganica come ossianioni, trivalente arsenito ( $\text{AsO}_3^{-3}$ ) o pentavalente arseniato ( $\text{AsO}_4^{-3}$ ). Forme di As organico possono essere prodotte dall'attività biologica, per lo più nelle acque di superficie, ma sono quantitativamente poco importanti. Le forme organiche si possono tuttavia ritrovare maggiormente nelle acque influenzate dal inquinamento industriale [4].



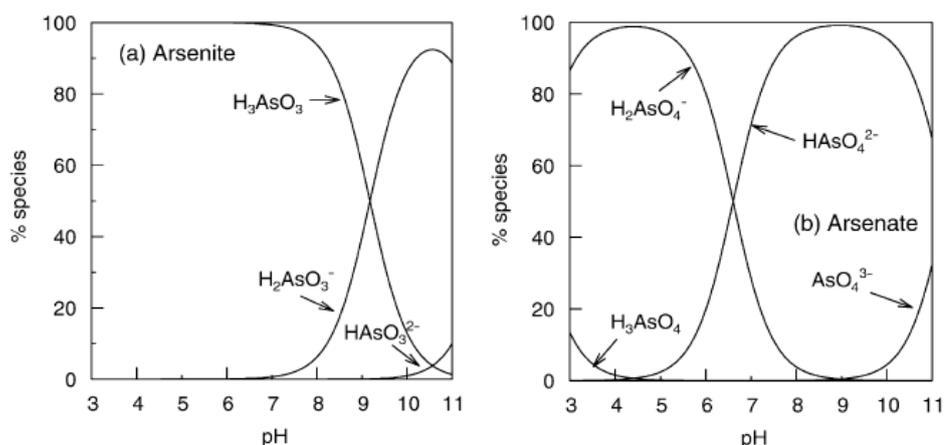
**Figura 3 Speciazione del arsenico in acqua in funzione del pH e il potenziale redox**

A pH quasi neutro tipico della maggior parte delle falde acquifere, la solubilità dei cationi metallici in tracce è fortemente limitata dalla precipitazione come (o dalla coprecipitazione con) un ossido, idrossido, carbonato o fosfato; o più probabilmente può essere limitata dall'assorbimento su ossidi metallici idrati, argilla o materia organica.

Aumentando il pH, la maggior parte degli ossoanioni, incluso l'arseniato, diminuiscono la tendenza ad essere facilmente assorbiti. In alcune condizioni, questi anioni possono persistere in soluzione a concentrazioni relativamente elevate (decine di  $\mu\text{g/L}$ ), anche a valori di pH quasi neutro.

Rispetto agli altri elementi che formano ossoanioni, arsenico risulta quello che causa maggiori problemi di inquinamento ambientale, a causa della sua relativa mobilità in un ampio intervallo di condizioni redox.

Potenziale Redox e pH sono i fattori più importanti che controllano la speciazione dell'arsenico. In condizioni ossidanti,  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  è dominante a pH minori di 6.9, mentre ad alti pH,  $\text{AsO}_4^{3-}$  diventa la forma prevalente ( $\text{H}_3\text{AsO}_4$  e  $\text{AsO}_4^{3-}$  possono essere presenti rispettivamente in condizioni estremamente acide e alcaline). In condizioni riducenti a pH minori di 9.2, la specie senza carica l'acido arsenioso,  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ , risulta quella predominante [6].



**Figura 4** Speciazione del (a) arsenito e (b) arseniato in funzione del pH. Le condizioni redox sono state scelte in modo tale che lo stato di ossidazione indicato domina la speciazione in entrambi i casi.

#### 1.1.4. Determinazione dell'arsenico nelle acque

Per la determinazione di arsenico inorganico in acque si dispone di diverse tecniche analitiche, utilizzabili anche in differenti combinazioni, in modo da coprire una vasta gamma di esigenze.

Il rilevamento di arsenico di solito si basa sulla determinazione della concentrazione di As (III), per questo molte analisi hanno bisogno di un trattamento di pre-riduzione, grazie

a cui si ha la conversione di tutte le specie di arsenico nella forma trivalente. Questo avviene soprattutto per le tecniche elettrochimiche, in quanto l'arsenico pentavalente è elettronicamente in attivo [11].

- Tecniche spettroscopiche

#### Spettrofotometria con argento dietiltiocarbammato (DDTC)

Secondo questo metodo l'arsenico, in soluzione complessato con DDTC, in presenza di un forte agente riducente (boridruro di sodio), può essere rilevato alla lunghezza d'onda di 525 nm. Questo metodo risulta certificato dalla norma ISO 6595:1982, ed è utilizzabile per la determinazione dell'arsenico con un limite di detenzione di 10 µg/L [12].

#### Assorbimento atomico con fornace di grafite (GFAAS)

Questa tecnica è basata sull'assorbimento di atomi liberi, prodotti dal campione che viene depositato in un piccolo tubo di grafite, il quale può essere riscaldato a temperature molto elevate provocandone l'atomizzazione. Tuttavia, la maggior parte dei metodi riportati sulla rilevazione dell'arsenico mediante GFAAS richiedono pre-concentrazione per aumentare la sensibilità. Il limite di detenzione di questa tecnica è 0,5-5 µg/L [13].

#### Spettroscopia di assorbimento atomico con generazione di idruri (HG AAS)

Questo risulta il metodo più popolare di determinazione dell'arsenico inorganico. Il campione viene fatto reagire con un riducente prima di entrare nello spettrometro, di modo che più facilmente formi composti volatili. I reagenti di riduzione utilizzati (NaBH<sub>4</sub> e KBH<sub>4</sub>) sono estremamente affidabili per la conversione del campione nella sua forma volatile. Questa tecnica può essere utilizzata anche per la determinazione differenziale di As (III) e As (V), dal momento che l'arsenico trivalente reagisce con il tetraidruroborato ad un pH superiore rispetto ad As (V). Il limite di detenzione cambia a seconda della specie, per As (V) 0,5 µg/L e per As (III) 0,04 µg/L [14].

### Fluorescenza atomica con generazione di idruri (HG AFS)

Come nella tecnica precedente il campione viene ridotto, formando così l'idruro, questo viene poi trasportato con un gas inerte (argon) in una fiamma ad idrogeno, che atomizza il campione, così che possa essere analizzato per spettroscopia a fluorescenza atomica. Il limite di detenzione è 0,01 µg/L.

- Tecniche al Plasma accoppiato induttivamente (ICP)

La tecnica ICP utilizza una torcia al plasma per ionizzare i componenti, per cui il campione viene acidificato e iniettato nel plasma. L'elevata temperatura del plasma (6000 - 8000 K) atomizza e ionizza tutte le forme di arsenico, in modo che la risposta non varia con specie differenti. Questa tecnica viene utilizzata come metodo preliminare come nel caso più tradizionale del AAS, metodo che richiede una speciazione più accurata.

### ICP-AFS e ICP-MS

ICP-AFS è una tecnica non molto usata e usualmente viene applicata per fare confronti, poiché è un'analisi molto più accurata per un campione multi-elementi. Al contrario, la tecnica ICP-MS è uno dei protocolli analitici più largamente utilizzati per rilevamento dell'arsenico. Numerosi sono i rapporti per la determinazione del arsenico nelle acque, presenti già dal 1993. I principali vantaggi della ICP-MS rispetto al ICP-AES sono la capacità di analisi di isotopi ad alta precisione e più bassi limiti di detenzione. La tecnica ICP-AES ha un limite di detenzione di 0,7 µg/L, invece la tecnica ICP-MS ha un limite che varia sperimentalmente da 0,06- 0,002 µg/L a seconda del metodo di preconcentrazione.[15]

- Tecniche voltammetriche

Applicando un potenziale continuo e variabile in modo lineare nel tempo, ad un elettrodo di piccolissima superficie e quindi facilmente polarizzabile, immerso in una soluzione contenente una o più specie elettroattive, si verifica il passaggio di una corrente attraverso l'elettrodo stesso. Le tecniche voltmetriche misurano questa corrente. Le tecniche di voltammetria di stripping consentono di ottenere ottimi risultati per quanto riguarda i limiti di rivelabilità (fino a 1-0,2 ppb). Questa tecnica si basa sulle proprietà che hanno molti metalli di formare amalgami con il mercurio o di alcuni anioni, di formare Sali poco solubili con  $Hg^{+2}$

### Voltammetria di stripping catodico

Questa tecnica se utilizzata per la determinazione dell'arsenico ha bisogno di una pre-riduzione ad As trivalente; il limite sperimentale di detenzione è 0,052 µg/L.

### Voltammetria di stripping anodico

Questa tecnica come la precedente ha bisogno di una pre-riduzione; il limite sperimentale di detenzione è 0,019 µg/L.

- Sensori commerciali

La maggior parte dei sensori per analisi *in loco* si basano sulla generazione di idruri, in questo modo il gas che si forma può essere rilevato spettrofotometricamente o elettrochimicamente. Attualmente la maggior parte dei kit utilizzano polvere di zinco come agente riducente per As (V) e As (III) ad arsina (AsH<sub>3</sub>). Il gas generato passa attraverso o sopra carta imbevuta di un reagente (bromuro mercurico) e il cambiamento di colore può essere confrontato visivamente con una scala calibrata di colori o trasferito in una lettura digitale. Il miglior limite riferito della rilevazione con questi kit è 2 mg/L [16].

**Tabella 2 tecniche analitiche per la detenzione del As[17]**

<b>Tecnica analitica</b>	<b>Principio</b>	<b>Riferimenti normativi</b>	<b>Limiti rivelabilità (µg/L)</b>	<b>Note</b>
Spettroscopia con argento dietiltiocarbammato	Riduzione di As ad AsH <sub>3</sub> e formazione di un complesso colorato in rosa per reazione con argento dietiltiocarbammato	UNI EN 26595		La reazione avviene sul solo As(III).
		ISO 6595	10	
		Standard Methods 3500-As B	10	
GFAAS	Spettrometria di assorbimento atomico previa atomizzazione in fornello di grafite	EPA 200.9	0,5	
		Standard Methods 3113 B ASTM D2972-93 t.m. C	5	
HGAAS	Riduzione di As ad AsH <sub>3</sub> con sodio boridruro; decomposizione termica ad As e determinazione con spettrometria di assorbimento atomico	UNI EN ISO 11969		La riduzione avviene sul solo As(III).
		ISO 11969		
		Standard Methods 3114 B ASTM D2972-93 t.m. B	0,5 1	
HGAFS	Riduzione di As ad AsH <sub>3</sub> con sodio boridruro; atomizzazione in fiamma d'idrogeno e determinazione mediante spettrometria di fluorescenza atomica	CEN/TC/WG1/TG 12 N3,1999	0,01	La riduzione avviene sul solo As(III).
ICP-AES	Nebulizzazione in torcia al plasma di argon e misurazione dell'intensità di emissione a una specifica lunghezza d'onda	ISO CD 11885:1996		
		Standard Methods 3120 B	50	
		EPA 200.7	8	
ICP-MS	Nebulizzazione in torcia al plasma di argon; separazione e quantificazione in spettrometro di massa	Standard Methods 3125 B	0,025	Interferenza dello ione cloruro per formazione di ArCl, avente la stessa massa (75) di As
		EPA 200.8	1,4	
Voltammetria a strappaggio anionico	Deposizione degli ioni arsenico su un elettrodo in oro e quantificazione mediante strappaggio anodico	EPA 7063	0,1	Presenza di interferenze con sostanze organiche e formazione di complessi e/o intermetallici

### 1.1.5. Metodi tradizionali di rimozione dell'arsenico

Considerando il gran numero di rifiuti contenenti arsenico, i siti contaminati da arsenico, e milioni di persone minacciate dalle acque sotterranee contaminate, è necessario disporre di tecnologie a basso costo per eliminare efficacemente arsenico da liquidi, solidi e gas.

La gestione dei rifiuti corretta, prevede la raccolta, trattamento, trasporto e smaltimento di rifiuti, provenienti da diversi settori, come impieghi agricoli, urbani, industriali, in modo che non siano minacce per l'ambiente o la salute umana.

Anche se molti paesi hanno di recente implementato ampie norme di igiene e sicurezza ambientale per regolare l'arsenico e altri contaminanti, la gestione dei rifiuti è stata spesso inadeguata, impropria, o addirittura inesistente.

Ogni tecnologia di trattamento per acqua, solidi o gas impiega uno dei seguenti approcci: la concentrazione e la rimozione, la diluizione e dispersione, la conversione in specie meno tossiche o l'incapsulamento.

I metodi per il trattamento di arsenico in acqua possono essere suddivisi in diverse categorie, che prendono il nome dal processo principale, responsabile della rimozione del contaminante. Queste categorie comprendono: assorbimento, scambio ionico, precipitazione/coprecipitazione, varie tecnologie di separazione, i metodi biologici e i mezzi di bonifica naturale.

Non tutte le tecnologie di trattamento delle acque funzioneranno in ogni situazione. L'efficacia di una data tecnologia dipende dai tipi e le concentrazioni di specie di arsenico, dal pH, dalla presenza di altre specie disciolte, dal volume dell'acqua che richiede il trattamento, dai costi e dall'obiettivo della rimozione dell'arsenico (cioè, se l'acqua deve risultare idonea al consumo umano o se semplicemente deve soddisfare standard di scarico delle acque reflue, che di solito non sono altrettanto rigorosi).

Tecnologie multiple (come preossidazione, coprecipitazione e filtraggio) possono essere richieste per raggiungere gli obiettivi del trattamento. La necessità del raggiungimento del nuovo livello massimo di contaminanti (MCL) di arsenico a 10 µg/L nell'acqua potabile richiede nuovi requisiti operativi, nuove tecnologie, quindi nuovi studi e ulteriori costi.

La maggior parte delle tecnologie per la rimozione di As, risultano più efficienti nella rimozione dell'arsenico pentavalente rispetto a quello trivalente. Per questo motivo, molte tecniche sono precedute da un pretrattamento di ossidazione.[18]

#### Pre-ossidazione di As (III):

L'ossidazione per mezzo di sola aria o ossigeno puro è generalmente troppo lenta per ossidare efficacemente As (III) in acqua. In particolare l'ossidazione di As (III) (arsenite) in campioni di acque sotterranee, in un ambiente saturo d'aria, avviene in circa 4-9 giorni e in 2-5 giorni con ossigeno puro (Kim e Nriagu, 2000 78). Invece, saturando le acque sotterranee con l'ozono (O<sub>3</sub>), risulta che il tempo di dimezzamento del As (III) sia di soli 4,2-4,5 minuti.[4]

L'ossidazione in presenza di aria, può essere migliorata con radiazioni, con metodi elettrochimici e utilizzando prodotti chimici e/o batteri.

#### Metodi tradizionali di rimozione nelle acque potabili:

- Tecniche di assorbimento e scambio ionico

L'assorbimento è l'assimilazione di una specie chimica all'interno di un materiale solido. L'assorbimento può includere la migrazione dei soluti in pori interni o la migrazione, o scambio, di atomi all'interno della struttura cristallina di un minerale

Gli assorbenti sono talvolta sospesi in un reattore, ma più comunemente sono granuli a scambio ionico, o fibre o altri materiali, che vengono utilizzati come riempimenti in colonne o filtri. I materiali utilizzati come riempimenti devono essere abbastanza grandi per facilitare la permeabilità e il flusso d'acqua, pur avendo aree superficiali sufficientemente ampie e numerosi siti di assorbimento e scambio ionico. Altre proprietà auspicabili per assorbenti e supporti a scambio ionico sono la capacità di rimuovere rapidamente ed efficacemente grandi quantità di As, la capacità di essere rigenerati, l'alta durezza in acqua, e costi ragionevoli. Tuttavia, sono pochi i sistemi che riescono a soddisfare tutti questi requisiti.

Per l'arsenico, l'assorbimento su solidi inorganici è generalmente più conveniente rispetto ai metodi di precipitazione / coprecipitazione chimici e meno costoso rispetto a resine a scambio ionico o alla filtrazione su membrana.

A differenza dei metodi di precipitazione/coprecipitazione, che producono grandi volumi di fanghi, difficili da disidratare, le colonne di assorbimento e scambio ionico solitamente producono pochi scarti. Tecnologie di questo tipo richiedono anche una formazione meno tecnica e possono essere applicati a impianti di piccola scala. D'altra parte, queste tecnologie vengono attuate in zone con acque a basse quantità di solidi totali disciolti, quindi dove l'arsenico è l'unico contaminante significativo. I costi dei sistemi di assorbimento e di scambio ionico dipendono dalla concentrazione e speciazione del arsenico contenuto nelle acque, dalla rigenerazione e dallo smaltimento e dalle portate d'acqua applicate.

Rispetto ai metodi di precipitazione/coprecipitazione, le tecniche di assorbimento e scambio ionico sono più vulnerabili alle interferenze chimiche, che impediscono la rimozione dell'arsenico dall'acqua. Alcune sostanze chimiche interferiscono in concorrenza diretta con le specie di arsenico per i siti di assorbimento e di scambio ionico; due esempi tipici sono lo ione fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) e silicato ( $\text{SiO}_4^{4-}$ ), che hanno la stessa struttura tetraedrica dell'arseniato ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ).

A seconda della loro costituzione chimica e dei costi, le colonne esauste possono anche essere rigenerate e riutilizzate. Per evitare tempi morti durante la rigenerazione della colonna, spesso si utilizzano una serie di due o più colonne. Per rigenerare le colonne a scambio ionico si possono utilizzare soluzioni concentrate dello ione, inizialmente presente nella colonna, e ripetuti risciacqui.

- Precipitazione, coprecipitazione e coagulazione

La tecnica di precipitazione si basa sulla aggiunta di uno o più reagenti chimici nell'acqua in modo che i contaminanti disciolti formano solidi insolubili, e questi possano precipitare. I precipitati possono essere raccolti e rimossi dall'acqua mediante filtrazione, flottazione, centrifugazione e altri metodi. Per l'arsenico in acqua, in genere si hanno precipitazioni tra ossianioni dell'arsenico e cationi disciolti. Un esempio comune è la precipitazione di calcio arseniati ottenuta dall'aggiunta di calce nelle acque reflue contenenti As (V).

La coprecipitazione si ha quando un elemento minore o in tracce (arsenico) viene assorbito nella precipitazione di altre specie chimiche.

I principali vantaggi della precipitazione e coprecipitazione sono i costi relativamente bassi e la capacità del processo per il trattamento di acque con elevata quantità totale di solidi disciolti (TDS). Questa tecnica prevede una buona conoscenza della composizione chimica dell'acqua. Tuttavia, questo processo può anche produrre fanghi voluminosi e potenzialmente tossici che richiederanno uno smaltimento.

- Barriere permeabili reattive

Barriere permeabili reattive (PRB) sono dispositivi di bonifica in situ, che vengono inseriti nel sottosuolo per intercettare le acque sotterranee contaminate. Dopo che i contaminanti entrano in contatto con le barriere, possono essere adsorbiti, sottoposti a scambio ionico, biodegradarsi, precipitare, coprecipitare o essere filtrati. Queste barriere sono efficaci nel trattamento di un'ampia varietà di metalli (tra cui l'arsenico), contaminanti organici e anioni, sono state progettate per durare una decina di anni.

I costi associati alle PRB dipendono dalla progettazione, installazione, dal monitoraggio a lungo termine, e il recupero e lo smaltimento una volta esaurite.

Per rimuovere l'arsenico dalle acque sotterranee si usa una barriera con Fe(0), altre barriere consistono in calce, sottoprodotti dell'industria siderurgica, composti di ferro. Miscele di calce, ossido di ferro e calcare possono rimuovere As (III) e As (V) disciolto in concentrazioni minori di  $3\mu\text{g} / \text{L}$ .

- Filtrazione e membrane

I trattamenti delle acque, che coinvolgono metodi di filtrazione, sono quelli in cui la separazione fisica delle particelle, colloidali, o altri contaminanti dall'acqua avviene facendo passare il liquido attraverso materiali permeabili o semipermeabili. Tipicamente, la separazione fisica coinvolge particelle più grandi di una data dimensione che non potendo attraversare un mezzo filtrante possono essere raccolte sulla superficie o rimanere intrappolate all'interno del mezzo.

Pressione o vuoti possono essere applicati a sistemi di filtraggio per accelerare la rimozione di contaminanti. Altri sistemi usano solo la gravità, che prevede percolazione dell'acqua contaminata attraverso letti artificiali o colonne contenenti sabbia e altri materiali. Anche se molti sistemi di filtrazione non possono rimuovere l'arsenico

disciolto, i filtri possono rimuovere fisicamente altre particelle in cui l'arsenico è coprecipitato.

I quattro principali tipi di processi di filtrazione utilizzati a pressione sono microfiltrazione, ultrafiltrazione, nanofiltrazione e osmosi inversa.

Rispetto all'assorbimento, precipitazioni, e coprecipitazione, la filtrazione ad alta pressione è molto più costosa. I costi delle tecnologie di filtrazione a pressione dipendono dal tipo di membrana, dalla composizione chimica del flusso, dal pH, dalla temperatura, e dalla presenza di composti organici, colloidali o materiali sospesi.

- Trattamenti biologici

I trattamenti biologici dell'acqua fanno uso di organismi (come piante, funghi o batteri) o materiali biologici (es ossa, biomasse, capelli, semi, foglie, o legno) per trattare contaminanti.

Batteri, funghi, piante e altri organismi biologici possono essere utilizzati anche per rimuovere l'arsenico dalle acque superficiali, sotterranee, suoli, sedimenti e acque di scarico. Alcuni batteri possono essere utilizzati per ossidare As (III). Una volta ossidato, l'As risultante (V) può essere trattato con metodi non biologici, come la precipitazione / coprecipitazione o assorbimento.[4]

## 1.2. Polimeri funzionalizzati con N-metil-D-Glucammina

L'N-metil-D-glucammina (NMDG) è una molecola organica che a partire dal 1957, negli Stati Uniti si è iniziata ad utilizzare NMDG legandola ad una resina quale il polistirene reticolato, per la rimozione del boro dall'acqua d'irrigazione. Negli anni seguenti furono prodotti differenti resine macroporose contenenti NMDG, disponibili commercialmente: Amberlite IRA-743 (RohmandHaas), Purolite S-108 (Purolite), Diaion CRB-02 (Mitsubishi Chemical), e Lewatit MK-51 (Bayer).[19][20]

Chimicamente è un amminoderivato del glucosio; si presenta come cristalli bianchi solubili in acqua, che si ottengono per idrogenazione catalitica, sotto pressione, del glucosio in presenza di idrazina ( $N_2H_4$ ).

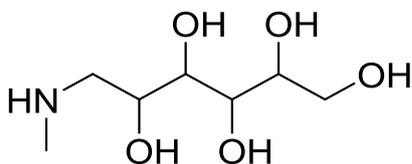


Figura 5 N-metil-D-glucammina

Gli studi di cattura del boro mostrarono che l'assorbimento era una conseguenza della formazione di un complesso chelato dai gruppi funzionali della NMDG (gli ossidrili). Dai risultati di spettri NMR, si osserva la presenza di diverse tipologie di complessazione; complessi monodentati e complessi bichelati. La principale ragione dell'alto grado di formazione di complessi tra N-metil-D-glucammina e borato è dovuta all'insaturarsi di un'attrazione elettrostatica tra l'anione borato e il gruppo amminico protonato. L'atomo di azoto ha una capacità tamponante, che permette di mantenere più costante un determinato intervallo di pH, fattore importante per avere maggiore efficienza di assorbimento.[21]

I campioni di gel carichi di boro sono stati rigenerati dalla decomplessazione con soluzioni 1 M HCl.[22]

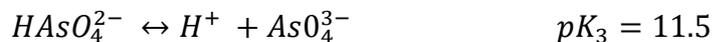
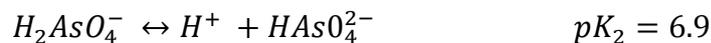
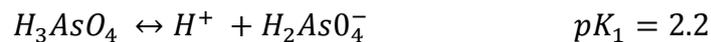
Questo legante è stato studiato anche per le sue affinità nel catturare diversi ossianioni quali molibdato, vanadato, cromato, e arsenato.[23] La cattura dell'arsenico ha presentato i risultati più promettenti ed è stato dimostrato che le resine scambiatrici di ioni contenenti leganti a base di NMDG migliorano l'immobilizzazione dell'arseniato a pH 4-6.[24]

Negli ultimi anni diversi sono gli articoli in letteratura che mostrano studi sulla produzione di strutture polimeriche composite con NMDG, come gruppo funzionale, utilizzabili nella cattura dell'As. Le diverse ricerche mostrano meglio le condizioni di funzionamento, studiando gli effetti del pH, l'effetto della concentrazione, gli effetti della presenza di interferenti, la cinetica di assorbimento e il meccanismo di assorbimento.[25][26]

### 1.2.1. Fattori che influenzano la rimozione

- Effetti del pH

Il pH è un fattore chiave per ottenere buone prestazioni in numerosi processi di assorbimento, in particolare per lo scambio ionico. Il pH in acqua può modificare le proprietà strutturali dei legandi delle resine e la speciazione di ioni metallici in soluzione acquosa, comportando effetti nell'assorbimento.



L'andamento mostra che l'assorbimento dell'arseniato rimane pressoché costante fino a pH 8, dopo questo valore diminuisce la ritenzione. La ritenzione massima si ha tra pH 3 e 6, in quanto l'arsenico si trova principalmente come  $H_2AsO_4$ . La caratteristica principale di N-metil-D-glucammina è l'interazione tra l'arseniato monovalente con l'ammina terziaria protonata. Al contrario, la maggior parte delle resine a scambio anionico con gruppi ammoniacali interagiscono meglio con speci bivalenti di arsenico  $H_2AsO_4$  nell'intervallo di pH 8-10.

Utilizzando la N-metil-D-glucammina è stato riscontrato un potere tamponante in un range di pH tra 3-5 in cui il pH rimane in equilibrio quasi costante. Questo effetto tamponato viene spiegato come effetto della natura anfotera degli ossidrili e l'equilibrio acido-base di specie arseniato. Tuttavia, non è stata data una spiegazione più specifica di questo comportamento, a causa della complessità del sistema utilizzato.

- Effetto della temperatura

Sono stati effettuati studi termodinamici sui processi di assorbimento, per valutarne la spontaneità. La variazione dell'energia libera di Gibbs è risultata negativa, indicando perciò che l'assorbimento del arsenico con NMDG, inglobata in una struttura polimerica, è un processo spontaneo. Inoltre, il valore di  $\Delta G$  aumenta di negatività con l'aumento della temperatura, quindi la rimozione risulta più favorevole a temperature più elevate [24].

### 1.2.2. Meccanismo di reazione

In un processo eterogeneo, come l'assorbimento di arsenico da parte di resine, tre sono le fasi principali che rappresentano il trasferimento del soluto:[21]

- (1) il trasporto degli anioni arseniato dalla soluzione attraverso il film liquido che circonda la superficie esterna della resina (diffusione nel film);
- (2) la diffusione dell'arseniato nei pori delle resine (diffusione intra-particellare);
- (3) reazione di arseniato (assorbimento) in pori superficiali interni e aree capillari della particella (reazione chimica).

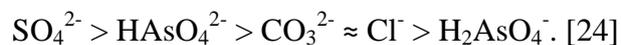
La velocità di assorbimento sarà controllato dal passaggio più lento, che corrisponde di solito alla diffusione nel film o alla diffusione intra-particellellare. La prima spesso controlla il rapporto quando il sistema di assorbimento utilizzato è caratterizzato da una scarsa miscelazione, una bassa concentrazione di arsenico, una piccola dimensione delle particelle e un'elevata affinità del soluto con la resina.[27]

La diffusione intra-particellare, invece, sarà predominante in sistemi ad alta concentrazione di soluto, buona miscelazione, una grande dimensione delle particelle e una bassa affinità tra adsorbato e l'adsorbente.

Aumentando la concentrazione di arsenico iniziale si osserva una più rapida diffusione e assorbimento.

### 1.2.3. Effetti della presenza di interferenti

Diversi studi mostrano che gli anioni solfato e fosfato influenzano l'assorbimento dello ione arseniato, a causa della competizione per i siti attivi sull'adsorbente. La sequenza di selettività per resine a scambio anionico va dal più forte al più debole è:



Sono state effettuate varie prove con una resina contenente NMDG: aumentando la concentrazione degli ioni  $\text{SO}_4^{2-}$  diminuisce la ritenzione di As, mantenendo comunque i valori di concentrazione inferiori a quelli raccomandati dalla WHO. Gli stessi risultati si hanno per gli anioni fosfato  $\text{PO}_4^{3-}$ , dimostrano l'eccellente efficienza di ritenzione della resina con la glucammina.

### 1.3. Membrane polimeriche nanoporose

#### 1.3.1. Applicazioni delle membrane polimeriche porose

Le membrane si classificano in base alle dimensioni dei pori in membrane per nanofiltrazione  $\leq 3$  nm, per ultrafiltrazione 10–100 nm e per microfiltrazioni  $< 1$   $\mu\text{m}$ .

I sistemi di ultrafiltrazione si impiegano per la rimozione di materiale particolato e colloidale, nel trattamento delle acque salmastre. I materiali macroporosi (diametri dei pori  $> 5$  nm) hanno una ampia gamma di applicazioni. I polimeri macroporosi in particolare, si possono utilizzare come superfici catalitiche, come mezzi assorbenti e di separazione, biomateriali, materiali cromatografici e isolanti termici, acustici e elettrici.

La filtrazione attraverso membrane è stata applicata recentemente a problemi di separazione, nel trattamento delle acque e in particolare nelle celle a combustibile. L'ampiezza dei nuovi campi e l'accessibilità economica dei processi di produzione di membrane sono migliorati attraverso lo sviluppo dei nuovi materiali e processi. L'applicazione e l'efficienza delle membrane come filtri nel trattamento dell'acqua dipendono dalla morfologia, dalla distribuzione e grandezza dei pori. Inoltre, il materiale della membrana è fondamentale, poiché l'interazione tra le membrane e l'inquinante che verrà separato, determinerà l'efficienza del processo e la vita effettiva della membrana.

I materiali più utilizzati nella tecnologia delle membrane sono polimeri sintetici, come polisolfonati, polieterisolfonati, poliacrilonitrili, esteri di cellulosa, polimmidi, poliammidi alifatiche e polieterchetone. Tutte queste membrane hanno costi elevati, piccoli flussi e tempi di vita limitati. D'altra parte, i metodi di fabbricazione commerciali non sono sufficienti a conseguire un alto controllo nella distribuzione della grandezza dei pori e della morfologia. Attualmente si stanno sviluppando nuovi materiali polimerici per la modificazione della struttura di polimeri convenzionali al fine di incrementare il flusso d'acqua e migliorare la ritenzione del materiale sospeso, permettendo in questo modo di prolungare il tempo di vita delle membrane ed aumentare la selettività. Inoltre è desiderabile ottenere nuovi metodi di fabbricazione delle membrane che permettano il disegno della struttura a livello di nanoscala, essendo così adattabili ad un'ampia varietà di utilizzi.

### 1.3.2. Cristalli colloidali

Per molti anni, i cristalli colloidali hanno avuto un interesse considerevole. Questi materiali nanostrutturati consistono in un insieme controllato di colloidi monodispersi in una struttura regolare (solitamente un sistema cubico a facce centrali). Sono particolarmente interessanti e utili nel campo dei cristalli fotonici, cioè materiali dielettrici in cui viene mantenuta una periodicità in una, due o tre dimensioni e che mostrano interazioni specifiche con la luce. I cristalli fotonici sono promettenti strumenti per manipolare, confinare e controllare la luce. E' stato proposto di applicarli come filtri ottici, interruttori, sensori chimici e biologici o come guida d'onda per l'optoelettronica. Le tecniche di sintesi dei cristalli colloidali sono state ampiamente studiate.[28]

La disposizione elettroforetica, la sedimentazione, l'evaporazione del solvente, sono esempi di processi che conducono ad un sistema assemblato di particelle. Ogni tecnica ha i suoi vantaggi e inconvenienti, alcune risultano molto semplici da eseguire, però sono molto lente, altre sono molto convenienti economicamente e rapide, però con un peggiore controllo della quantità del cristallo.

I cristalli colloidali tridimensionali si possono sintetizzare attraverso la tecnica Langmuir-Blodgett (LB), con uno spessore perfettamente controllabile a livello di stratificazione. Lo schema riportato in figura 6 mostra il processo: le particelle si disperdono in un cubo di Langmuir e con l'aiuto di un braccio meccanico e di barriere mobili che lo comprimono sulla superficie, sono trasferite in un supporto strato dopo strato.

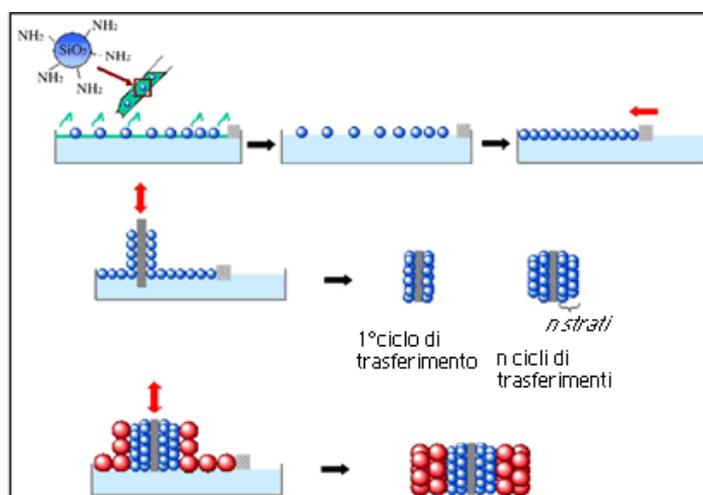
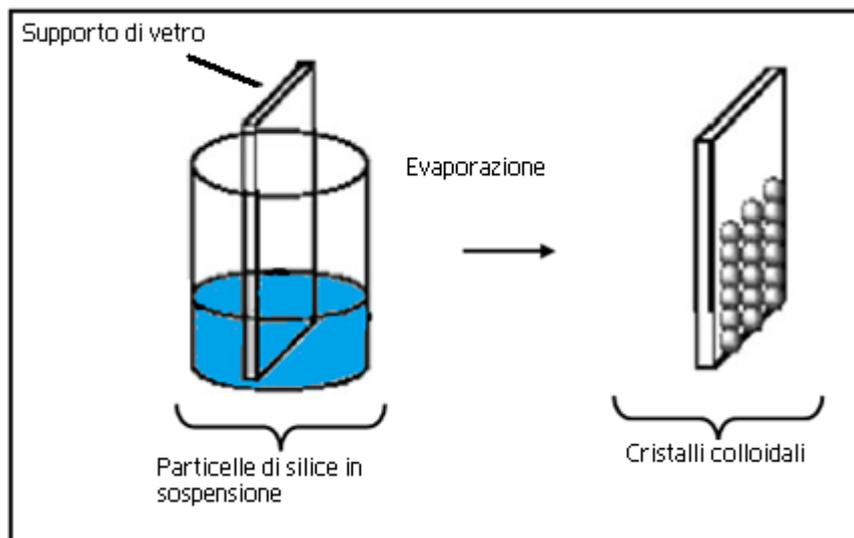


Figura 6 Schema di disposizione di particelle di  $\text{SiO}_2$  con la tecnica di L-B

La fabbricazione di cristalli colloidali multi facce, formati da particelle di  $\text{SiO}_2$  di diametri arbitrari, offre molte opportunità all'ingegneria per osservare il comportamento fotonico. Le loro proprietà ottiche possono essere disegnate mediante il controllo dello spessore e l'ordine di ampliamento delle facce del cristallo. In alternativa, si può valutare il comportamento fotonico dei cristalli colloidali che contengono difetti planari, come la inserzione di una monofaccia nanosferica dentro due pellicole che contengono particelle di differente diametro.[29]

La tecnica di autoassemblaggio è una via promettente ed economica per la produzione di cristalli fotonici. Questi vengono fabbricati con uno spessore controllato di oltre cento strati. Inoltre, la tecnica di autoassemblaggio offre una grande versatilità rispetto ai materiali utilizzati, sia nella fabbricazione dei cristalli che nella morfologia della struttura. In questa tecnica le particelle che si incontrano sospese si depositano nel supporto mentre il solvente evapora.[30]

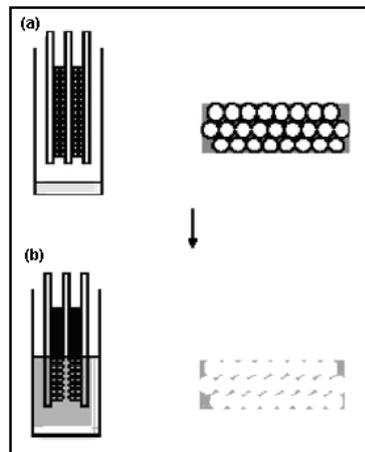


**Figura 7** schema di deposizione delle particelle di  $\text{SiO}_2$  utilizzando la tecnica di auto assemblaggio

### 1.3.3. Membrane polimeriche nanoporose

Si possono creare solidi nanoporosi a partire dalla deposizione di nanoparticelle sferiche di  $\text{SiO}_2$  formando un cristallo colloidale. Per ottenere materiali nanoporosi, i cristalli si introducono nella soluzione del monomero, si effettua la reazione di polimerizzazione e in questo modo si ottiene il materiale desiderato. Per ottenere la membrana, come ultimo

passaggio si esegue un trattamento per l'eliminazione delle particelle di silice, come per esempio un attacco chimico con acido fluoridrico (figura 8).



**Figura 8 Schema di ottenimento di membrane polimeriche nanoporose (a) infiltrazione del monomero e polimerizzazione tra i cristalli colloidali (b) attacco acido alle particelle di SiO<sub>2</sub> dopo immersione in acido fluoridrico**

Mediante la modificazione dei parametri di sintesi si ottengono cristalli colloidali con diversa morfologia, quindi si otterrà un film con una diversa dimensione di pori. La struttura delle membrane potrà essere altamente organizzata o totalmente asimmetrica, con i lati caratterizzati da una di differente grandezza del poro. Le strutture asimmetriche risultano molto comuni nei processi di filtrazione, dove il supporto è composto da materiali con pori grandi e contribuisce alla resistenza meccanica. La faccia attiva più fine con pori più piccoli contribuisce a determinare le proprietà di selettività e permeabilità. Il supporto permette di ridurre lo spessore della faccia fine, aumentando la permeabilità della membrana. Questo tipo di struttura composta si ottiene nel processo di ottenimento dei cristalli colloidali, depositando facce di differente grandezza di particelle una sopra l'altra, seguendo la tecnica di L-B. Queste strutture presentano un alto grado di controllo della morfologia e della porosità e hanno un potenziale di applicazione nei processi in cui si richiede un eccellente livello di separazione con alta selettività. In questo modo si aprono alternative interessanti per la fabbricazione di sensori ambientali, data l'elevata area specifica e la grande varietà di materiali con cui si possono ottenere i film [28].

## 2. SCOPO

Questo lavoro nasce da un progetto di collaborazione tra l'Università di Bologna e INTEC CONICET UNL, Santa Fe (Ar).

Il lavoro affrontato è legato alle contaminazioni dell'arsenico nelle acque potabili e ai metodi di rimozione di questo da parte di nuove nanostrutture polimeriche.

Molte aree del Sudamerica presentano una importante contaminazione delle acque da parte di derivati dell'arsenico. Tale contaminazione, notevolmente superiore a quanto previsto della normativa, causati da fattori non riconducibili all'uomo ma derivanti dalla natura del territorio e non è quindi diminuibile.

Allo stato attuale non è possibile disporre di sistemi di rilevazione dell'arsenico e installare impianti per la sua eliminazione, caratterizzati dalla semplicità di utilizzo e dal piccolo ingombro e costo, per tale motivo la problematica di inquinamento da arsenico è particolarmente sentita in aree a bassa densità abitativa.

Lo scopo di questo progetto è stato quello di unire le competenze dei ricercatori italiani che si occupano della produzione di polimeri funzionali, con quelle dei ricercatori argentini che sono in grado di fabbricare membrane aventi una morfologia controllata e modulabile. Nello specifico ci si propone di preparare membrane costituite da materiali polimerici di diversa natura contenenti il residuo N-metilglucaminico (NMDG) e caratterizzate da una elevata porosità e struttura controllata.

Si dovrà ottimizzare la struttura chimica del materiale per potere ottenere membrane filtranti che posseggano le caratteristiche meccaniche richieste e che siano effettivamente in grado di sequestrare le specie contenenti arsenico per semplice passaggio di acqua contaminata attraverso di esse.

Una volta definite le caratteristiche migliori dei materiali utilizzati sarà possibile costruire dispositivi capaci di eliminare l'arsenico per semplice filtrazione, semplici da utilizzare ed eventualmente da rigenerare ed impiegabili anche in aree remote.

Gli obiettivi specifici riguardano:

- i. Sintesi e caratterizzazione di monomeri funzionalizzati con NMDG;

- ii. Sintesi e caratterizzazione di molecole modello funzionalizzate con NMDG;
- iii. Sintesi e caratterizzazione di polimeri con i monomeri preparati nel punto i.;
- iv. Valutazione dell'efficienza dei polimeri e delle molecole modello nella cattura del arsenico;
- v. Realizzazione di membrane polimeriche nanoporose funzionalizzate con il residuo NMDG in grado di trattenere l'arsenico.

La sintesi e la caratterizzazione di monomeri e molecole modello è stata effettuata presso il Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari". Il lavoro sperimentale di prove di polimerizzazione, valutazione della cattura del As e fabbricazione di membrane nanoporose è stato effettuato presso INTEC (CONICET UNL) di Santa Fe, Argentina.

### 3. PARTE SPERIMENTALE

#### 3.1. Sintesi

##### 3.1.1. Caratterizzazione prodotti

- Spettroscopia IR

Gli spettri sono stati registrati utilizzando uno spettrofotometro FT-IR Perkin Elmer “Spectrum one” interfacciato con un elaboratore dati, i campioni sono stati preparati depositandoli su dischetti di NaCl.

- Spettroscopia NMR

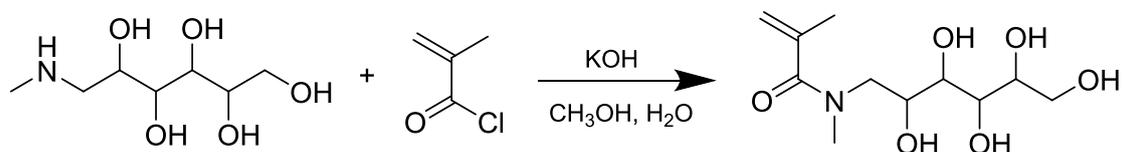
Gli spettri H-NMR e C-NMR sono stati registrati con spettrometro Varian “Mercury 400” operante a 400 MHz, con spettrometro Varian “Mercury 600” operante a 600 MHz, con TMS come riferimento interno.

##### 3.1.2. Solventi e reagenti

Tutti i solventi e reagenti, disponibili commercialmente sono stati utilizzati senza ulteriori purificazioni. Il THF è stato prima trattato con KOH e successivamente distillato in atmosfera di azoto su sodio e benzofenone. Il metacriloilcloruro, disponibile commercialmente, è stato distillato, prima del suo utilizzo in atmosfera di azoto (P = 500 mm Hg).

### 3.1.3. Monomeri

- **Sintesi del metacrilato della N-metil-D-glucammina**



N-metil-D-glucammina (5 g, 25,6 mmoli) è stata sciolta in 120 ml di CH<sub>3</sub>OH e 15 mL di acqua. La soluzione è stata posta in un pallone in un bagno di ghiaccio, il cloruro di metacrililoile (6,7 mL, 25,6 mmoli in THF) è stato aggiunto goccia a goccia con un imbuto sgocciolatore. Il valore del pH è stato mantenuto tra 8 e 9 utilizzando KOH 2M. La reazione è stata agitata per 1 ora. In seguito, la miscela viene filtrata ed essiccata per evaporare il solvente. Il prodotto viene purificato per cristallizzazione in etanolo e poi caratterizzato mediante NMR.

Prodotto ottenuto: 6,1 g

Resa reazione = 85%

Reagenti:

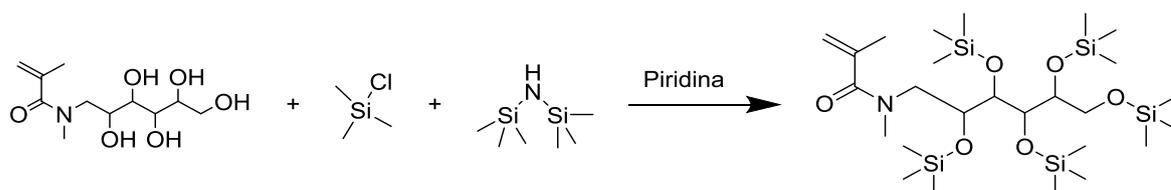
Reagenti	Formula bruta	N. CAS	PM (g/mol)
N-metil-D-glucammina	C <sub>7</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>5</sub>	6284-40-8	195,21
Metacriloil cloruro	CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )COCl	920-46-7	104.53

Prodotto: Metacrilato del N-metil-D-glucammina PM = 278 g/mol

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, in DMSO) [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).

- **Protezione del metacrilato della N-metil-D-glucammina con TMS**



In un pallone a un collo dotato di agitatore magnetico vengono posti: 1 g di metacrilato 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. Per accertarsi che la reazione sia terminata è necessario effettuare uno spettro IR che conferma la scomparsa dei gruppi ossidrilici.

Terminata la protezione, 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 con acqua, che allontana i prodotti indesiderati. L'etere viene quindi portato a secco, in modo da ottenere il prodotto purificato che viene caratterizzato con spettri H-NMR e C-NMR.

Prodotto ottenuto: 2,6 g

Resa reazione = 80%

Reagenti:

Reagenti	Formula bruta	N. CAS	PM (g/mol)
Trimetilsililcloruro	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	75-77-4	108.64
Esametildisilazano	$(\text{CH}_3)_3\text{SiNHSi}(\text{CH}_3)_3$	999-97-3	161.39

Prodotto:

Metacrilato-N-metil-D-glucammina protetto con TMS PM = 643 g/mol

**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.  $\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$ ).

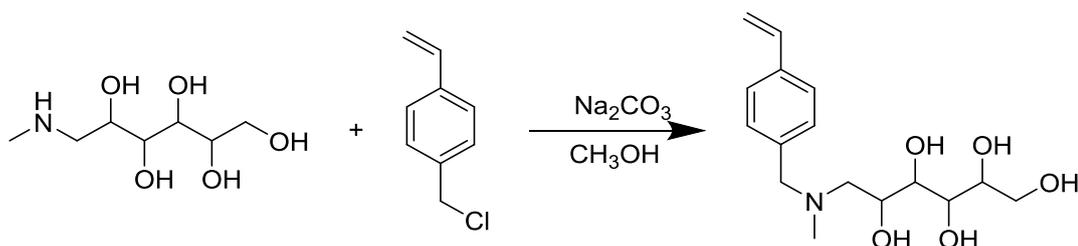
**$^1\text{H}$ NMR (400 MHz, in  $\text{CDCl}_3$ ) [ppm]**

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

**$^{13}\text{C}$ NMR (400 MHz, in  $\text{CDCl}_3$ ) [ppm]**

-1 - 1.1 (15C, Si-CH<sub>3</sub>); 21 (1C,  $\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_3$ ); 32 (1C, N-CH<sub>3</sub>); 52 - 77 (6C, CH + CH<sub>2</sub>); 115 (1C,  $\text{CH}_2=\text{CH}$ ); 140 (1C,  $\text{CH}_2=\text{CH}$ ); 173 (1C, C=O).

- Sintesi del 4-vinilbenzil-N-metil-D-Glucammina (VbNMDG)



N-metil-D-glucammina (9,7 g, 50,0 mmoli) viene sciolta in CH<sub>3</sub>OH, viene poi aggiunta alla soluzione una quantità equimolare di 4-vinil-benzil cloruro (50,0 mmol, 7,63 g). Alla miscela viene aggiunto Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> come base per spostare la posizione di equilibrio verso destra reagendo con l'HCl che si libera durante la reazione.

La reazione procede sotto agitazione per 3 ore a temperatura ambiente. Trascorso questo tempo, la miscela viene filtrata ed il metanolo evaporato. Il prodotto viene purificato per cristallizzazione in cloroformio e poi caratterizzato mediante NMR.

Prodotto ottenuto: 13,5 g

Resa reazione = 87%

Reagenti:

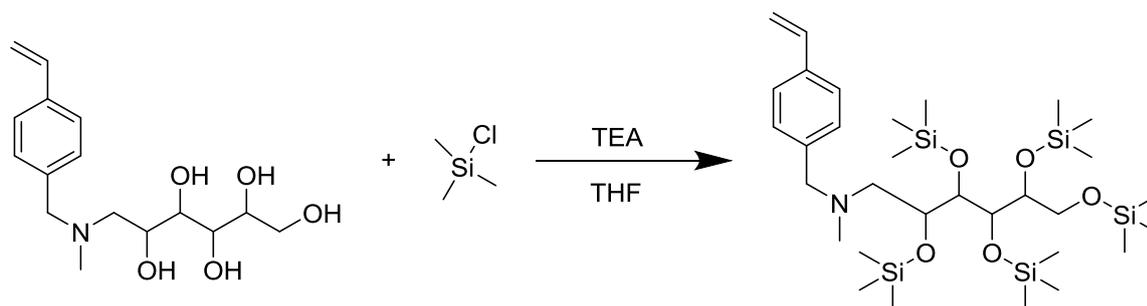
Reagenti	Formula bruta	N. CAS	PM (g/mol)
N-metil-D-glucammina	C <sub>7</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>5</sub>	6284-40-8	195,21
4-vinil-benzil cloruro	H <sub>2</sub> C=CHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> Cl	1592-20-7	152.62

Prodotto: 4-vinilbenzil-N-metil-D-glucammina PM = 311 g/mol

<sup>1</sup>HNMR (400 MHz, in (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO ) [ppm riferiti al TMS]

2.10 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>); 3.31 – 3.84 (m, 8H, CH + CH<sub>2</sub>); 5.22 (dd, 1H, CH=CH<sub>2</sub> cis); 5.85(dd, 1H, CH=CH<sub>2</sub> trans); 6.71 (dd, 1H, CH=CH<sub>2</sub>); 7.35 (m, 4H, CH aromatici).

- **Protezione di 4-vinilbenzil-N-metil-D-glucammina con TMS**



Il monomero (5 g, 16 mmoli) è stato sciolto in THF anidro in un pallone a tre colli. La reazione è stata condotta con un eccesso di cloro-trimetilsilano (TMSC) (15 ml) e TEA (17 ml) in quantità equimolari alla TMSC. La reazione procede in atmosfera di azoto per 3 ore. Dopo la reazione, la miscela è stata filtrata ed essiccata per evaporare il solvente. Il progresso della protezione è stato monitorato mediante spettroscopia IR ed il prodotto caratterizzato mediante NMR.

Prodotto ottenuto: 8,49 g

Resa reazione = 79%

Reagenti:

Reagenti	Formula bruta	N. CAS	PM (g/mol)
Trimetilsililcloruro	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	75-77-4	108.64
Trietilammina	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	121-44-8	101.19

Prodotto:

4-vinilbenzil-N-metil-D-glucammina protetto con TMS PM = 672 g/mol

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

2949 (stretch. C-H); 1679 (stretch. C=O ammidico); 1034 (stretch. C-O); 833 (bend.

$\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$ ).

**$^1\text{H}$ NMR (400 MHz, in  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ) [ppm riferiti al TMS]**

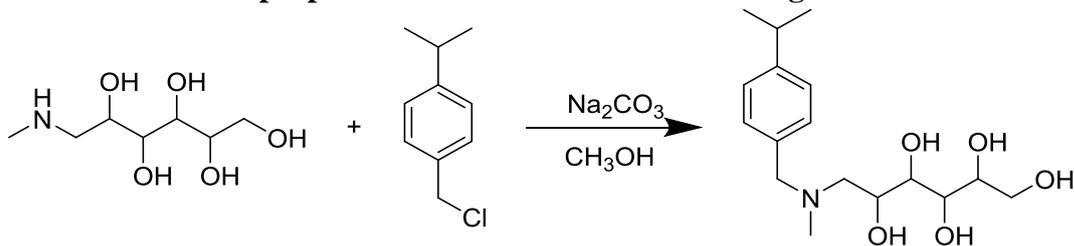
0.04 - 0.2 (m, 45H, Si-CH<sub>3</sub>); 2.15 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>); 3.41 – 4.02 (m, 8H, CH + CH<sub>2</sub>); 5.22 (dd, 1H, CH=CH<sub>2</sub> cis); 5.75(dd, 1H, CH=CH<sub>2</sub> trans); 6.71 (dd, 1H, CH=CH<sub>2</sub>); 7.29 (m, 4H, CH aromatici).

**$^{13}\text{C}$ NMR (400 MHz, in  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ) [ppm riferiti al TMS]**

-0.5 - 1 (15C, Si-CH<sub>3</sub>); 42,8 (1C, N-CH<sub>3</sub>); 59.7 – 77.4 (8C, CH + CH<sub>2</sub>); 112.9 (1C, CH=CH<sub>2</sub>); 136.1 (1C, CH=CH<sub>2</sub>); 125 - 139 (6C, CH + C aromatici).

### 3.1.4. Molecola Modello

- **Sintesi di 4-isopropil-benzil derivato della N-metil-D-glucamina**



N-metil-D-glucamina (2 g, 10 mmoli) è stata sciolta in CH<sub>3</sub>OH e una quantità equimolare di cloruro di 4-isopropilbenzile (1.10 ml) è stata aggiunta alla soluzione. Infine sono stati aggiunti 1.4 g di Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

La reazione è stata condotta sotto agitazione per 3 ore a temperatura ambiente, e la miscela è stata filtrata e essiccata per evaporare il metanolo. Il prodotto viene purificato per cristallizzazione in cloroformio, e caratterizzato mediante NMR.

Prodotto ottenuto: 2,9 g

Resa reazione = 89%

Reagenti:

Reagenti	Formula bruta	N. CAS	PM (g/mol)
N-metil-D-glucamina	C <sub>7</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>5</sub>	6284-40-8	195,21
4-vinil-benzil cloruro	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	2051-18-5	168.66

Prodotto:

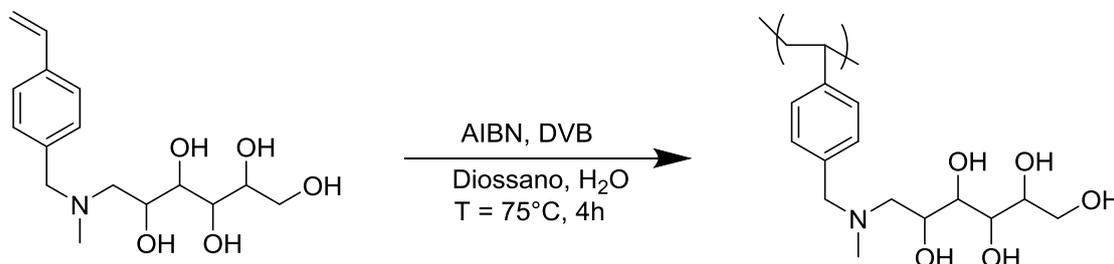
4-vinilbenzil derivato della N-metil-D-glucamina PM = 328 g/mol

**<sup>1</sup>HNMR (400 MHz, in (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO) [ppm riferiti al TMS]**

1.18 (d, 6H, isoCH<sub>3</sub>); 2.10 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>); 2.85 (m, 1H, isoCH); 2.31 – 3.79 (m, 8H, CH + CH<sub>2</sub>); 7.15 (m, 4H, CH aromatici).

### 3.1.5. Polimeri

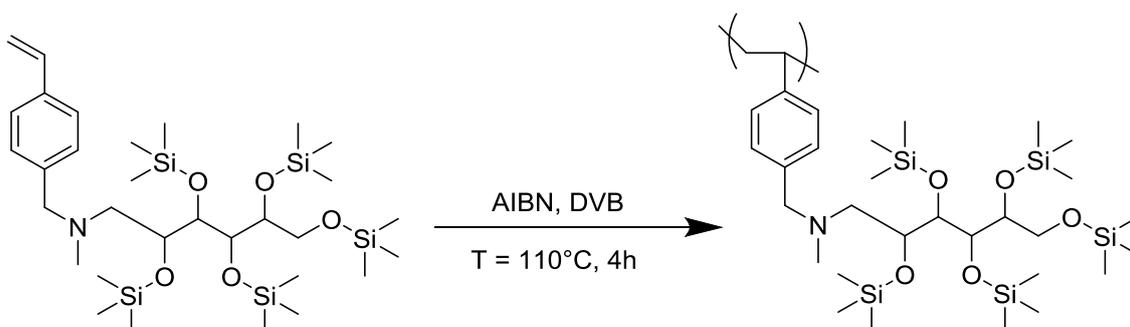
In letteratura è stata riscontrata una sintesi in soluzione per polimerizzare il monomero stirenico non protetto [25].



Viene disciolto il monomero (1g) in una soluzione di 15 ml di acqua e diossano (1:1); vengono aggiunti alla soluzione il DVB (4 mol%) e AIBN (2 mol%). La reazione viene condotta agitando per 4 h sotto atmosfera di azoto a 75°C. Il polimero ottenuto viene estratto e lavato con diossano e acqua distillata e successivamente essiccato in stufa a 50°C. Il prodotto viene caratterizzato mediante IR.

La polimerizzazione del monomero stirenico protetto è stata effettuata in massa a 110 °C utilizzando azo-bis-isobutirronitrile, AIBN (1-5% w/w) come iniziatore termico. Il polimero lavato ed essiccato viene analizzato mediante NMR mostrando la presenza di monomero non reagito.

In una seconda fase, la stessa polimerizzazione è stata effettuata in presenza di un reticolante (1,4-divinilbenzene, DVB). Il polimero viene lavato con soluzione di HF (5%) per 5-10 minuti per deproteggere i gruppi ossidrilici e poi, verrà nuovamente analizzato mediante IR per verificare l'efficacia di questa fase.



## 3.2. Prove di cattura

### 3.2.1. Polimeri

Per questo studio, è stata utilizzata la tecnica riportata in letteratura[25]. La procedura per valutare la ritenzione di arsenico comprende esperimenti di equilibrio in batch. Tutti gli esperimenti sono stati condotti mettendo in contatto per 24 h circa 30 mg di polimeri e 5 mL di soluzione di arseniato di sodio; l'esperimento procede sotto agitazione (140 rpm) a temperatura ambiente. Dopo questo tempo di contatto, i polimeri sono stati filtrati, lavati, e la soluzione trasferita in un matraccio tarato da 50 mL. Le concentrazioni di arsenico sono state determinate mediante spettroscopia ad assorbimento atomico. La quantità di arsenico che viene trattenuto viene calcolata come differenza dalla concentrazione iniziale.

### 3.2.2. Determinazione della concentrazione di arsenico

La concentrazione di arsenico nel filtrato viene misurata mediante spettroscopia ad assorbimento atomico con forno di grafite (GFAAS) utilizzando le condizioni STPGFAA, usando uno spettrometro Perkin Elmer PinAAcle 900T. La curva di calibrazione è stata effettuata utilizzando degli standard acquosi certificati. Il pH viene misurato usando un pH-metro (330 inoLab WTW). Viene utilizzata una soluzione di 500 mgL<sup>-1</sup> di Na<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub>•7H<sub>2</sub>O (Merck). Il pH viene regolato aggiungendo 0,1 M HNO<sub>3</sub> (JT Baker) e controllando con un pH-metro Hanna Hi8424.

### 3.3. Fabbricazione membrane

#### 3.3.1. Sintesi delle particelle di silice

La sintesi di particelle di silice e cristalli colloidali è stata effettuata seguendo la procedura descritta in Casis et al,2010[28]. Le particelle di silice monodisperse sono state sintetizzate con un approccio basato sul metodo di Stöber mediante il processo sol gel.

Nel 1968 Stober e Fink[31], svilupparono un sistema di reazioni per la crescita controllata di particelle di silice con morfologia sferica e di differenti grandezze partendo da una soluzione acquosa di alcossidi di silicio in presenza di ioni ammonio, come catalizzatore. Il metodo sol gel offre un buon controllo dei parametri di sintesi, purezza e controllo delle proprietà a basse temperature.

La preparazione delle nanoparticelle mediante questo metodo consiste in un'idrolisi controllata di precursori organometallici, generalmente un etere metallico, generando una dispersione colloidale di oligomeri inorganici (sol) che reticolando formano una rete tridimensionale (gel).

Le reazioni che spiegano questo processo si possono suddividere in due steps: idrolisi dell'alcossido metallico per formare gruppi idrossili, seguito dalla condensazione di questi con i gruppi alcossidi rimanenti.

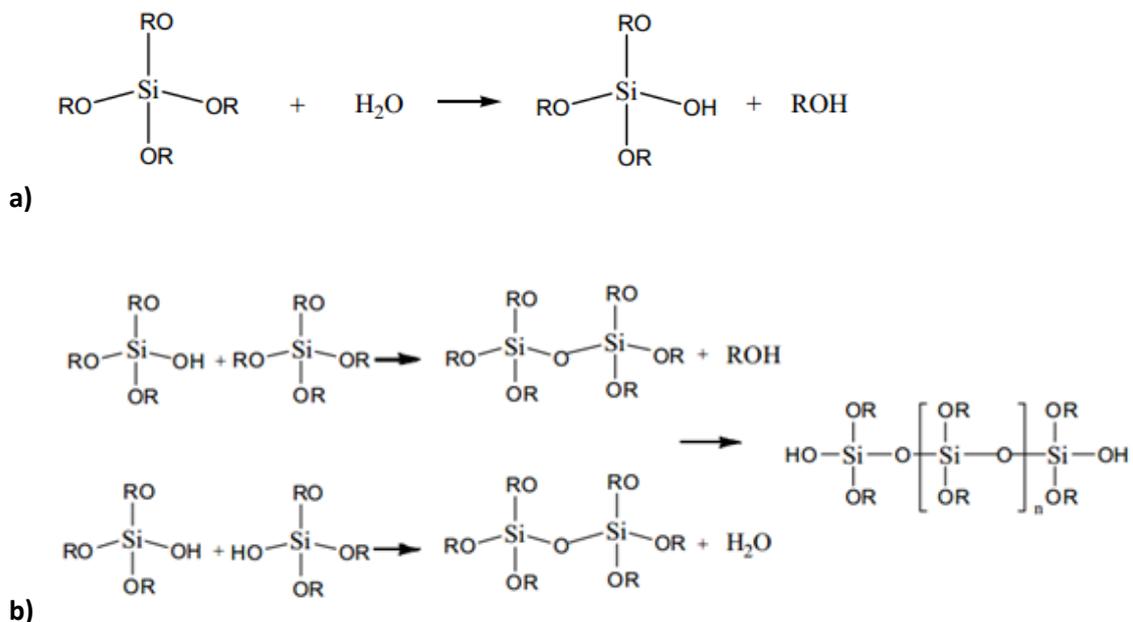
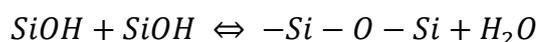
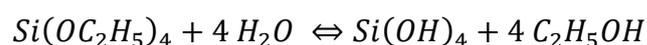


Figura 9 a) Reazione di idrolisi b) Reazione di condensazione

Nello step di condensazione si formano i gruppi Si-O-Si e inoltre si riducono i gruppi idrossili terminali. Le due reazioni possono avvenire simultaneamente.

Differenti condizioni come in rapporto acqua / etere, il pH di reazione, il solvente e la temperatura giocano un ruolo importante che influisce sulla dimensione e la morfologia delle particelle.

Nel caso della silice, il precursore più utilizzato è il tetraidrossisilano (TEOS)



In questo lavoro le particelle sono state sintetizzate partendo da una soluzione di TEOS, (11 mL) ed etanolo (210 mL) miscelati in un pallone. Successivamente sono stati introdotti ammoniaca (11 mL) e acqua deionizzata (17 mL) e lasciato reagire per 4 h. Quindi, ulteriori 11 mL TEOS e 10 mL di acqua sono aggiunti al pallone ancora agitato per 4 ore per consentire ulteriore reazione.

Le nanoparticelle di silice da me preparate sono state ottenute utilizzando le condizioni riportate nella Tabella 3.

**Tabella 3 Condizioni sperimentali utilizzati nella sintesi di particelle di silice**

<b>Metodo di Stöber</b>	
TEOS	2,5 ml
Etanolo	100 ml
Idrossido di ammonio 25%	7,5 ml
Velocità di agitazione	300 rpm
Temperatura	25 °C
Tempo	12 h
Grandezza delle particelle	290 nm

### 3.3.2. Purificazione delle particelle di silice

Per eliminare i reattivi rimanenti, la sospensione di particelle viene trasferita in una membrana tubulare di cellulosa rigenerata, Cellu-Sep T1 che si pone in un bagno di acqua

ultrapura sotto leggera agitazione magnetica. La dialisi procede per 3 giorni, cambiando l'acqua ultrapura una volta al giorno, assicurandoci in questo modo di eliminare tutti i residui.

### 3.3.3. Trasferimento delle particelle di silice in etanolo

La soluzione acquosa con le particelle viene trasferita in etanolo (solvente più volatile che favorisce la deposizione delle particelle per evaporazione dello stesso). Per questo, si eseguono con una centrifugazione della sospensione in un tubo tipo Flacon, in maniera da decantare le particelle e separare le fasi. Viene utilizzata una centrifuga Hettich modello Universal 16 e le condizioni utilizzate per l'operazione sono: 4000 rpm per 15 minuti. Poi si elimina il surnatante e si aggiunge etanolo per risospendere le particelle. Per evitare che le stesse si compattano fortemente, sono state risospese utilizzando un agitatore Vortex e poste in un bagno di ultrasuoni, in questo modo si ottiene una sospensione omogenea.

Le sospensioni sono state lavate per tre volte con etanolo, per assicurarsi la eliminazione dell'acqua.

### 3.3.4. Filtrazione della sospensione delle particelle di silice in etanolo

La sospensione in etanolo viene filtrata in modo da eliminare la possibile presenza di agglomerati di particelle e assicurarsi una distribuzione monodispersa. Se non si ottiene una soluzione monodispersa non la può utilizzare nella produzione di cristalli colloidali, per la produzione si deve ottenere un ordine elevato e periodicità nella struttura. Il filtro che è stato utilizzato è di nitrato di cellulosa Microclar con una dimensione dei pori di 1,2  $\mu\text{m}$ .

### 3.3.5. Preparazione dei cristalli colloidali

Il deposito delle particelle di silice è preparato mediante la tecnica di autoassemblaggio. Per questo scopo, viene utilizzato un becker il quale veniva precedentemente lavato con alcol etilico per eliminare le possibili impurezze. Nel becker i supporti di vetro venivano posti in posizione verticale e veniva introdotta la sospensione in maniera tale da sommergerli. Poi si procede con l'evaporazione del solvente.

L'evaporazione può avvenire a temperatura ambiente, impiegando circa 4 giorni, o in stufa per ridurre il tempo. In lavori precedenti [28] si osserva che ponendolo in stufa a 100 °C diminuisce notevolmente il tempo arrivando a 120 minuti approssimativamente e allo stesso modo si mantiene lo spessore del deposito, con una buona copertura uniforme per tutto il supporto. Una volta che evapora il solvente, si ottiene un supporto con le particelle che risultano ben aderenti e in contatto tra loro. Con questo lavoro, si sono ottenuti depositi, per evaporazione dell'alcol etilico a una temperatura di 50 °C in stufa, in un tempo approssimativo di 2-3 giorni.[28]

### 3.3.6. Preparazione della soluzione di polimerizzazione

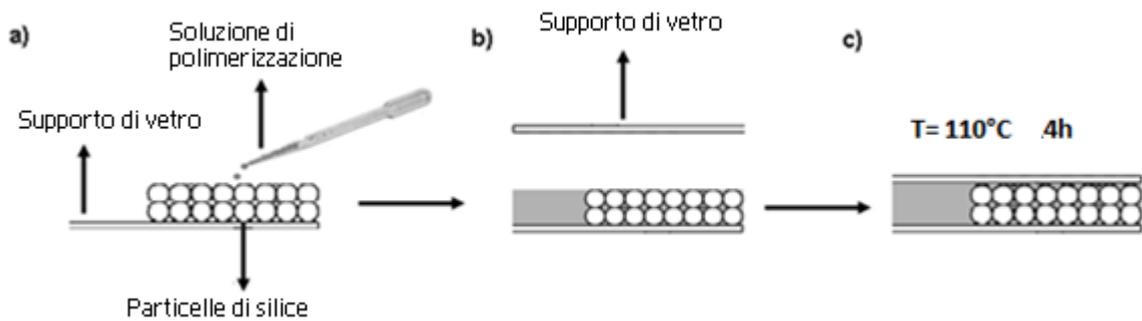
La formulazione comporta la preparazione di miscele con VbNMDG protetto (monomeri funzionalizzati), DVB come agente reticolante, e AIBN come iniziatore.

**Tabella 4** Formulazione miscele di polimerizzazione

<b>Monomero</b>	<b>Peso (g)</b>	<b>AIBN (%mol)</b>	<b>DVB (%mol)</b>
VbNMDG protetto	0,2	3	8
VbNMDG protetto	0,1	3	8
VbNMDG protetto	0,1	3	16
VbNMDG protetto	0,1	3	32

### 3.3.7. Infiltrazione

La procedura per fabbricare pellicole è mostrata in figura 11. La miscela omogenea viene aggiunta goccia a goccia su uno strato di silice colloidale depositato su un supporto di vetro. Un altro metodo utilizzato è di posizionare sulla pellicola di silice due altri supporti di vetro che sono mantenuti insieme, formando una struttura a "sandwich" che viene posta poi verticalmente nella formulazione sopra descritta, la miscela risalirà così per capillarità lungo le pareti della struttura.



**Figura 10** Infiltrazione (a,b) e processo di polimerizzazione (c).

### 3.3.8. Polimerizzazione

La polimerizzazione viene eseguita seguendo la stessa procedura utilizzata per la polimerizzazione in massa. È stato posto il vetrino o i “sandwich” dentro la stufa a  $T = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$  per 4 ore.

### 3.3.9. Attacco con acido fluoridrico

Le particelle di silice e le protezioni del monomero sono state rimosse immergendo il sistema per 24 h in una soluzione al 5% di acido fluoridrico. Infine, il film di polimero risultante viene lavato con acqua distillata.

L’acido fluoridrico dissolve le particelle di silice, lasciando una matrice polimerica con pori di grandezza corrispondente alla grandezza delle particelle utilizzate per la fabbricazione della lamina. L’esistenza di punti o zone di contatto particella-particella dove la soluzione del monomero non riesce a introdursi, si generano punti di connessione tra i pori. La grandezza di questi pori dipende dalle proprietà fisiche e principalmente dalla viscosità del monomero utilizzato.

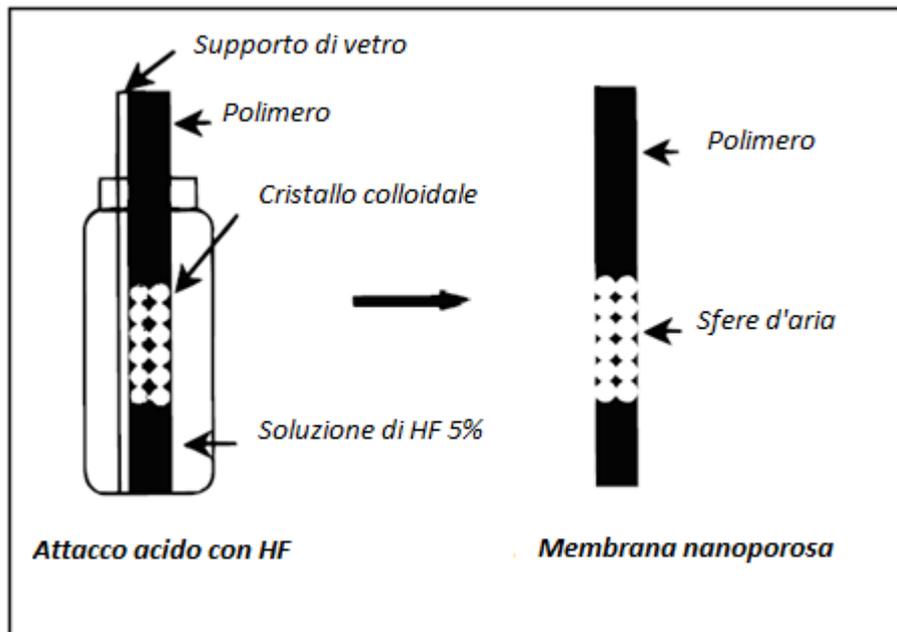


Figura 11 schema dell'attacco del HF per ottenere membrane nanoporose

### 3.3.10. Caratterizzazione

- Dimensione e morfologia

Particelle di silice e film porosi sono stati analizzati mediante microscopia elettronica a scansione (SEM) con uno strumento JEOL JSM-840A e JEOL JSM 35C per analizzare la dimensione dei pori e la loro morfologia.

La distribuzione granulometrica delle particelle di silice sintetizzate sarà determinata mediante Dynamic Light Scattering (DLS), utilizzando uno strumento Malvern Nanosizer 2000.

- Capacità di cattura del arsenico da parte di un film nanostrutturato

La capacità di catturare arsenico sarà condotta nello stesso modo come è stato descritto per il polimero.

## 4. DISCUSSIONE RISULTATI

### 4.1. Sintesi di sistemi per la cattura del As

Per la sintesi sono stati utilizzati due tipi di monomeri: 4-vinilbenzil-N-metil-D-glucammina e metacrilato della N-metil-D-glucammina, partendo dal derivato stirenico e da quello metacrilico. Le sintesi constano di due passaggi:

- Attacco del N-metil-D-glucammina (NMDG) al derivato stirenico o al derivato metacrilico;
- Protezione dei gruppi ossidrilici della N-metil-D-glucammina con gruppi trimetilsilanicici (TMS);

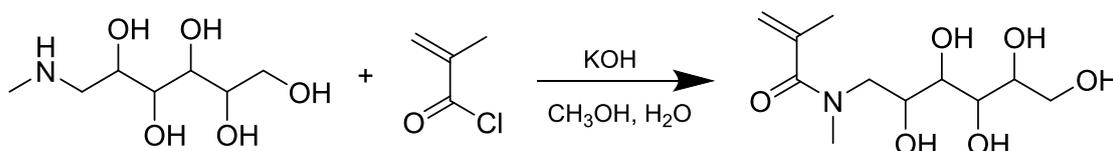
Le sintesi sono state effettuate in entrambi gli ordini, sia partendo dall'attacco del monomero insaturo alla glucammina seguita dalla sua protezione con gruppi trimetilsilanicici, sia dalla sua protezione seguita dalla reazione con il monomero insaturo.

Studi precedenti hanno evidenziato che risulta essere migliore, in quanto permette di avere valori di rese più alti, l'attacco del monomero al NMDG seguito dalla protezione. Perciò fin dal principio è stato deciso di seguire questa strada.

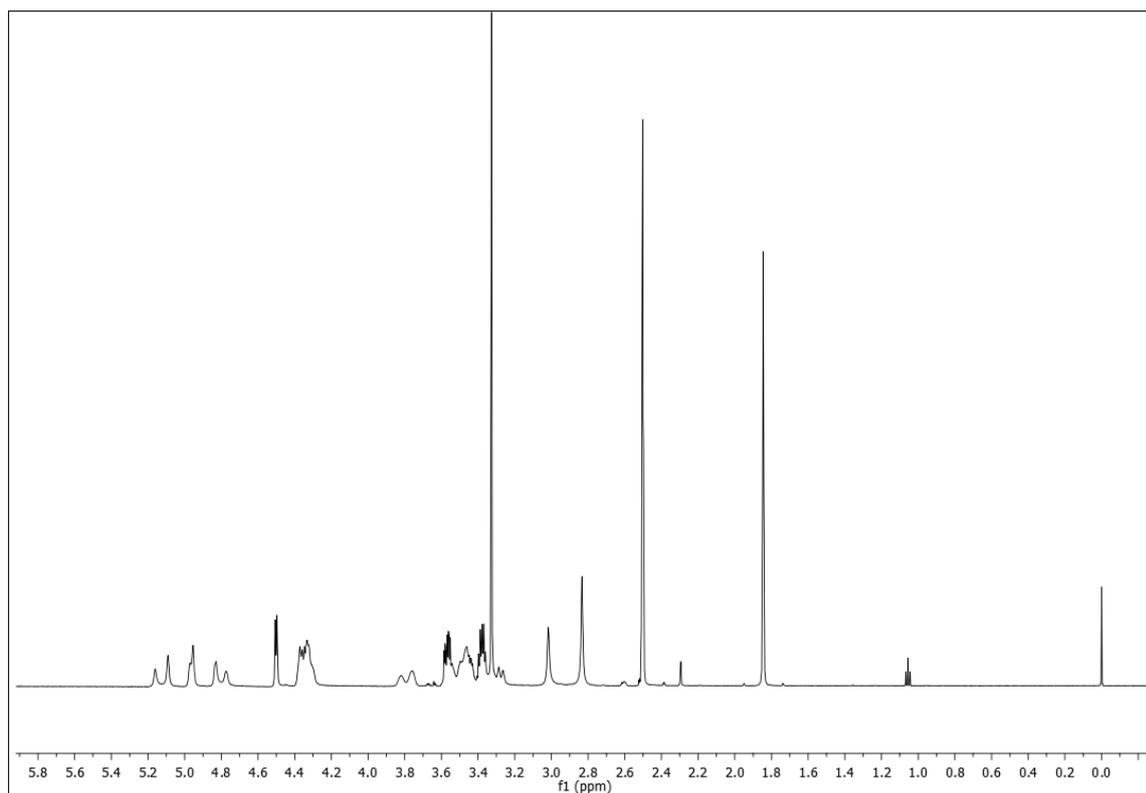
#### 4.1.1. Derivato metacrilico

- Sintesi del metil metacrilato del NMDG

Il lavoro parte dalla sintesi del monomero metacrilico della N-metil-D-glucammina. Il gruppo di polimeri della facoltà di chimica industriale di Bologna ha condotto negli anni passati un grosso lavoro di ricerca su questo argomento e sono stati messi a punto metodi per sintetizzare un monomero liquido avente come gruppo funzionale la NMDG. Da questi studi è emerso che il metodo migliore di sintesi consiste nel fare reagire inizialmente la NMDG con il metacrililcloruro per poi proteggere i gruppi ossidrilici con il trimetilsilano.



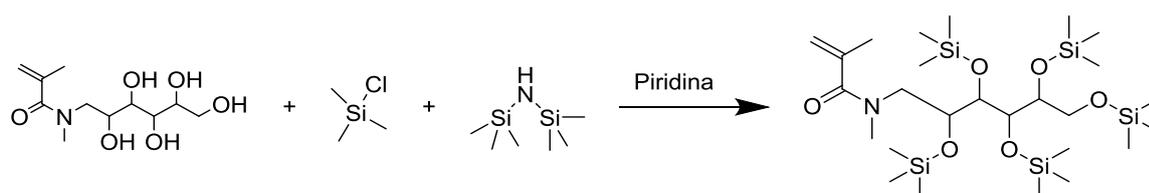
Di seguito sono riportati gli spettri NMR del prodotto cristallizzato.



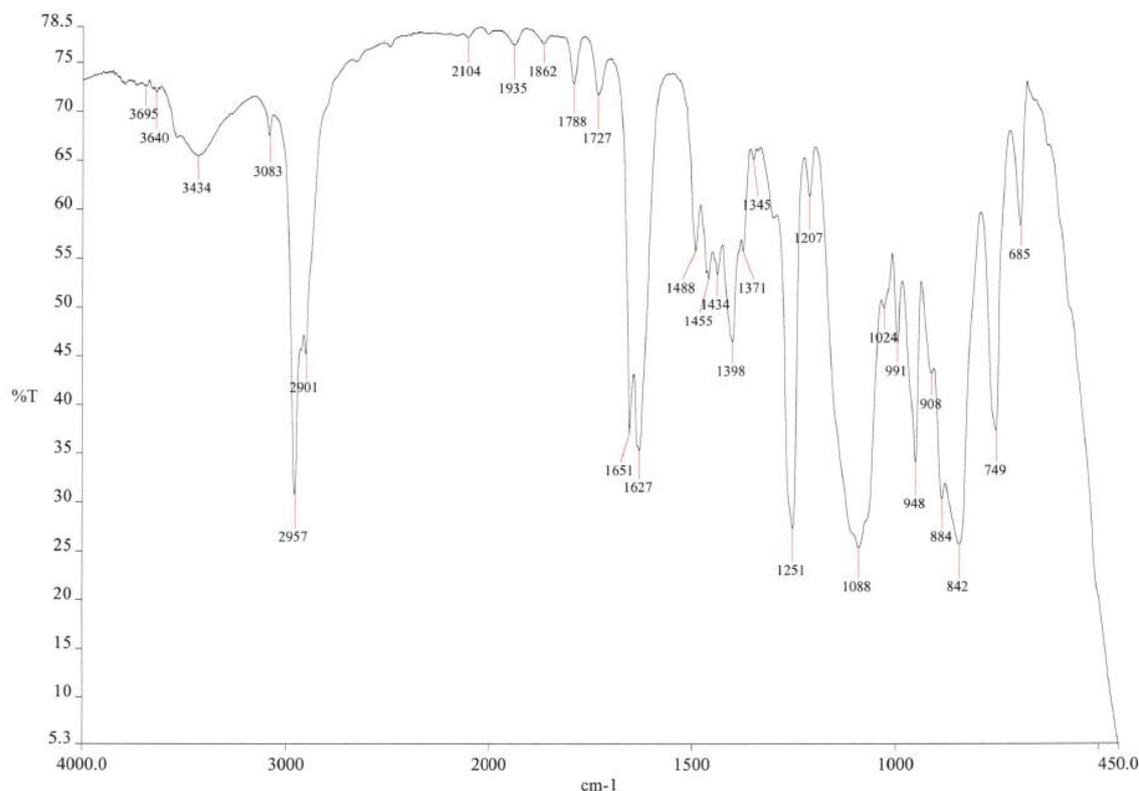
**Figura 12 Spettro  $^1\text{H-NMR}$  del metacrilato della NMDG, solvente  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$**

- Reazione di protezione del metacrilato della NMDG con TMSCl

Le condizioni di reazione per la protezione sono state decise osservando i vecchi risultati sperimentali. Questa procedura utilizza piridina come solvente e esametildisilazano (EMDS) e TMSCl come reagenti.



La reazione di protezione viene condotta a temperatura ambiente sotto forte agitazione. A 2 ore di reazione viene effettuato un prelievo per accertarsi via IR che la reazione sia andata a completezza (scomparsa dei gruppi ossidrilici).



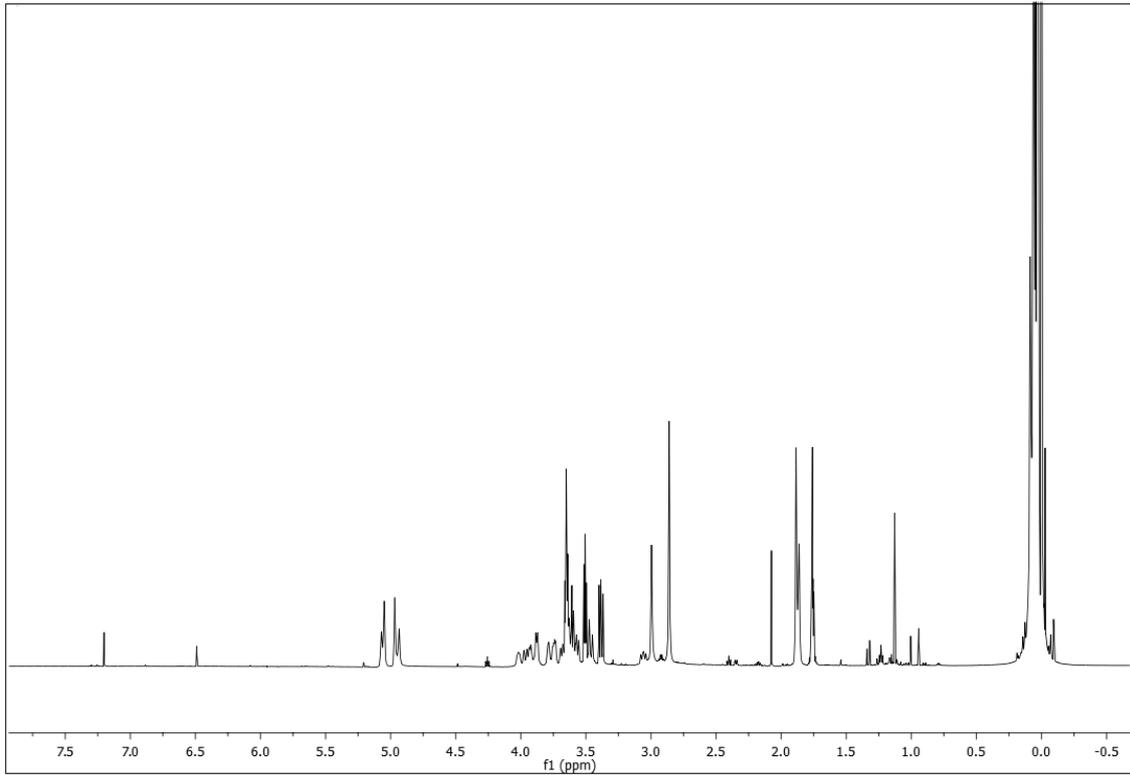
**Figura 13 Spettro FT-IR del metil metacrilato del NMDG protetto con TMS**

Dallo spettro FT-IR si osserva una leggera presenza di ossidrili (picco a  $3434\text{ cm}^{-1}$ ), si è deciso di mantenere, per sicurezza, altri 30 minuti la reazione senza avere ulteriori variazioni della intensità di questo picco. Per quantificare la effettiva protezione di tutti i gruppi ossidrili ci si baserà sulle analisi NMR, che verranno effettuate sul prodotto finale.

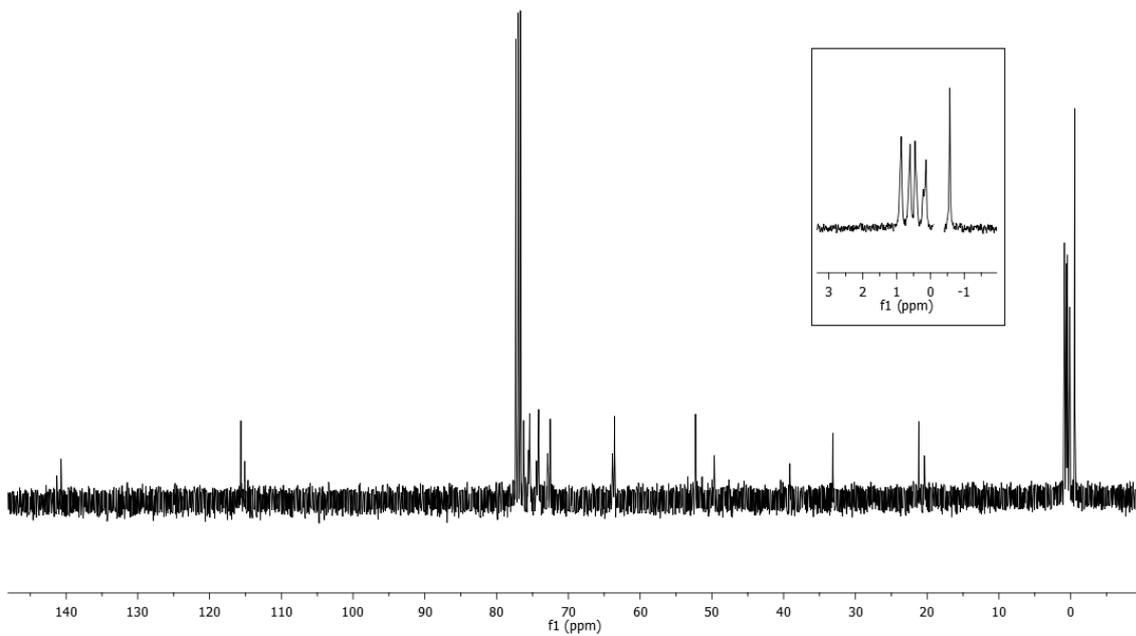
Dopo aver filtrato il prodotto e portato a secco con la pompa meccanica, questo viene lavato con etere etilico e sono stati eseguiti 5 lavaggi con 10 ml d'acqua in un imbuto separatore. Infine il prodotto viene seccato all'evaporatore rotante e pompa meccanica.

Nonostante i lavaggi, si può osservare dallo spettro NMR la presenza nel prodotto di piridina (solvente di reazione). È stato quindi necessario eseguire una distillazione in bolla per la sua eliminazione.

Dallo spettro  $^{13}\text{C}$ -NMR si può osservare la buona riuscita della protezione, dovuta alla presenza di 5 picchi nell'intervallo da 1 a -1 ppm attribuibili ai 5 gruppi TMS inseriti nella molecola.



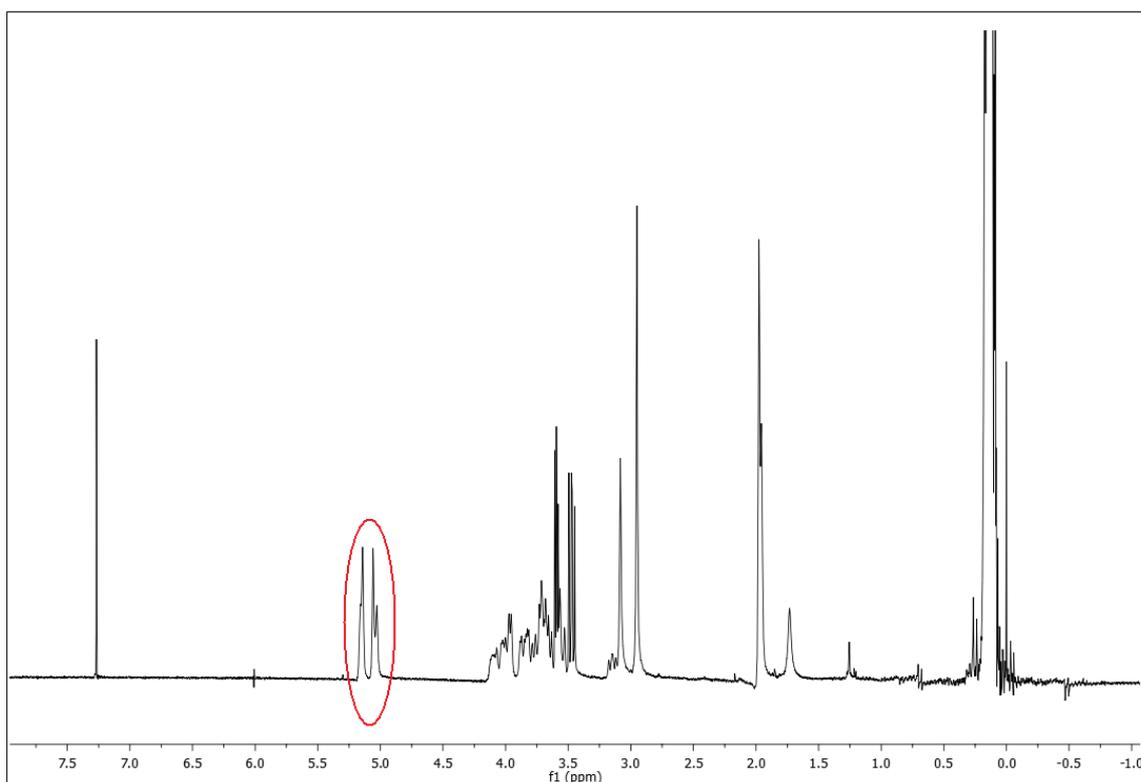
**Figura 14** Spettro  $^1\text{H-NMR}$  del metacrilato della NMDG protetto con TMS, solvente  $\text{CDCl}_3$



**Figura 15** Spettro  $^{13}\text{C-NMR}$  del metacrilato della NMDG protetto con TMS, solvente  $\text{CDCl}_3$ , nel riquadro si osservano i cinque picchi del TMS

- Test di polimerizzazione del metacrilato della NMDG protetto con TMS

Viene effettuata a seguito della purificazione una prova di polimerizzazione radicalica: il monomero (0,5 g) addizionato di un 2% in moli di AIBN come iniziatore termico è stato introdotto in stufa a 110°C. Dopo 3 ore si è osservato un leggero imbrunimento del colore. Dopo 5 ore non sono stati osservati ulteriori cambiamenti nell'aspetto del prodotto e si è deciso di interrompere il riscaldamento. Il prodotto è stato quindi analizzato mediante NMR.



**Figura 16 Spettro  $^1\text{H-NMR}$  prova di polimerizzazione a 110 °C del metacrilato della NMDG protetto con TMS utilizzando AIBN come iniziatore solvente  $\text{CDCl}_3$**

Dallo spettro NMR risulta evidente come la polimerizzazione non sia andata a buon fine, in quanto a 5.05 e 5.12 si ritrova il doppietto caratteristico del doppio legame metacrilico, legame che non si sarebbe evidenziato in caso di polimerizzazione.

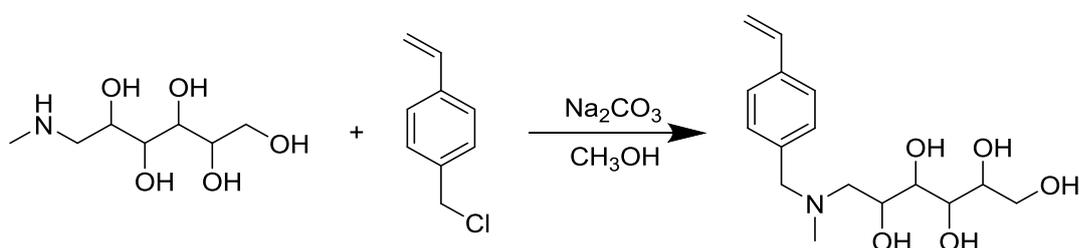
Molto probabilmente la mancata polimerizzazione può essere dovuta alla presenza, anche se in piccola quantità di impurezze, difficili da rimuovere interferenti con il processo di polimerizzazione. I derivati timetilsililici sono infatti normalmente caratterizzati da una

certa sensibilità alle condizioni di pH, questo associato alla consistenza del prodotto ne ha limitato la possibilità di effettuare una efficace purificazione.

#### 4.1.2. Derivato stirenico

- Sintesi di 4-vinilbenzil-N-metil-D-glucammina (VbNMDG)

A causa del fallimento della prova di polimerizzazione, è stato deciso di preparare un altro monomero, legando la NMDG al residuo stirenico utilizzando 4-vinilbenzil cloruro, che altri gruppi di ricerca stanno studiando per lo stesso scopo.[25][24]



Lo svantaggio consiste, come nel caso precedente che il monomero finale è solido e non permette la infiltrazione di uno strato di silice colloidale. Ciò ne rende impossibile una polimerizzazione in massa allo scopo di formare una membrana. Sarà quindi necessario anche in questo caso l'utilizzo di una protezione che permetta di ottenere un monomero caratterizzato da una certa fluidità.

Se per la sintesi non sono stati riscontrati particolari problemi, la procedura di cristallizzazione è risultata problematica. In un primo momento è stato disciolto il monomero in cloroformio alla sua temperatura di ebollizione. La miscela così raffreddata a temperatura ambiente è stata posta in frigorifero. Dopo 2 giorni non erano presenti cristalli; per questo motivo il prodotto è stato disciolto nella minima quantità di solvente a caldo e riposto in congelatore. Dopo un giorno si sono osservati i primi cristalli e dopo sei giorni la completa cristallizzazione.

Lo spettro NMR mostra l'ottenimento di un prodotto puro contenente una piccola quantità residua di solvente di cristallizzazione.

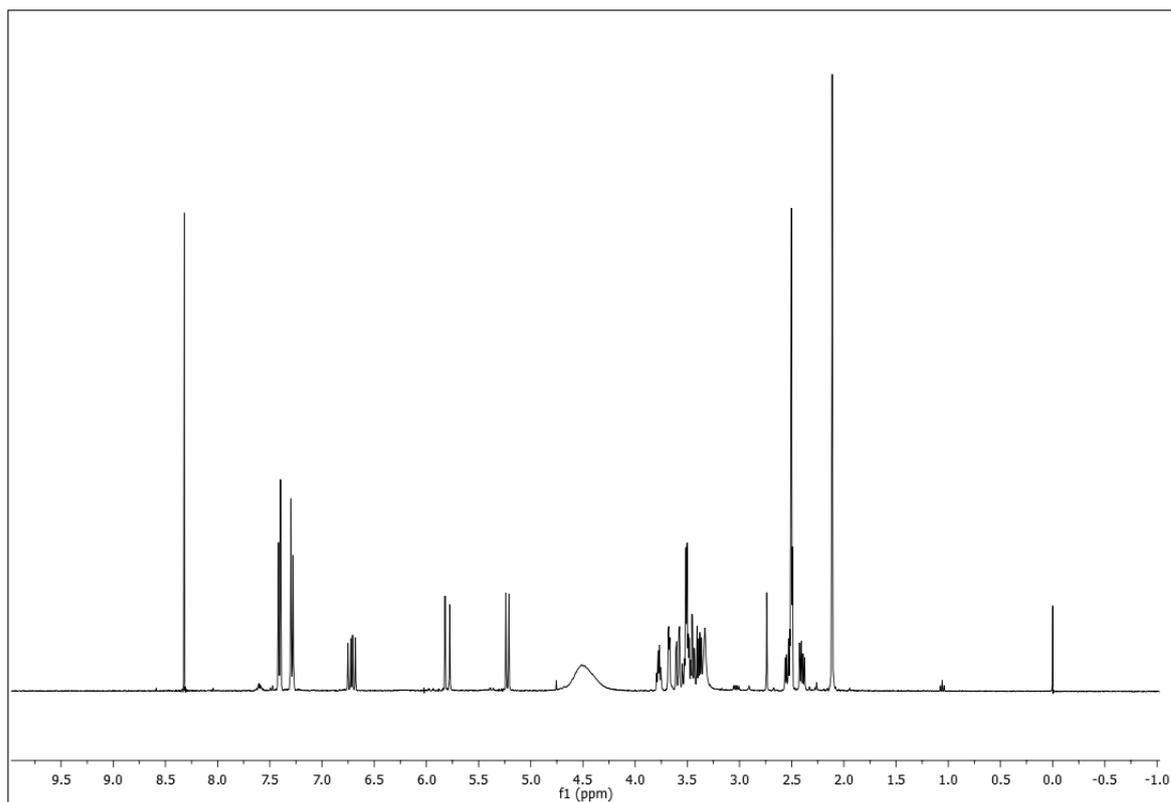
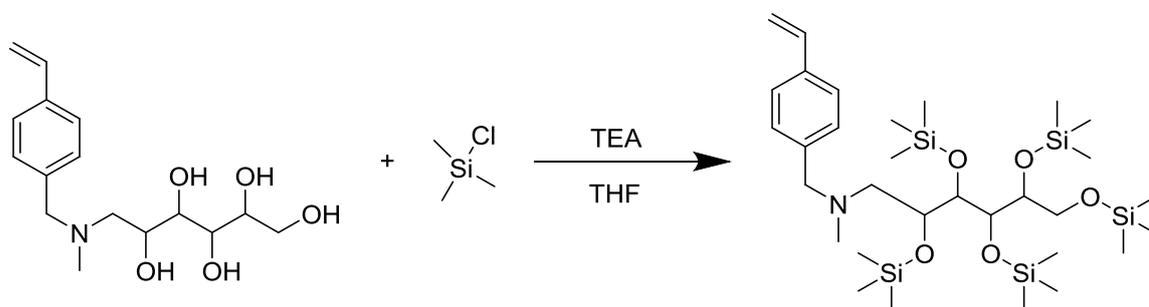


Figura 17 Spettro  $^1\text{H-NMR}$  di 4-vinilbenzil-N-metil-D-glucammina, solvente  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$

- Reazione di protezione di 4-vinilbenzil-N-metil-D-glucammina con TMS

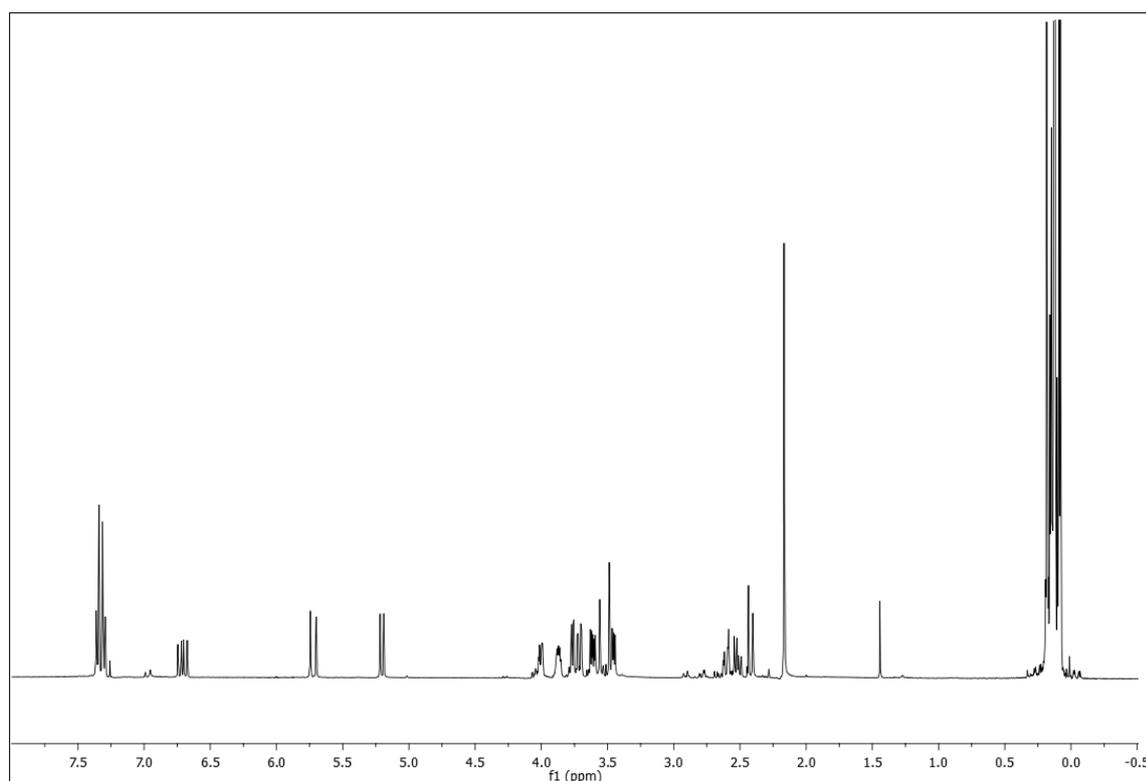
Per risolvere il problema di avere il monomero allo stato solido, si è deciso di proteggerlo, utilizzando la procedura riportata nella parte sperimentale. Si è scelto, visto i risultati precedenti, di provare una strada di protezione che non prevedesse l'uso della piridina come solvente, a causa dei problemi riscontrati nella sua rimozione.



La reazione di protezione è durata 3,5 h; la fine della reazione è stabilita tramite uno spettro IR dove si è potuto osservare che non era più presente il picco caratteristico degli -OH. (Frequenza caratteristica:  $3650\text{-}3590\text{ cm}^{-1}$ ).

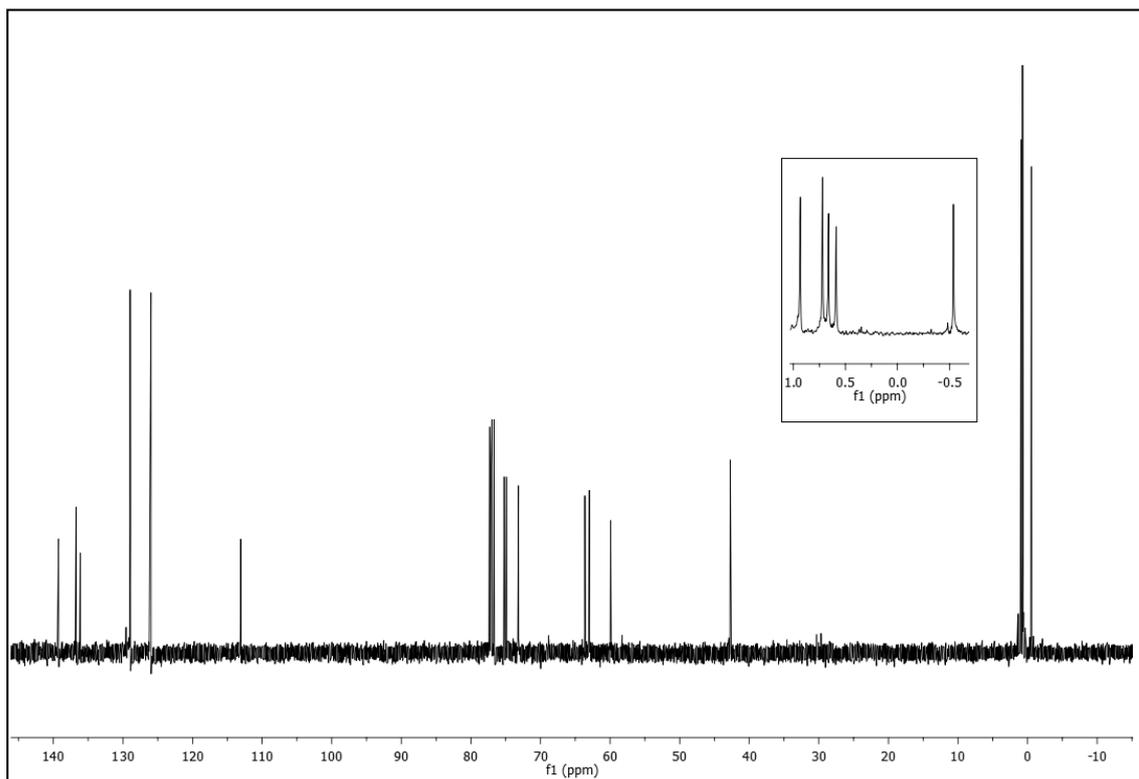
La miscela di reazione viene filtrata su bukner e dopo la rimozione del solvente prima all'evaporatore rotante e successivamente alla pompa meccanica, si ottiene un liquido viscoso. Questo viene quindi disciolto in 10 ml di etere etilico e lavato con acqua (5x10mL). Dopo anidificazione della fase organica con solfato di sodio anidro e rimozione del solvente si ottiene un liquido viscoso.

Vengono riportati qui di seguito gli spettri NMR del campione ottenuto confermando la totale protezione dei gruppi ossidrilici



**Figura 18**  $^1\text{H}$ -NMR di 4-vinilbenzil-N-metil-D-glucamina con TMS, solvente  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$

Inoltre dallo spettro  $^{13}\text{C}$ -NMR di questo prodotto si può osservare che sono presenti 5 picchi tra 1 e -0,5 ppm che sono attribuibili ai 5 gruppi protettori che sono stati legati alla molecola, confermando ulteriormente la riuscita protezione dei gruppi ossidrilici.



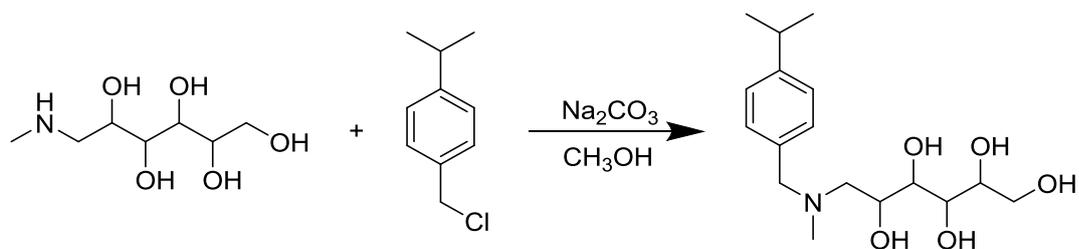
**Figura 19**  $^{13}\text{C}$ -NMR di 4-vinilbenzil-N-metil-D-glucamina con TMS, solvente  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ , nel riquadro è presente un ingrandimento dei cinque picchi del TMS

- Test di polimerizzazione di 4-vinilbenzil-N-metil-D-glucamina con TMS

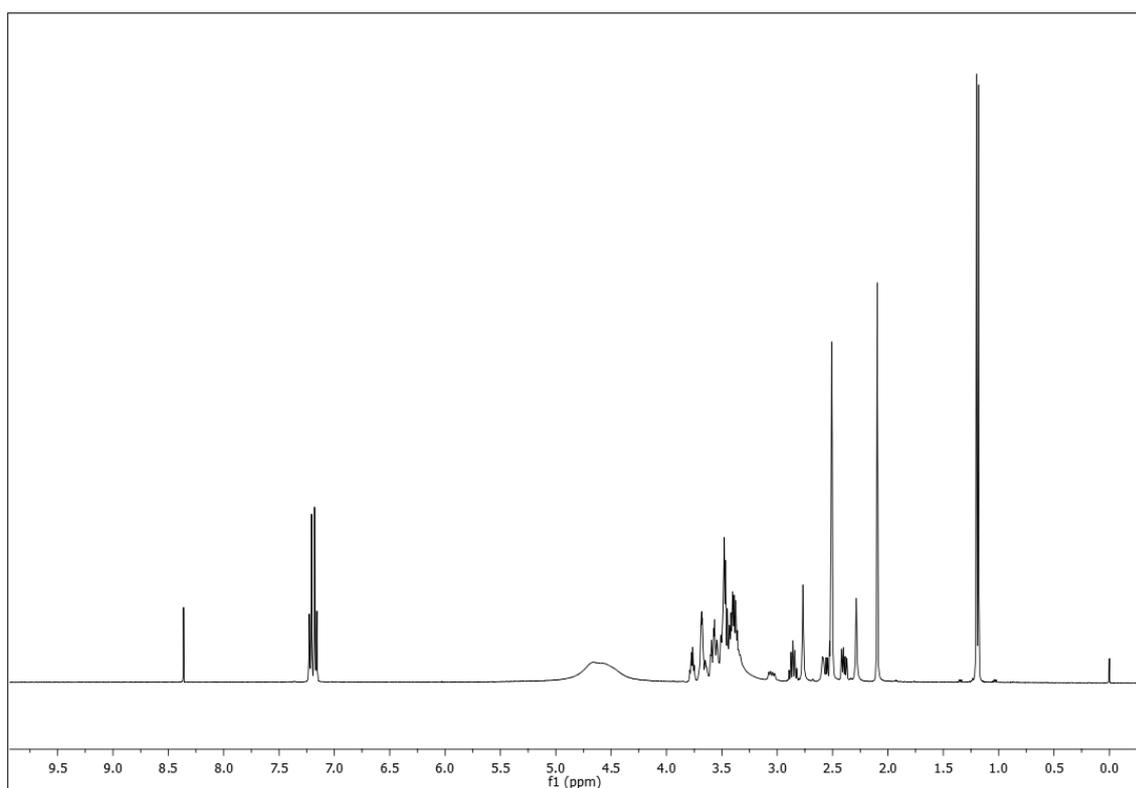
La prova di polimerizzazione avviene con 0,5 g di prodotto a cui viene aggiunto un 2% in mol di AIBN posti in stufa a  $110^\circ\text{C}$ . Dopo un'ora è stato osservato un cambiamento di consistenza: il prodotto passa da liquido viscoso a solido. Il polimero è stato rimosso dalla stufa dopo 3 ore, dopo di che è stato eseguito uno spettro NMR indicante la presenza di monomero non reagito.

#### 4.1.3. Modello stirenico

La sintesi di questo prodotto è stata pensata per ottenere un modello che potesse mimare il comportamento del polimero stirenico evidenziandone le eventuali variazioni di comportamento in funzione delle dimensioni molecolari. Si è deciso perciò di legare la NMDG al 4-isopropil-benzil cloruro, mantenendo le stesse condizioni di sintesi del monomero metacrilico.



La procedura è riportata nella parte sperimentale. Il prodotto infine è stato caratterizzato con uno spettro NMR.



**Figura 20 Spettro  $^1\text{H-NMR}$  di 4-isopropil-benzil-N-metil-D-glucammina, solvente  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$**

#### 4.1.4. Scale up della sintesi della 4-vinilbenzil-N-metil-D-glucammina e studio della sua polimerizzazione

Visti i risultati soddisfacenti nella preparazione della VbNMDG e la mancata polimerizzazione del corrispondente derivato metacrilico, è stato possibile realizzare la sintesi in maggiori quantità solo del derivato stirenico.

La sintesi è stata effettuata mantenendo le stesse condizioni di quella precedente, raddoppiando però i volumi. Il prodotto ottenuto è stato poi caratterizzato con uno spettro NMR.

La reazione di protezione, ha causato maggiori problemi rispetto a quella precedente. Nonostante fossero state utilizzate le stesse condizioni, dopo 3,5 h era ancora presente il picco tipico degli ossidrilici nello spettro IR. È stato perciò deciso di aggiungere una ulteriore quantità equimolare a quella iniziale sia di TMSCl che di TEA. Dato l'elevata quantità di cloridrato di trimetilammonio formatosi la filtrazione è risultata molto complicata.

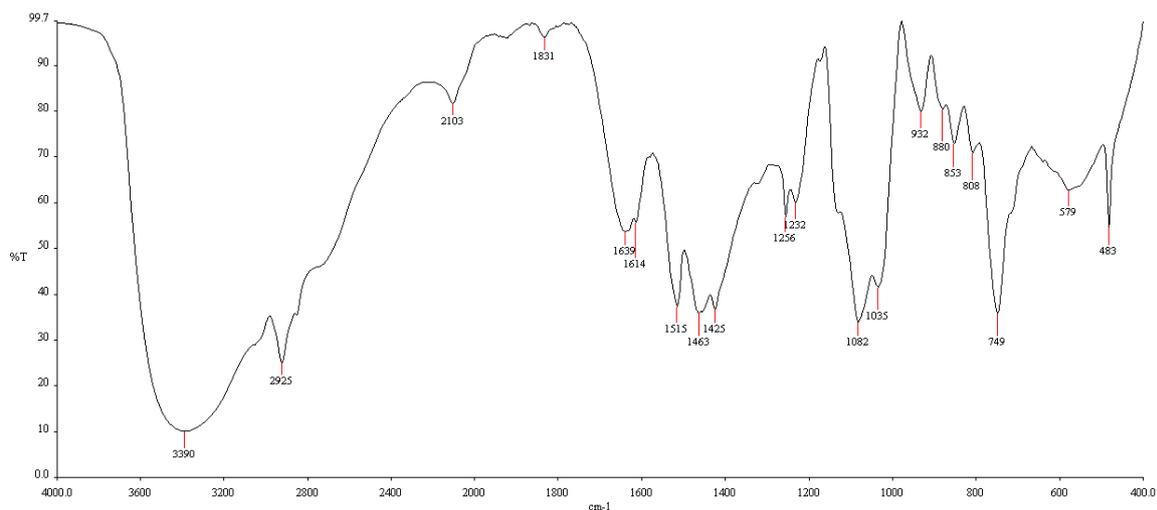
La soluzione filtrata è stata successivamente seccata all'evaporatore rotante e alla pompa meccanica. La purezza del prodotto è stata verificata mediante la registrazione di uno spettro NMR.

- Polimerizzazione in massa

Inizialmente viene riproposto l'esperimento di polimerizzazione senza agente reticolante precedentemente effettuata. Si pongono 0,1g della VbNMDG protetta con TMS in una fiala e si aggiunge il 2% in moli di AIBN come iniziatore. Una volta che l'iniziatore si scioglie nel monomero la miscela viene posta in stufa a 110°C. Dopo 1 h si è osservato un leggero imbrunimento, il monomero comunque non si è trasformato in solido e, dopo 5 ore non si sono osservati ulteriori cambiamenti, perciò è stato deciso di terminare il riscaldamento.

Successivamente è stata effettuata una nuova prova di polimerizzazione; sono stati miscelati 0,2 g della VbNMDG protetta con TMS con un 3% in moli di AIBN e 8% in moli di 1,4-DVB come reticolante. La reazione è stata condotta nelle stesse condizioni precedenti. Dopo 4 ore si può osservare un cambio di consistenza. Non è stato però possibile effettuare un'analisi NMR, in quanto il reticolante non permetteva la dissoluzione del prodotto in nessun solvente deuterato.

Questo prodotto è stato infine deprotezionato dal gruppo trimetilsililico immergendolo in una soluzione di HF al 5 % per 10 minuti. Il prodotto è stato filtrato seccato ed è stata effettuata un'analisi IR che ne ha confermato la deprotezione.



**Figura 21 Spettro FT-IR del copolimero contenente 4-vinilbenzil-N-metil-D-glucamina protetta con TMS dopo deprotezione in HF 5%**

Il picco che si vede a  $3390\text{ cm}^{-1}$  indica la deprotezione dei gruppi ossidrilici.

- Polimerizzazione in solvente

A causa dei problemi iniziali riscontrati nella polimerizzazione in massa, si è deciso ugualmente di provare a copolimerizzare il VbNMDG con 1,4-DVB per avere dei prodotti di confronto per le prove di cattura dell'arsenico.

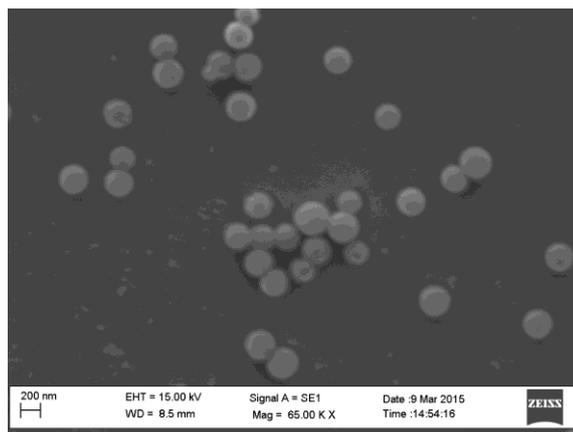
In letteratura è riportata una procedura per polimerizzare il 4-vinilbenzil derivato della NMDG supportato su montmorlita [26].

La polimerizzazione che è stata effettuata, dopo aver accuratamente distillato il diossano, ha riportato un buon esito: dopo 1 ora di reazione il polimero aveva già iniziato a precipitare. La reazione è stata fermata dopo 4 ore, il prodotto è stato seccato all'evaporatore rotante. Anche per questo prodotto non si è potuta effettuare la caratterizzazione con NMR a causa della presenza del reticolante. La resina è stata utilizzata per effettuare le prove di cattura dell'arsenico.

## 4.2. Fabbricazione di membrane nanostrutturate

### 4.2.1. Dimensioni delle particelle di silice

Sono state sintetizzate nano-particelle di silice, operando nelle condizioni sperimentali che dovevano permettere di ottenerle con un diametro di 290 nm. I valori del diametro e la distribuzione media, sono stati calcolati mediante l'utilizzo di analisi DLS e SEM.

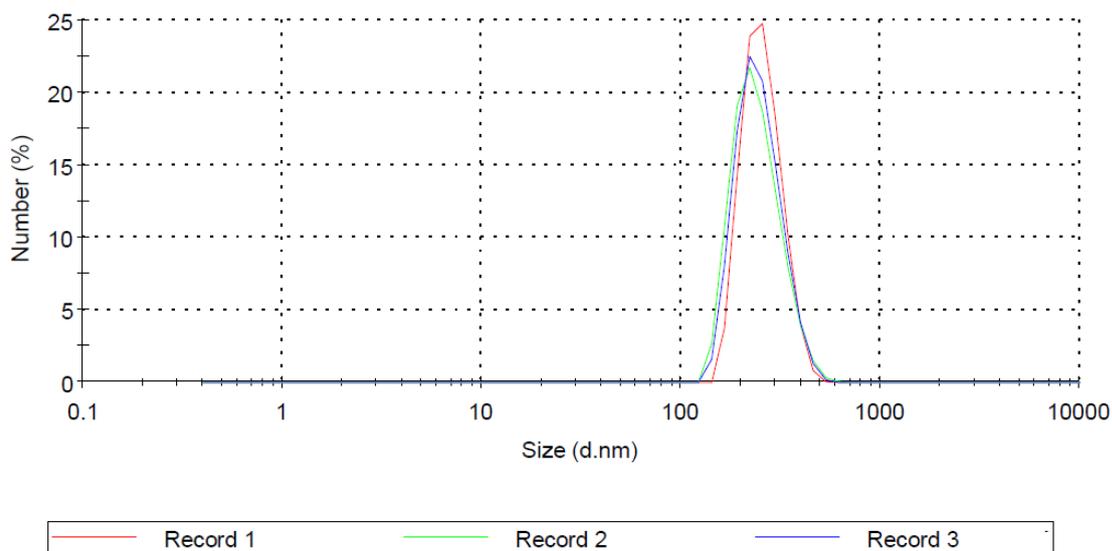


**Figura 22** Microscopia delle nanoparticelle di SiO<sub>2</sub> ottenute con il SEM

I risultati ottenuti con le due tecniche risultano simili. Si è ottenuto un valore maggiore per il metodo DLS rispetto al SEM. Questo può essere dovuto al fatto che il primo metodo calcola un raggio idrodinamico, che include le molecole d'acqua solvate, invece il secondo esegue la misura sottovuoto, permettendo di eliminare l'acqua rimanente nel colloide.

Diametro DLS (nm)	Diametro SEM (nm)
274 ± 4	263 ± 15

Il risultato fornito dal DLS è un valore mediato su tre misure effettuate, prendendo in considerazione la distribuzione numerale, dato più simile a quello che si ottiene con il SEM. I valori ottenuti mostrano una buona similitudine con il valore atteso.

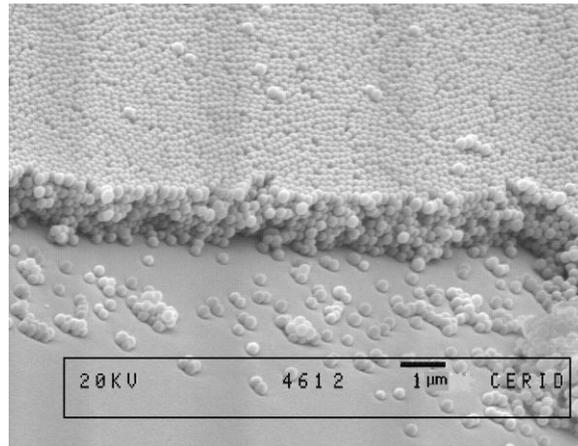


**Figura 23 Distribuzione della dimensione delle particelle di silice ottenute con il metodo di analisi DLS**

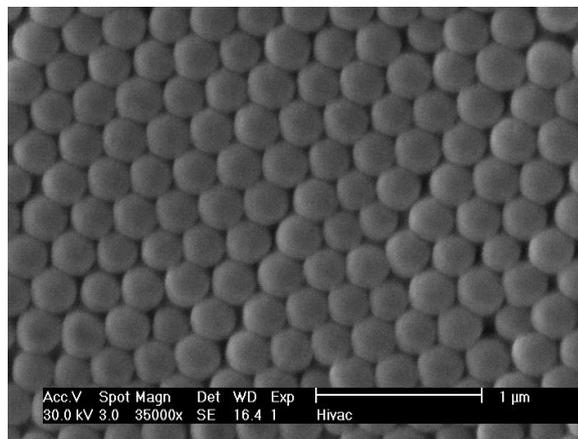
#### 4.2.2. Deposizione delle nanoparticelle su supporto di vetro

I cristalli colloidali sono ottenuti a partire dalle particelle di silice precedentemente preparate. In un becker da 25 ml, è stata introdotta la sospensione delle nanoparticelle di silice in alcool etilico (vedi 3.3.3.). Si sono posti 4 supporti di vetro in posizione verticale, appoggiati alla parete del becker, infine questo è stato messo in stufa, alla temperatura di 50 °C. Ripetendo la procedura si sono prodotti 16 supporti di vetro con cristalli colloidali.

Dalle analisi SEM si osserva un ordine compatto delle particelle, positivo per l'ottenimento di film con morfologia controllata.



**Figura 24** Deposizione nanoparticelle di silice ottenuti con la tecnica di autoassemblaggio vista laterale



**Figura 25** Deposizione nanoparticelle di silice ottenuti con la tecnica di autoassemblaggio vista superficiale

#### 4.2.3. Polimerizzazione della 4-vinilbenzil-N-metil-D-glucammina protetta in membrana

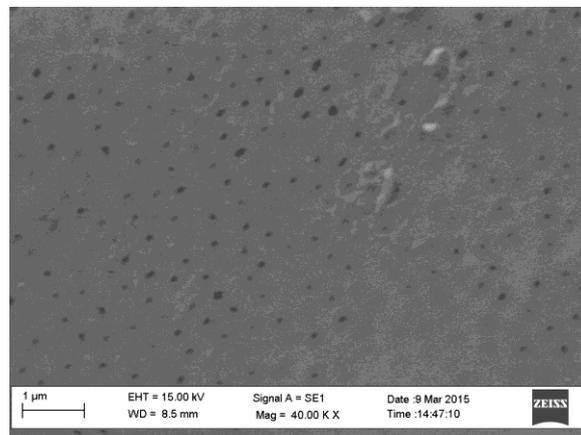
La infiltrazione della miscela di monomeri viene eseguita per capillarità, sono state utilizzate le composizioni riportate nella tabella 4 nella parte sperimentale (vedi 3.3.6.).

È stato preso un supporto di vetro, su cui era avvenuto precedentemente il deposito delle nanoparticelle di silice su entrambe le facce ed è stato poi bloccato insieme ad altri due supporti di vetro, precedentemente lavati in HF 5%, per essere sicuri di avere le facce di contatto esenti da impurità. I tre supporti vengono così bloccati utilizzando una pinza metallica, che esercita una pressione sul lato superiore.

L'infiltrazione avviene ponendo la miscela con i monomeri in un becker e fatta risalire per capillarità all'interno dei supporti di vetro, che vengono disposti in maniera verticale nel becker. Dopo un tempo di attesa di pochi secondi si osserva che la miscela è risalita tra i 3 supporti. Facendo attenzione a mantenere i supporti in posizione verticale, viene introdotto il becker in stufa. La polimerizzazione avviene in 4 ore a 110 °C; si può inoltre osservare che la miscela in eccesso sul fondo del becker passa allo stato solido.

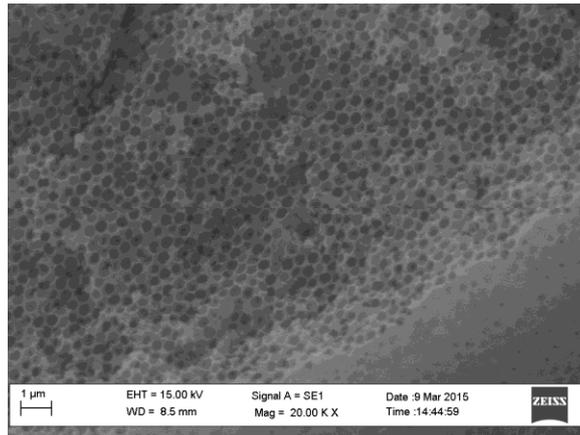
#### 4.2.4. Deprotezione in HF 5%

La deprotezione del monomero, la rimozione delle particelle di silice e la rimozione dei supporti di vetro avviene ponendo i suddetti a bagno in una soluzione di HF 5% per 24 ore.



**Figura 26** Micrografia ottenute con il SEM della porosità superficiale delle membrane polimeriche

La porosità interna presenta cavità di dimensioni proporzionali alla dimensione delle nanoparticelle di silice utilizzate per la fabbricazione delle membrane. La dimensione del poro effettivo della membrana è data dall'area che connette le cavità, la quale deriva dai punti di contatto tra le particelle nel deposito. Quindi mentre la dimensione delle cavità dipende dalla dimensione delle particelle, la dimensione del poro effettivo è funzione della dimensione della particella, della viscosità e della tensione interfacciale del monomero. La dimensione del poro effettivo medio, ottenuto dalla micrografia al SEM, ha un valore risultante di 87 nm



**Figura 27** Micrografia ottenute con il SEM della porosità interna delle membrane polimeriche

### 4.3. Prove di cattura dell'arsenico

#### 4.3.1. Prove di cattura con resine polverizzate

Le prove di cattura sono state eseguite utilizzando la procedura riportata nella parte sperimentale (vedi cap. 3.2.1.).

Inizialmente si è deciso di testare il grado di cattura dell'arsenico da parte dei copolimeri non porosi sintetizzati in massa e con solvente. I campioni che utilizzati sono stati preparati polimerizzando i monomeri nelle proporzioni riportate nella tabella seguente:

Campione	Peso (mg)	AIBN (mol %)	DVB (mol %)
<i>PVbNMDG (in massa)</i>	32	3	8
<i>PVbNMDG (in soluzione)I</i>	32	3	8
<i>PVbNMDG (in soluzione)II</i>	28	3	8

I tre campioni polverizzati vengono messi a contatto con 5 ml di soluzione acquosa di arseniato di sodio il cui valore di pH è stato precedentemente controllato. Questo deve avere un valore compreso tra 7 e 8 e nel caso in cui venga registrato un valore superiore a 8, il pH della soluzione viene corretto con HNO<sub>3</sub> 0,1 M.

I campioni messi a contatto con la soluzione vengono lasciati in agitazione (140 rpm) per 24 ore, al termine la soluzione viene filtrata e lavando la resina con acqua. Si trasferisce la soluzione in un matraccio da 50 ml che viene portato a volume con acqua. Infine per determinare la concentrazione di arsenico sono state effettuate analisi con un assorbimento atomico sia della soluzione iniziale che di quella finale diluita rispetto all'iniziale 1/10.

Per determinare la percentuale di As catturato si è utilizzata la seguente formula:

$$\% \text{ As catturato} = 100 - \left( \frac{100 \times \text{Concentrazione}_{\text{finale}}}{\text{Concentrazione}_{\text{iniziale}}/10} \right)$$

<b>Campione</b>	<b>% As catturato</b>
<i>PVbNMDG (in massa)</i>	99,9
<i>PVbNMDG (in soluzione) I</i>	8,7
<i>PVbNMDG (in soluzione)II</i>	6,5

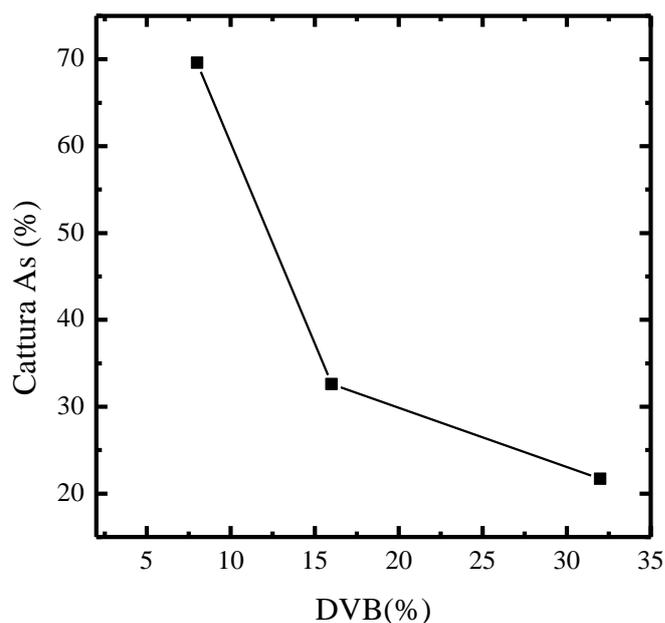
Si è ottenuto un ottimo valore di cattura per il campione polimerizzato in massa, risultato confrontabile a quelli riportati in letteratura.[25]

Le altre due prove partendo dallo stessa tipologia di polimerizzazione, hanno dato dei risultati decisamente insoddisfacenti, molto probabilmente dovuti ad una polimerizzazione che non ha permesso di sviluppare un'ampia area superficiale.

#### 4.3.2. Prove di cattura con membrane polimeriche nanoporose

Lo stesso metodo di cattura viene utilizzato per valutare la capacità di rimozione dell'arsenico da parte dello stesso polimero ma con una struttura nanoporosa. Si è provato fin da subito ad osservare l'influenza sulla cattura cambiando la percentuale di agente reticolante, dato che le membrane che si ottenevano dopo la deprotezione risultavano flessibili e fragili. Nella tabella presente nella parte sperimentale vengono mostrate le formulazioni di miscela pre polimerizzazione (vedi cap. 3.3.6.).

Aumentando la percentuale di DVB si osserva che le membrane, a seguito della deprotezione in HF, sono più resistenti e rigide. Purtroppo, anche quando è stata utilizzata una elevata concentrazione di reticolante (32 % in moli) la membrana, nonostante sembrasse visivamente migliore delle altre, non ha mostrato proprietà meccaniche adeguate. Dopo 24 ore di prova sotto agitazione magnetica la membrana si è di fatto frantumata come le altre.



**Grafico 1 Prove di cattura del arsenico con membrane a differente concentrazione di reticolante**

Dal grafico si osserva che aumentando la concentrazione di reticolante, inattivo nella rimozione del arsenico, diminuisce decisamente la cattura.

#### 4.3.3. Prove di cattura con molecola modello

Per valutare la capacità della molecola modello (solubili in acqua), doveva essere utilizzata una specifica procedura ritrovata in letteratura, per polimeri idrosolubili.[26] Per seguire maggiormente la polimerizzazione del VbNMDG, non c'è stata la possibilità di assemblare l'attrezzatura per effettuare questa prova di cattura che necessitava di strumentazioni che non erano direttamente disponibili.

## 5. CONCLUSIONI

Negli ultimi anni sono state effettuate molte ricerche sull'arsenico per trovare una soluzione alla preoccupante crescita dei danni provocati da questo elemento e per adeguarsi alla normativa vigente che ha ridotto i limiti di concentrazione di As nelle acque.

La rimozione del arsenico per mezzo di membrane, soprattutto attraverso la nanofiltrazione, comincia ad imporsi come valida possibilità per abbassare la concentrazione di arsenico nell'acqua potabile. Le esigenze attuali, infatti, soprattutto nelle zone rurali, richiedono metodi di rimozione che riducano i costi di trattamento, semplificando la complessità operativa della tecnologia e lo smaltimento dell'arsenico residuo.

L'utilizzo della N-metil-D-glucammina, come gruppo funzionale presente in una struttura polimerica, risulta un'alternativa ai metodi attuali di rimozione. Questo processo, mediante la modifica di un polimero semplice come il polistirene o il polimetilmetacrilato, permette di ottenere un materiale capace di trattenere selettivamente l'arsenico.

Il mio lavoro si è concentrato sulla sintesi di un monomero liquido funzionalizzato con N-metil-D-glucammina, che potesse facilmente polimerizzare in massa, per essere così utilizzato per formare membrane nanoporose.

Lo studio ha permesso di sviluppare un metodo di sintesi per il metacrilato della N-metil-D-glucammina e la 4-vinilbenzil-N-metil-D-glucammina entrambi protetti con gruppi trimetilsilile, monomeri liquidi che sono utilizzabili per la formazione di membrane nanoporose. A causa di alcuni problemi iniziali nella polimerizzazione, causati probabilmente dalla presenza di interferenti, non è stato possibile proseguire lo studio per il derivato metacrilico; mi sono concentrato perciò esclusivamente sul derivato stirenico, studiando la polimerizzazione di quest'ultimo, sia in massa che in solvente (per il derivato stirenico non protetto), riprendendo una procedura trovata in letteratura usata per un composto simile.

La polimerizzazione in massa ha presentato problemi iniziali, probabilmente causati dalla presenza di interferenti, dovuti alla impossibilità di eseguire una purificazione accurata

del prodotto. In seguito sono stati utilizzati come parametri di polimerizzazione 110 °C in stufa per 4 ore con una quantità di iniziatore termico del 3% in moli e 8% in moli di 1,4-DVB (reticolante). Il polimero così ottenuto è stato valutato nella cattura del arsenico a seguito della deprotezione in HF 5%. Il risultato si è rivelato paragonabile ai valori di letteratura, ma soprattutto hanno permesso di rimuovere la specie arseniato portandone la concentrazione al di sotto del valore limite consigliato da WHO (10 µg/L).

Dato il risultato positivo conseguito, si è proceduto con la fabbricazione delle nanoparticelle di silice per la formazione di cristalli colloidali, che sono la base per la produzione di membrane nanoporose.

I risultati sia della microscopia SEM, sia delle analisi al DLS, mostrano come la sintesi delle nanoparticelle di silice, seguendo il metodo di Ströber, abbia rispettato i valori sperati, ottenendo cioè sfere con una dimensione di diametro di 273 nm e con una bassa distribuzione.

In seguito, la deposizione delle nanoparticelle su un supporto di vetro mediante una tecnica di autoassemblaggio, infiltrazione del monomero (con iniziatore e reticolante) e successiva polimerizzazione, hanno dato buoni risultati e possibilità di riproduzione.

L'attacco del HF, necessario per la rimozione dei supporti di vetro, delle nanoparticelle di silice e dei gruppi protettori, mostra l'ottenimento di una membrana che presenta proprietà meccaniche inadeguate. Per aumentarne le caratteristiche meccaniche si è pensato di produrre membrane con maggiore quantità di reticolante che ha permesso di ottenere membrane visibilmente migliori, ma le prove di cattura hanno mostrato un calo delle prestazioni.

Il proseguimento di questo lavoro si dovrà concentrare sul perfezionamento delle proprietà meccaniche della membrana senza snaturare le sue capacità di cattura. In seguito sarà necessario valutare la cattura del arsenico in funzione di condizioni iniziali differenti; variando la concentrazione iniziale di contaminante, utilizzando differenti pH e effettuare prove con anche la presenza di diversi interferenti, in modo da valutarne anche la selettività.

## 6. BIBLIOGRAFIA

- [1] M. F. AHMED, "<http://pubs.acs.org/cen/80th/arsenic.html>;;" *Chemical & Engineering News American Chemical Society*, 2003. .
- [2] B. K. Mandal and K. T. Suzuki, "Arsenic round the world: A review," *Talanta*, vol. 58, pp. 201–235, 2002.
- [3] I. Superiore, B. Pasolini, E. Alessi, and D. De Medici, "ISTITUTO SUPERIORE DI SANITÀ Workshop di aggiornamento su problematiche emergenti nel settore dei prodotti ittici," pp. 24–25, 2004.
- [4] K. R. Henke, *Arsenic: Environmental Chemistry, Health Threats and Waste Treatment*. University of Kentucky Center for Applied Energy Research, USA 2009, pp. 1–569.
- [5] S. S. Farías, V. a. Casa, C. Vázquez, L. Ferpozzi, G. N. Pucci, and I. M. Cohen, "Natural contamination with arsenic and other trace elements in ground waters of Argentine Pampean Plain," *Sci. Total Environ.*, vol. 309, no. 03, pp. 187–199, 2003.
- [6] P. L. Smedley and D. G. Kinniburgh, "A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters," *Appl. Geochemistry*, vol. 17, pp. 517–568, 2002.
- [7] G. Howard, "Arsenic, Drinking-water and Health Risk Substitution in Arsenic Mitigation : a Discussion Paper," *World Health Organization*, p. 60, 2003.
- [8] T. S. Y. Choong, T. G. Chuah, Y. Robiah, F. L. Gregory Koay, and I. Azni, "Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview," *Desalination*, vol. 217, pp. 139–166, 2007.
- [9] H. G. Gorchev and G. Ozolins, "WHO guidelines for drinking-water quality.," *WHO Chron.*, vol. 38, pp. 104–108, 1984.
- [10] J. Sánchez and B. L. Rivas, "Arsenate retention from aqueous solution by hydrophilic polymers through ultrafiltration membranes," *Desalination*, vol. 270, no. 1–3, pp. 57–63, 2011.
- [11] E. S. Forzani, K. Foley, P. Westerhoff, and N. Tao, "Detection of arsenic in groundwater using a surface plasmon resonance sensor," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 123, pp. 82–88, 2007.
- [12] M. S. P. Niedzielski<sup>1\*</sup>, "Analytical Methods for Determining Arsenic, Antimony and Selenium in Environmental Samples," *Polish J. Environ. Stud.*, vol. 12, no. 6, p. 2003, 2003.
- [13] a. Zhuravlev, a. Zacharia, S. Gucer, a. Chebotarev, M. Arabadji, and a. Dobrynin, "Direct atomic absorption spectrometry determination of arsenic, cadmium,

- copper, manganese, lead and zinc in vegetable oil and fat samples with graphite filter furnace atomizer,” *J. Food Compos. Anal.*, vol. 38, pp. 62–68, 2015.
- [14] M. L. Chen, L. Y. Ma, and X. W. Chen, “New procedures for arsenic speciation: A review,” *Talanta*, vol. 125, pp. 78–86, 2014.
- [15] M. M. Nearing, I. Koch, and K. J. Reimer, “Complementary arsenic speciation methods: A review,” *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 99, pp. 150–162, 2014.
- [16] Dang Q. Hung, Olga Nekrassova, Richard G. Compton, “Analytical methods for inorganic arsenic in water: a review, *Talanta* 64 (2004) 269 – 277,” vol. 64, p. 2004, 2004.
- [17] R. Porro, M. Colombino, and C. Lasagna, “L’arsenico nelle acque destinate al consumo umano,” pp. 1–9.
- [18] R. Singh, S. Singh, P. Parihar, V. P. Singh, and S. M. Prasad, “Arsenic contamination, consequences and remediation techniques: A review,” *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 112, pp. 247–270, 2015.
- [19] L. Dambies and R. Salinaro, “Immobilized N -Methyl- D -glucamine as an Arsenate-Selective Resin,” vol. 38, no. 22, pp. 6139–6146, 2004.
- [20] N. Kabay, S. Sarp, M. Yuksel, Ö. Arar, and M. Bryjak, “Removal of boron from seawater by selective ion exchange resins,” *React. Funct. Polym.*, vol. 67, pp. 1643–1650, 2007.
- [21] K. Yoshimura, Y. Miyazaki, F. Ota, S. Matsuoka, and H. Sakashita, “Complexation of boric acid with the N-methyl-D-glucamine group in solution and in crosslinked polymer,” *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 94, no. 5, pp. 683–689, 1998.
- [22] N. Bıçak, H. Ö. Özbelge, L. Yilmaz, and B. F. Senkal, “Crosslinked polymer gels for boron extraction derived from N-glucitol-N-methyl-2-hydroxypropyl methacrylate,” *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 201, pp. 577–584, 2000.
- [23] I. P. Santander, B. L. Rivas, B. Urbano, L. Leiton, I. Y. Ipek, M. Yüksel, N. Kabay, and M. Bryjak, “Removal of Cr(VI) by a chelating resin containing N-methyl-d-glucamine,” *Polym. Bull.*, vol. 71, pp. 1813–1825, 2014.
- [24] B. F. Urbano, B. L. Rivas, F. Martinez, and S. D. Alexandratos, “Equilibrium and kinetic study of arsenic sorption by water-insoluble nanocomposite resin of poly[N-(4-vinylbenzyl)-N-methyl-d-glucamine]-montmorillonite,” *Chem. Eng. J.*, vol. 193–194, pp. 21–30, 2012.
- [25] B. F. Urbano, B. L. Rivas, F. Martinez, and S. D. Alexandratos, “Water-insoluble polymer-clay nanocomposite ion exchange resin based on N-methyl-d-glucamine ligand groups for arsenic removal,” *React. Funct. Polym.*, vol. 72, no. 9, pp. 642–649, 2012.

- [26] L. Toledo, B. L. Rivas, B. F. Urbano, and J. Sánchez, “Novel N-methyl-D-glucamine-based water-soluble polymer and its potential application in the removal of arsenic,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 103, pp. 1–7, 2013.
- [27] S. D. Alexandratos, “New polymer-supported ion-complexing agents: Design, preparation and metal ion affinities of immobilized ligands,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 139, pp. 467–470, 2007.
- [28] N. Casis, S. Ravaine, S. Reculosa, V. L. Colvin, M. R. Wiesner, D. a. Estenoz, and M. M. Fidalgo de Cortalezzi, “Polymeric membranes from colloidal templates with tunable morphology,” *Macromol. React. Eng.*, vol. 4, pp. 445–452, 2010.
- [29] X. Wang, S. M. Husson, X. Qian, and S. R. Wickramasinghe, “Inverse colloidal crystal microfiltration membranes,” *J. Memb. Sci.*, vol. 365, no. 1–2, pp. 302–310, 2010.
- [30] N. Denkov, N. D., Velev, O. D., Kralchevsky, P. A. , Ivanov, I. B., Yoshimura, H., “Two -Dimensional Crystallization,” *Nature*, vol. 361, no. 26, p. 1993, 1993.
- [31] W. Stöber, A. Fink, and E. Bohn, “Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 26, pp. 62–69, 1968.