

# Università degli Studi di Napoli Federico II

Facoltà di Ingegneria



Corso di Laurea in Ingegneria per l'Ambiente ed il Territorio

## “Conversione fotochimica del Naprossene in soluzione acquosa”

Relatore: *prof. Roberto Andreozzi*

Candidata: *Marina Martone*

Correlatore: *dott. ing. Danilo Spasiano*

*Matr. 518/605*

*Anno Accademico 2009/2010*

# “L’ACQUA: UNA RISORSA VITALE DA PRESERVARE”



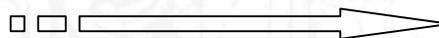
Scarsità di risorse disponibili

Desertificazione

Incremento dei consumi

Principali cause:

- Incremento consumo procapite
- Crescita demografica
- Sviluppo economico



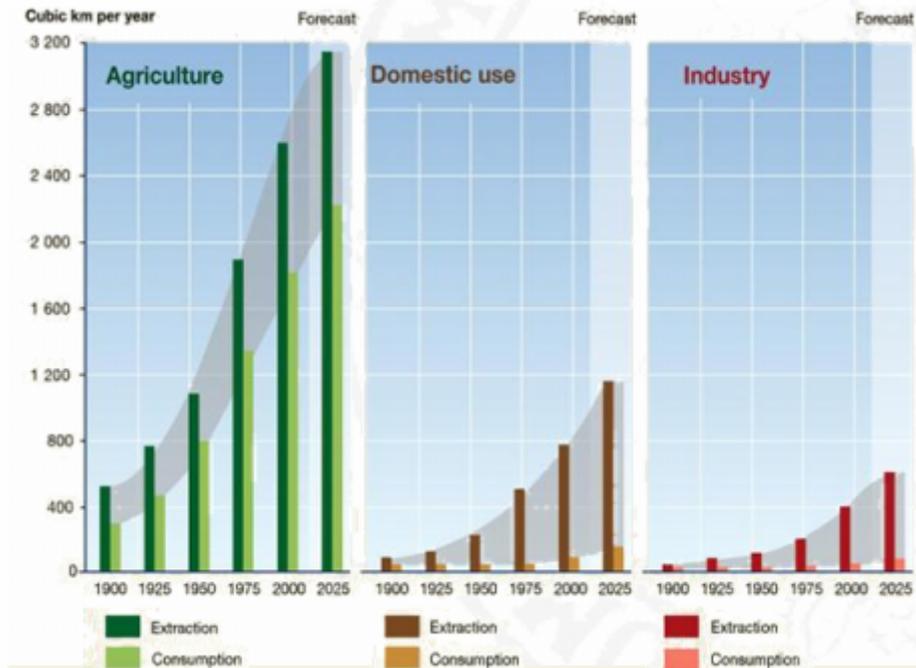
Carenza di acqua



Risorsa alternativa:  
**RIUTILIZZO**

# RIUTILIZZO DELLE ACQUE REFLUE

La domanda idrica risulta particolarmente elevata per l'irrigazione



Inoltre, l'uso agricolo dell'acqua non necessita di condizioni ottimali di potabilità

Il riutilizzo in campo agricolo potrebbe dimostrarsi una soluzione molto valida ed affidabile per il settore rurale, oltre che una modalità di smaltimento degli effluenti trattati

# RISCHI ASSOCIATI AL RIUTILIZZO

Scarsa affidabilità riguardo la qualità e la sicurezza dal punto di vista sanitario e ambientale dei reflui trattati

- PRESENZA DI MICRO INQUINANTI
- GRADO EFFICIENZA TRATTAMENTI DI DEPURAZIONE

## QUALITA' DELL'ACQUA RIUTILIZZATA

Le sostanze di sintesi sono con maggiore probabilità i composti organici causa di problemi ambientali e sanitari

Queste vengono difficilmente mineralizzate nei comuni impianti di trattamenti e possono avere effetti tossici sugli esseri umani e sull'ecosistema

Bioaccumulo  
microinquinanti nelle piante

Trasferimento  
microinquinanti agli  
animali e all'uomo

# PRESENZA DI MICROINQUINANTI

Nuova categoria di microinquinanti:

I FARMACI (PPCP)

Negli ultimi anni si è rivelato crescente l'utilizzo di prodotti farmaceutici sia in campo medico che veterinario

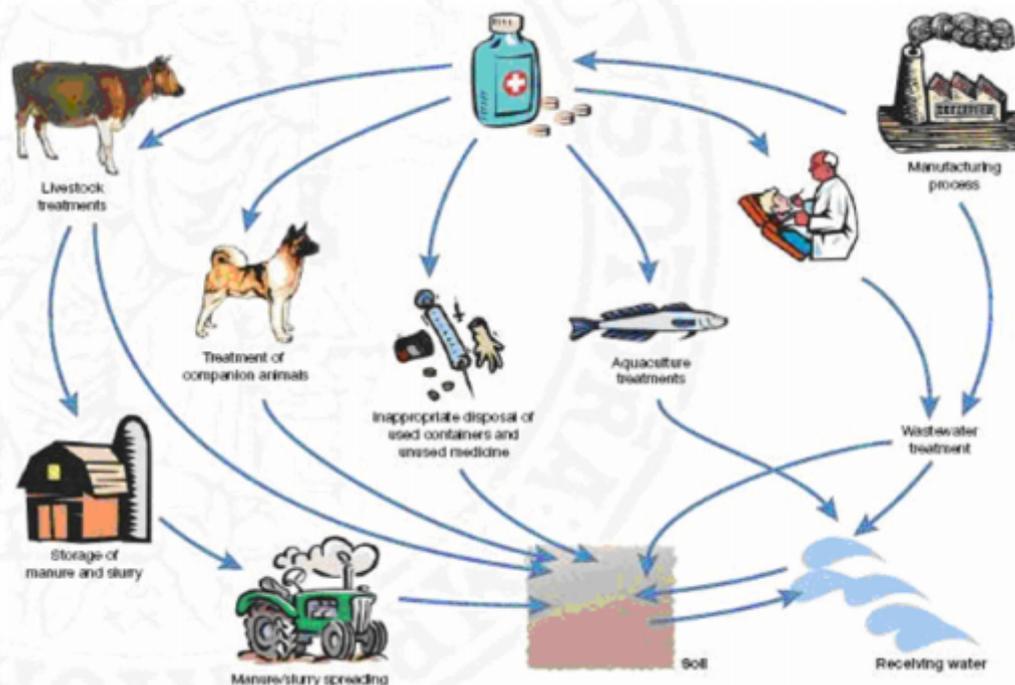


Ciò causa il rilascio di tali specie inquinanti o di eventuali sottoprodotti nell'ambiente



Contaminazione di:

- Acqua
- Suolo
- Sedimenti



*Origine e destino dei PPCP nell'ambiente*

# PROCESSI DI STERILIZZAZIONE PER IL RIUSO

- CLORAZIONE    ▪ **IRRADIAZIONE UV**    ▪ OZONIZZAZIONE    ▪ CH<sub>3</sub>COOOH

↓  
Meccanismi di inattivazione dei microrganismi

↓  
Inibizione replicazione cellulare per  $240 > \lambda > 280 \text{ nm}$

VANTAGGI	SVANTAGGI
<ul style="list-style-type: none"><li>- Assenza di DBP tossici</li><li>- Ingombro minimo</li><li>- Cinetica di disinfezione veloce</li><li>- Costi contenuti</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>- Efficienza funzione della torbidità</li><li>- Fotoriattivazione</li><li>- Riparazione al buio</li><li>- Mancanza di standardizzazione per la scelta della dose UV</li></ul>

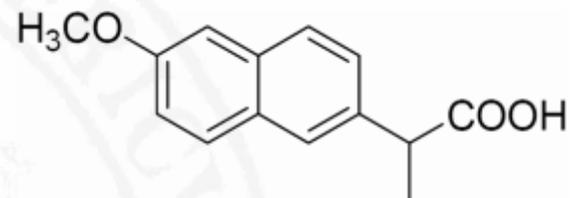
# SCOPO DELLA TESI

ANALISI DEL COMPORTAMENTO DI UN FARMACO,  
IL **NAPROSSENE**, IN SOLUZIONE ACQUOSA QUANDO  
SOTTOPOSTO A PROCESSO DI STERILIZZAZIONE UV



# IL NAPROSSENE

È una sostanza antinfiammatoria non steroidea del gruppo degli acidi  $\alpha$ -arilpropionici, con proprietà analgesiche e antipiretiche

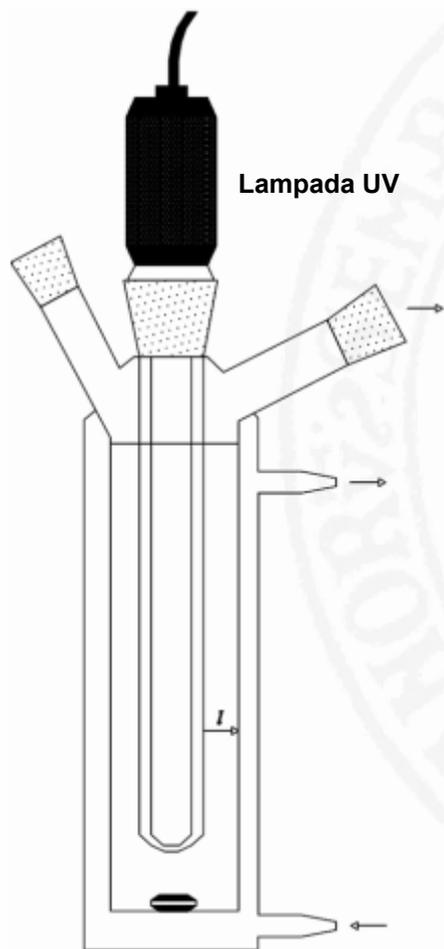


Concentrazione effluente (ng/L) media - massima	Paese
300 - 3200	USA
1100 - 5200	Francia, Grecia, Italia, Svezia
- 4300	Spagna

Quando sottoposto a radiazione UV tale composto dà luogo a dei **sottoprodotti**, isolati e identificati mediante processi cromatografici, caratterizzati da tossicità provata

TALI RISULTATI MOTIVANO L'INDAGINE SUI FATTORI INFLUENZANTI LA FOTOTRASFORMAZIONE DEL NAPROSSENE, OVVERO LA PRODUZIONE DEI SUOI SOTTOPRODOTTI

# PROCEDURA SPERIMENTALE



Schematizzazione reattore Batch

Le prove sono state eseguite a 25°C e pH 7 in un reattore cilindrico discontinuo a miscelazione completa (Batch)

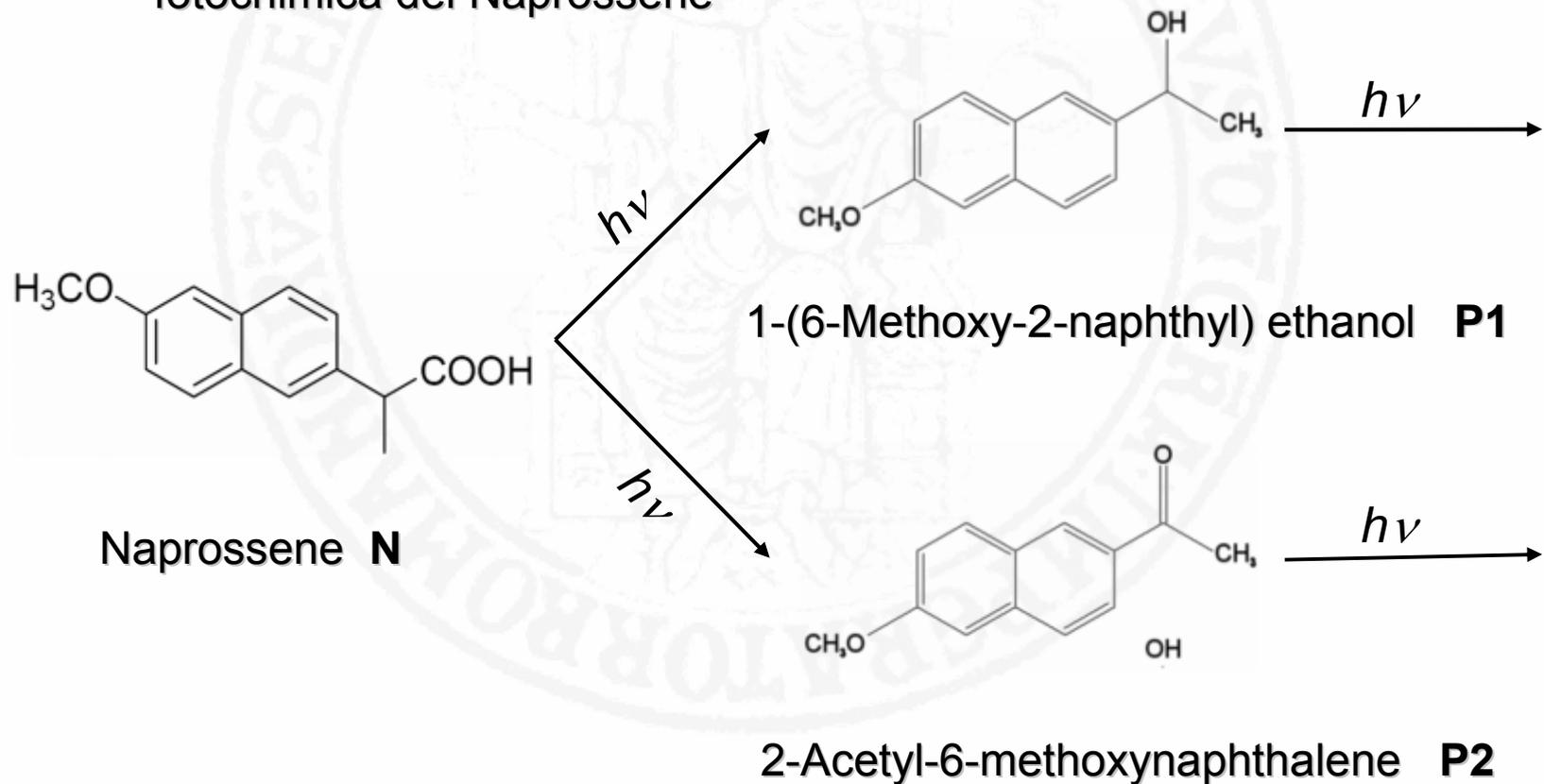
$$V_R = 410 \text{ mL} \quad l = 2,2 \text{ cm}$$

All'interno del reattore è posta una lampada UV a vapori di mercurio ad alta pressione che emette principalmente a  $\lambda = 254 \text{ nm}$

Grazie alle valutazioni tramite cromatografo e spettrofotometro è stato possibile valutare il **coefficiente di estinzione molare**  $\epsilon$  e quindi il **rendimento quantico**  $\phi$  del processo fotochimico

# FOTOTRASFORMAZIONE DEL NAPROSSENE

Dalle prove condotte si è visto che sono due i principali prodotti della conversione fotochimica del Naprossene



# BASE DI PARTENZA SCIENTIFICA

Perché una reazione fotochimica avvenga, deve accadere:

$$\varepsilon [Lmol^{-1}cm^{-1}] = \frac{1}{\text{cammino ottico} \cdot \text{concentrazione}} \neq 0$$

$$\phi [molE^{-1}] = \frac{\text{numero molecole decomposte}}{\text{numero fotoni assorbiti}} \neq 0$$

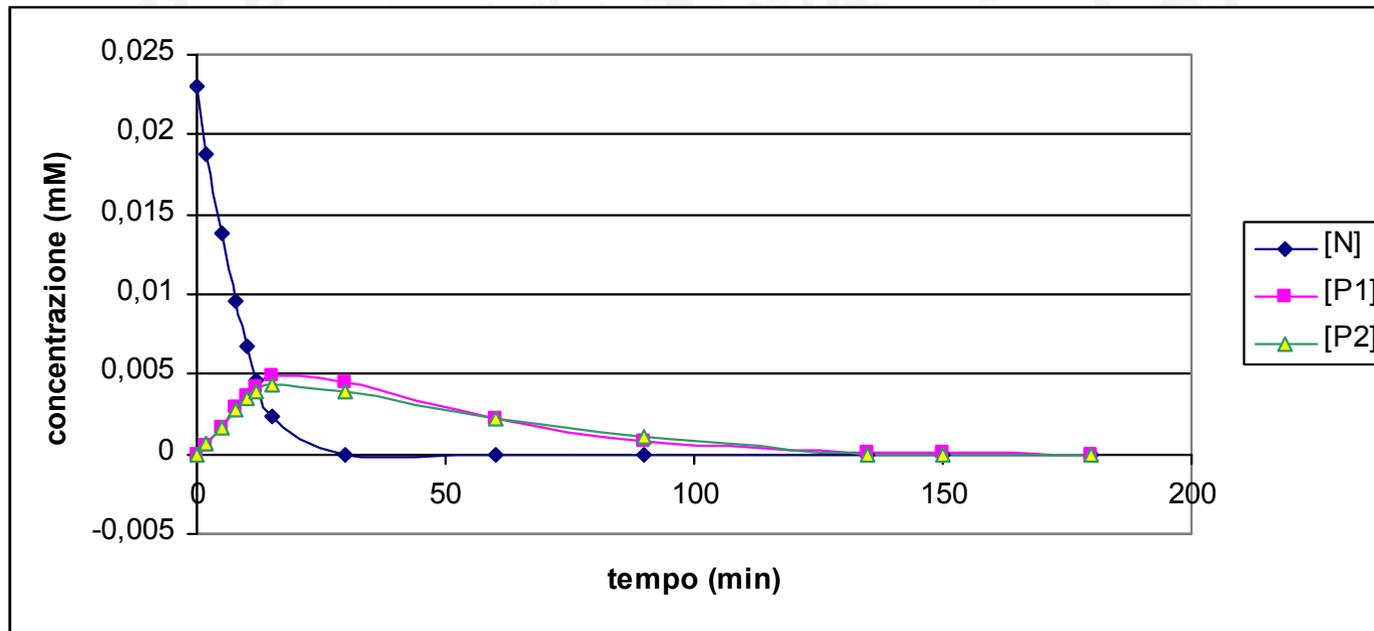
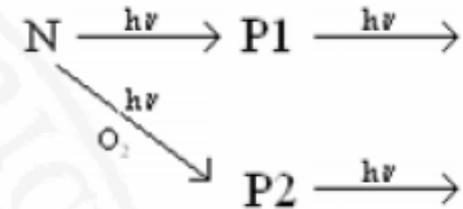
$\phi (molE^{-1})$	Rif.
$1,96 \times 10^{-5}$	Porzio (2010)
0,0523	Benitez, Real et al. (2008)
0,012	Moore and Chappuis (1988)
0,036	Packer et al. (2003)

In letteratura, relativamente al Naprossene, sono riportati valori di  $\phi$  discordanti tra loro

**Da qui parte l'indagine sulla degradazione fotochimica del Naprossene in soluzione acquosa in diverse condizioni**

# RISULTATI SPERIMENTALI (1/3)

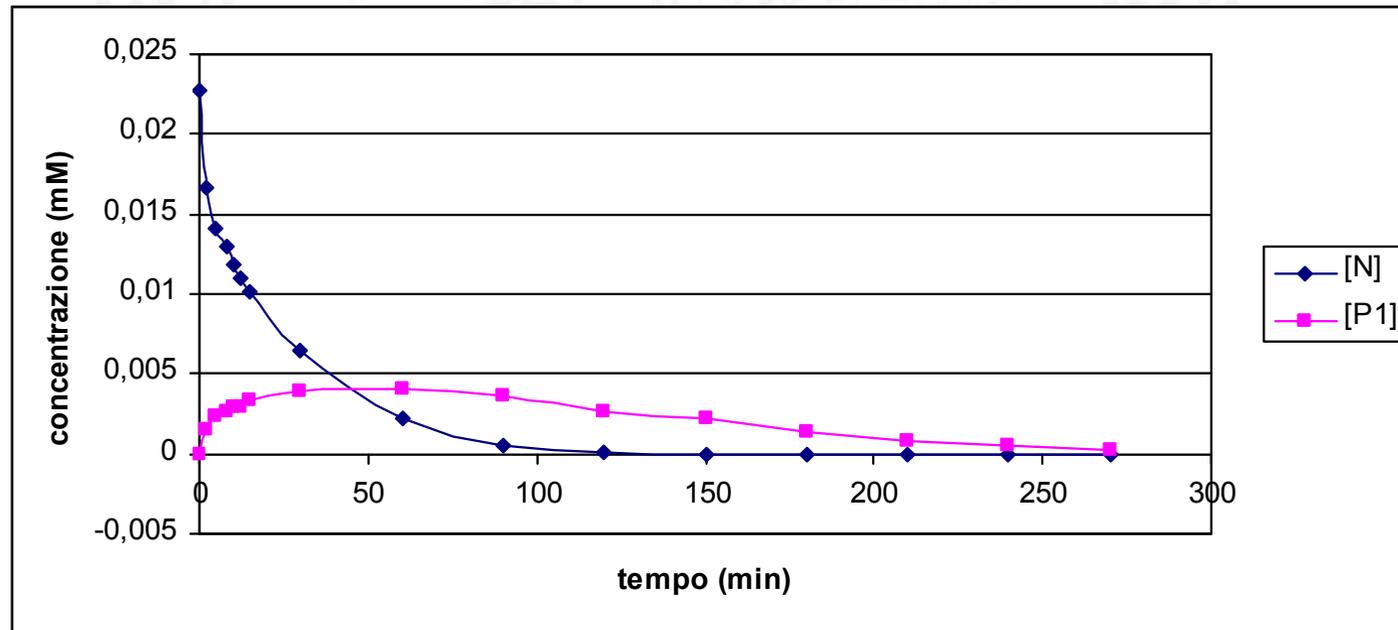
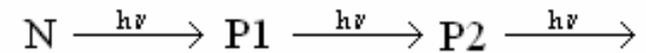
Nelle prove di fotolisi in **presenza di ossigeno** insufflato il Naprossene ha mostrato elevata reattività, con conseguente rapida conversione in **P1** e **P2**



Questo tipo di prove, però, si presenta piuttosto complesso per via della formazione di intermedi di reazione

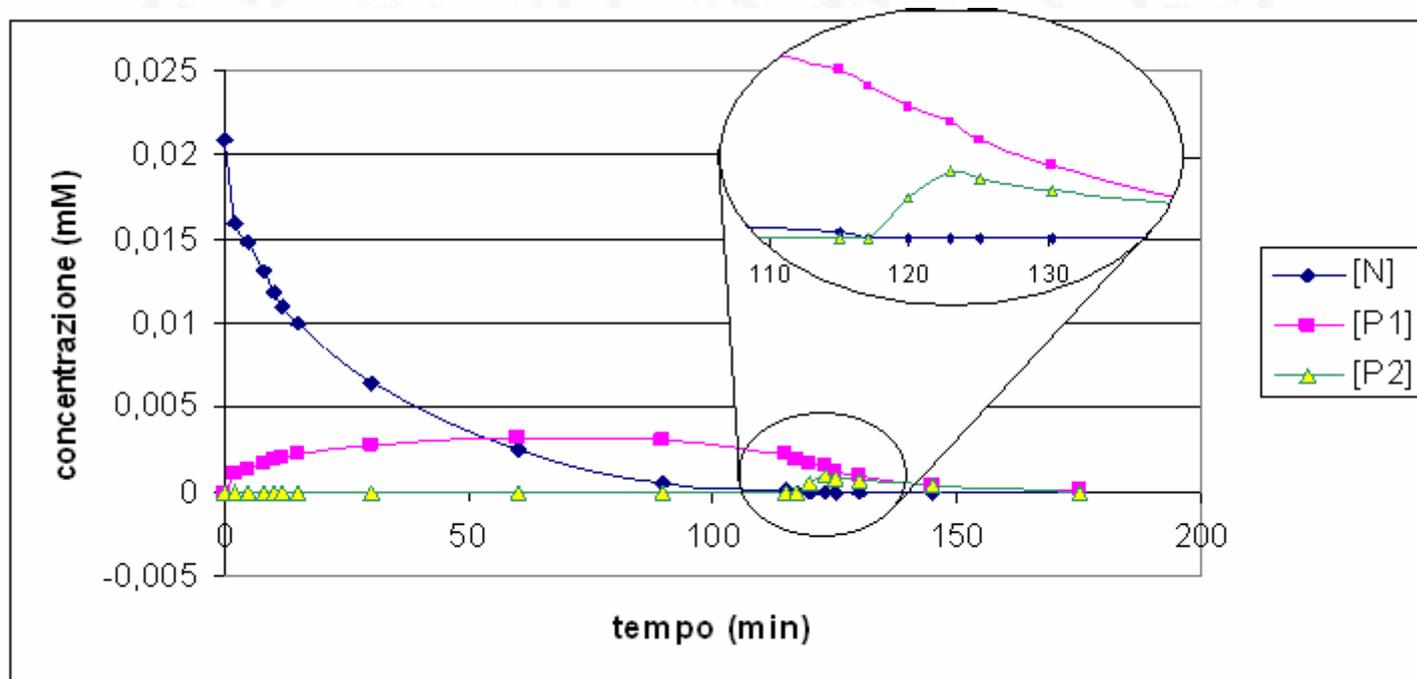
# RISULTATI SPERIMENTALI (2/3)

Nelle prove di fotolisi in **assenza di ossigeno**  
il Naprossene si è mostrato meno reattivo,  
producendo P2 in concentrazioni trascurabili  
rispetto a P1



# RISULTATI SPERIMENTALI (3/3)

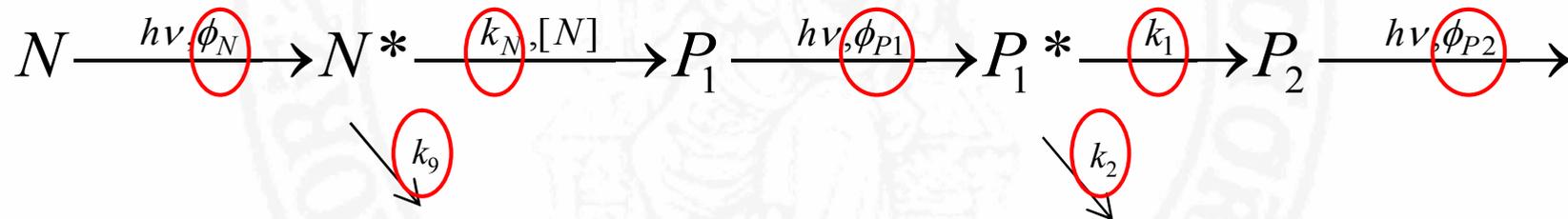
Per evidenziare i risultati finora osservati è stata condotta una prova di fotolisi in assenza di ossigeno per i primi 120 minuti, dopodichè è stato insufflato ossigeno



# MODELLAZIONE in MATLAB®

Data la complessità del sistema in presenza di ossigeno, si è deciso di avviare lo studio modellistico prendendo in esame in un primo momento i soli risultati ottenuti in assenza di  $O_2$

Lo schema di reazione proposto è il seguente:



A partire da questo schema è possibile scrivere il **bilancio di materia** su ogni prodotto coinvolto

Si ottiene un sistema di **tre equazioni differenziali**, la cui risoluzione è stata realizzata mediante l'ausilio del programma di calcolo

# MODELLAZIONE in MATLAB®

Utilizzando il metodo dei **minimi quadrati** si è minimizzata la seguente funzione obiettivo:

$$\Phi = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left( C_{s_{ij}} - C_{t_{ij}} \right)^2$$

Dove:

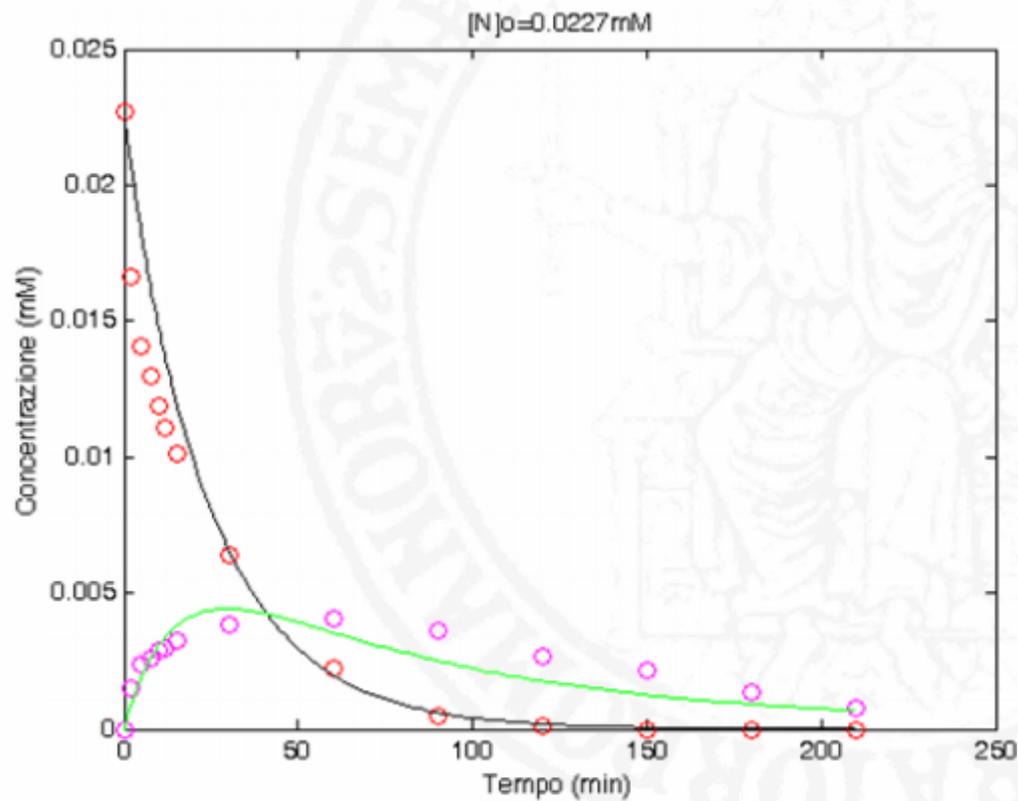
**C<sub>s<sub>ij</sub></sub>** valore di concentrazione sperimentale

**C<sub>t<sub>ij</sub></sub>** valore di concentrazione teorico

**i** numero di prove realizzate

**j** numero di dati per prova

# PARAMETRI STIMATI



Fotolisi di N

$\phi_N$	12,4915 mmoli/E
$\phi_{P1}$	3,6981 mmoli/E
$\phi_{P2}$	0,3711 mmoli/E
$k_1$	3,9051 min <sup>-1</sup>
$k_2$	2,3332 min <sup>-1</sup>
$k_9$	1,8022e <sup>-05</sup> min <sup>-1</sup>
$k_N$	6,8946 mmol <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>

# CONCLUSIONI

- La conversione fotochimica del Naprossene in soluzione acquosa è fortemente favorita dalla presenza di ossigeno;

- I sottoprodotti che si formano in seguito all'utilizzo della sola radiazione ultravioletta sono ancora oggetto di indagine;

- Dunque anche nel caso in cui il trattamento UV rimuova gli inquinanti con elevata efficienza, si pone il problema dell'individuazione dei DBP tossici che possono formarsi in concomitanza della scomparsa degli inquinanti inizialmente presenti.



**Grazie**