

## DEGRADAZIONE DI FITOFARMACI PROMOSSI DALLA LUCE

Alba Pusino e Maria Giovanna Fiori

Dipartimento di Scienze Ambientali Agrarie e Biotecnologie Agro-Alimentari,  
Università di Sassari. Viale Italia, 39, 07100 Sassari

Molte molecole organiche, e tra queste i fitofarmaci, possono subire trasformazioni a seguito di reazioni indotte dalla luce. Infatti, se una molecola è irradiata con luce ultravioletta o visibile, un elettrone può essere promosso dall'orbitale che occupa nello stato fondamentale ad un orbitale a più alta energia. In tal caso si dice che la molecola è nello stato attivato. In questo stato la molecola è una specie chimica diversa da quella dello stato fondamentale e la sua reattività è di gran lunga superiore. È essenziale perché questo avvenga che l'energia della radiazione assorbita sia uguale o superiore alla differenza di energia dei due orbitali coinvolti nella transizione elettronica. La porzione di molecola che è in grado di assorbire la luce è chiamata *cromoforo*. L'energia radiante si presenta in particelle discrete di energia dette *quanti* o *fotoni* la cui energia dipende dalla lunghezza d'onda della radiazione, secondo:

$$E = hc/\lambda$$

dove

$h$  è la costante di Planck ( $6.63 \cdot 10^{-34}$  J s)

$c$  è la velocità della luce ( $3.0 \cdot 10^8$  m s<sup>-1</sup>)

$\lambda$  è lunghezza d'onda (nm)

se  $E$  è espressa in Kcal/mole

$$E \cong 28500/\lambda$$

L'energia disponibile per una reazione fotochimica è, pertanto, di 143 Kcal/mole alla lunghezza d'onda di 200 nm, di 95 Kcal/mole a 300 nm e di 68 Kcal/mole a 420 nm. In ogni caso, va precisato che sono attive dal punto di vista fotochimico solo le radiazioni che vengono effettivamente assorbite dalla molecola. Tale tipo di informazione è facilmente ottenibile dallo spettro *uv/vis* del composto in esame.

Le lunghezze d'onda che possono promuovere la fotodegradazione di un fitofarmaco sulla superficie terrestre sono comprese nell'intervallo di 290-600 nm dello spettro solare. In questi limiti è possibile una vasta gamma di reazioni come mostrato in Tabella 1.

Tabella 1. Energie di dissociazione di alcuni legami e lunghezze d'onda delle radiazioni con eguale energia

Legame	Energia di dissociazione Kcal/mole	$\lambda$ nm
CH <sub>3</sub> CO-NH <sub>2</sub>	99	288
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -H	98	291
CH <sub>3</sub> CO-OCH <sub>3</sub>	97	294
Ph-Cl	97	294
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N-H	95	300
H-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	94	303
CH <sub>3</sub> O-H	91	313
Ph-Br	82	347
PhCH <sub>2</sub> -COOH	68	419
PhS-CH <sub>3</sub>	60	475

Le transizioni elettroniche che si possono verificare in una molecola organica a seguito dell'assorbimento di luce sono rappresentate nella Tabella 2.

Tabella 2. Transizioni elettroniche nei composti organici.

Simbolo	Transizione elettronica	Esempio
$\pi-\pi^*$	passaggio di un elettrone da un orbitale legante $\pi$ ad un orbitale antilegante $\pi^*$	doppio legame C=C
$n-\pi^*$	passaggio di un elettrone non legante $p$ a un orbitale antilegante $\pi^*$	gruppi carbonilici C=O, composti azotati...
$\sigma-\sigma^*$	passaggio di un elettrone legante $\sigma$ a un orbitale antilegante $\sigma^*$	legame semplice C-C
$n-\sigma^*$	passaggio di un elettrone non legante a un orbitale antilegante $\sigma^*$	seconda transizione del butanone

Le energie associate ai differenti tipi di transizione sono riportate in Figura 1

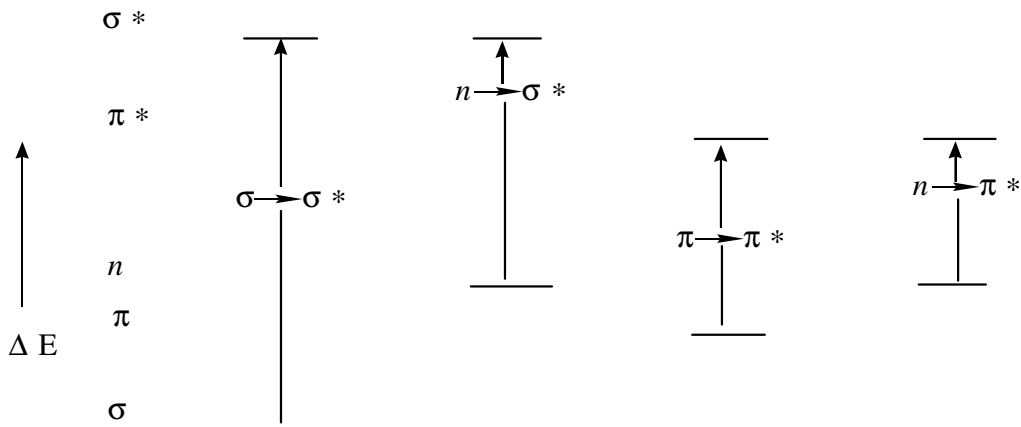


Figura 1. Energia relativa alle transizioni elettroniche.

Quando un elettrone viene promosso da uno stato fondamentale ad uno di antilegame, esso può mantenere lo spin originario oppure invertirlo. Se l'eccitazione avviene con ritenzione dello spin, si parla di stato di singoletto e gli spin degli elettroni nello stato eccitato sono appaiati come nello stato fondamentale (Figura 2). Se, invece, il passaggio allo stato attivato avviene con inversione dello spin, si parla di stato di tripletto (Figura 2).

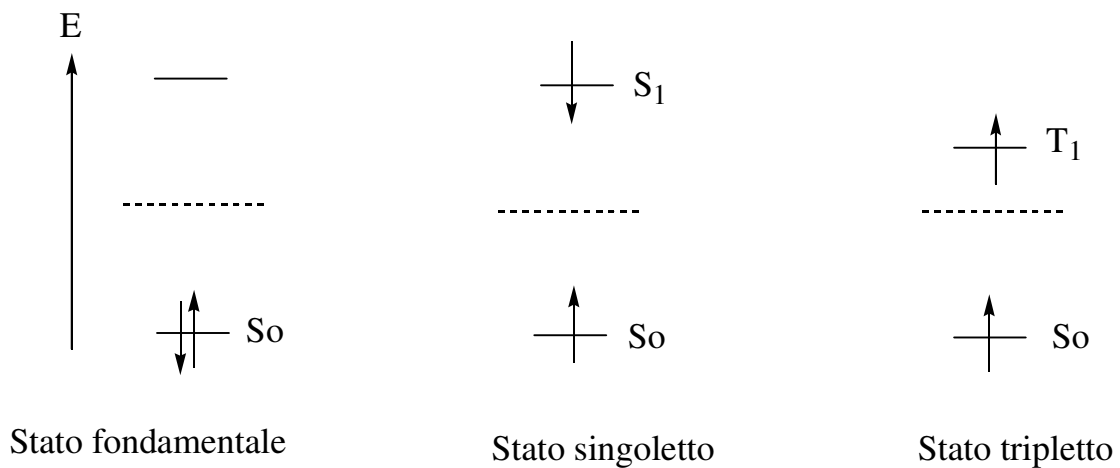


Figura 2. Stati di molteplicità.

Allo stato di singoletto compete una energia più alta e una vita media che va da  $10^{-11}$  a  $10^{-9}$  sec, mentre lo stato di tripletto ha una energia inferiore e una vita media da  $10^{-3}$  a

$10^1$  sec. Lo stato di tripletto è di fondamentale importanza per la fotochimica dei composti organici. Il diagramma di Jablonski (Figura 3) riassume le trasformazioni energetiche che si verificano per assorbimento di una radiazione di sufficiente energia in una molecola.

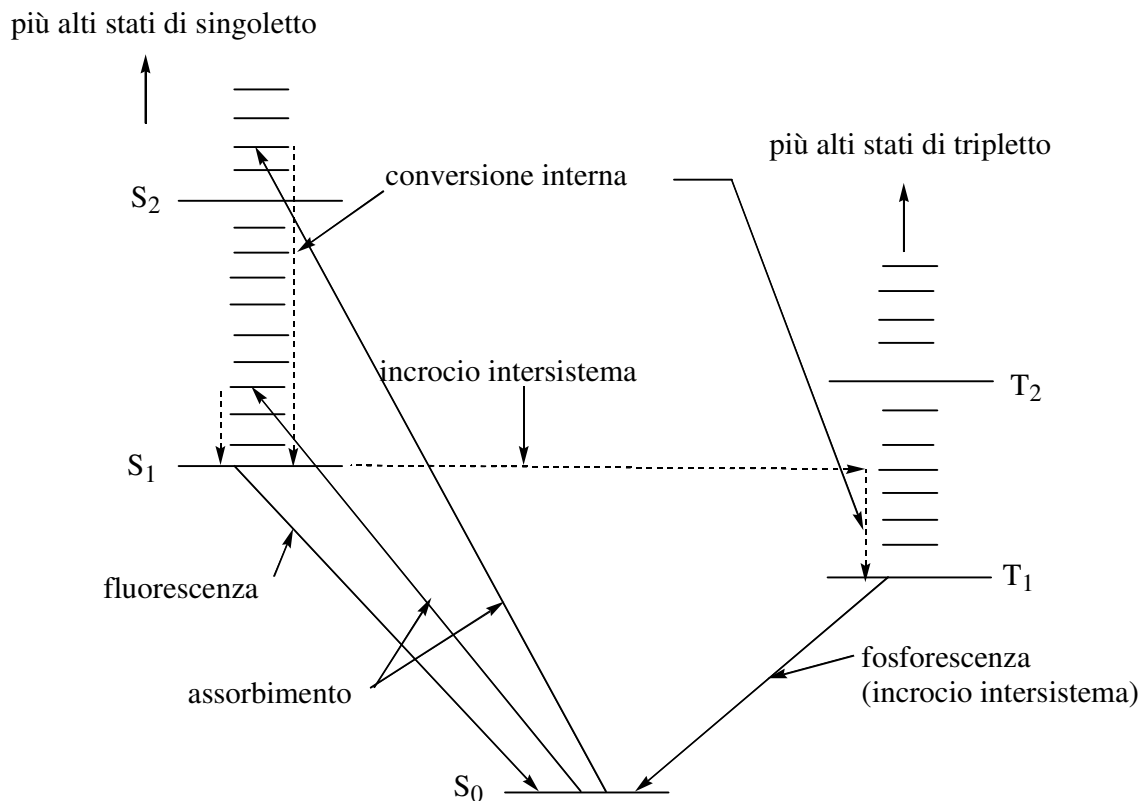


Figura 3. Diagramma di Jablonski, relativo alle trasformazioni energetiche per assorbimento di luce.

Una molecola nello stato fondamentale (S<sub>0</sub>), a seguito dell'assorbimento di luce, viene eccitata a uno dei suoi stati elettronici di singoletto (S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, ...). Si genera uno stato di singoletto in quanto le molecole nello stato fondamentale sono quasi tutte dei singoletti e l'eccitazione segue la legge della conservazione dello spin, cioè le transizioni tra stati a diverse molteplicità sono proibite. Pertanto, la transizione di uno stato fondamentale di singoletto (S<sub>0</sub>) al primo stato di tripletto eccitato ha una scarsissima probabilità di avvenire in quanto è una transizione proibita. La molecola eccitata, ad esempio, nello stato di singoletto S<sub>2</sub>, a più alta energia, può ricadere nello stato di minor energia S<sub>1</sub>, senza emettere radiazioni, mediante una serie di transizioni, chiamate *conversioni*

*interne* (indicate in Figura 3 dalle linee tratteggiate). In una conversione interna l'energia accumulata viene dissipata sotto forma di calore. Da  $S_1$  la molecola può decadere attraverso diverse vie:

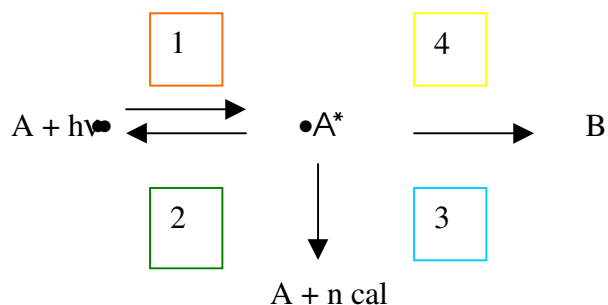
- a) può cedere energia e tornare a  $S_0$  emettendo una radiazione in un processo che viene chiamato *fluorescenza*
- b) può liberare energia sotto forma di calore e tornare a  $S_0$
- c) può reagire per via fotochimica
- d) oppure sottostare a un interscambio senza radiazioni che richiede il disaccoppiamento di spin passando allo stato di tripletto  $T_1$  in un processo chiamato *incrocio intersistema*.

La molecola dallo stato eccitato  $T_1$  può a sua volta:

- a) ricadere allo stato fondamentale con emissione di energia; l'energia associata alla conversione di  $T_1$  in  $S_0$  si chiama *fosforescenza*. Questa conversione tripletto-singoletto analogamente a quella singoletto-tripletto ha una bassa probabilità.
- b) lo stato  $T_1$  può dar luogo ad una trasformazione chimica.

Lo stato di tripletto  $T_1$  ha minore energia di  $S_1$  e una vita media più lunga, di conseguenza la maggior parte delle reazioni fotochimiche avviene partendo dallo stato eccitato  $T_1$ .

L'assorbimento di luce da parte di una molecola A costituisce il processo fotochimico primario, esso è, solitamente un processo ad un quanto e può dar luogo, pertanto, ai seguenti stadi:



1: processo fotochimico primario

2: fenomeni di luminescenza

3: disattivazione per perdita di calore

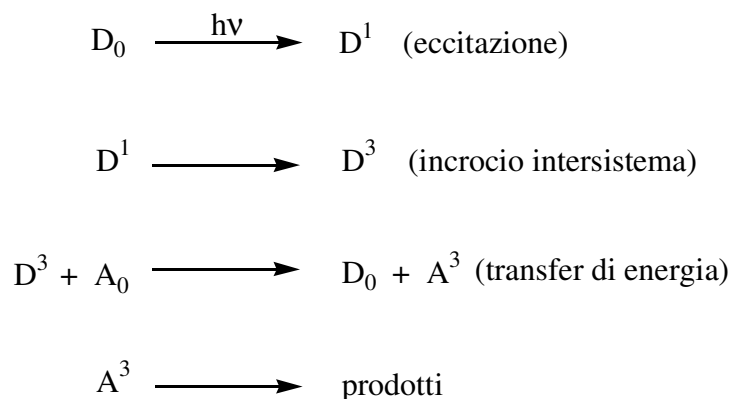
4: trasformazione chimica

La resa di una reazione fotochimica è definita *resa quantica* ( $\Phi(\lambda)$ ) ed è data dal rapporto:

$$\Phi(\lambda) = \frac{\text{numero di molecole di B formatesi}}{\text{numero di fotoni (di lunghezza d'onda } \lambda \text{) assorbiti da A}}$$

C'è una grande varietà di trasformazioni chimiche (isomerizzazioni, riarrangiamenti, frammentazioni, ecc.) a cui può sottostare una sostanza organica, quindi un fitofarmaco, a seguito dell'assorbimento diretto della luce. Tale processo prende il nome di *fotolisi diretta*.

Ma per un gran numero di molecole l'incrocio intersistema non è molto efficiente, e se questa fosse l'unica via per ottenere tripletti eccitati, la fotochimica via  $T_1$  sarebbe di scarsa importanza. Tuttavia, in molte reazioni fotochimiche spesso si costata che la luce viene assorbita da una molecola (detta *sensibilizzatore* o *donatore*), mentre la trasformazione chimica si verifica in un'altra molecola (detta *accettore*). In questi casi si ha evidentemente un trasferimento dell'energia di eccitazione dal sensibilizzatore, che è una molecola capace di produrre tripletti in alte rese (per l'incrocio intersistema) all'accettore. Tale processo intramolecolare viene chiamato *sensibilizzazione* o *fotosensibilizzazione*. La sensibilizzazione può essere descritta in stadi successivi secondo il seguente schema dove D è la molecola di sensibilizzatore ed A è una molecola di accettore:



Poiché il transfer di energia richiede la conservazione globale dello spin, l'accettore viene trasformato nel suo stato di tripletto eccitato, mentre il sensibilizzatore ritorna dal suo stato di tripletto a quello di singoletto dello stato fondamentale.

La Figura 4 riassume i processi fisici e chimici a cui un generico composto organico A eccitato dalla luce va incontro, compresa la possibilità di trasferire ad un'altra molecola la sua energia (fotosensibilizzazione).

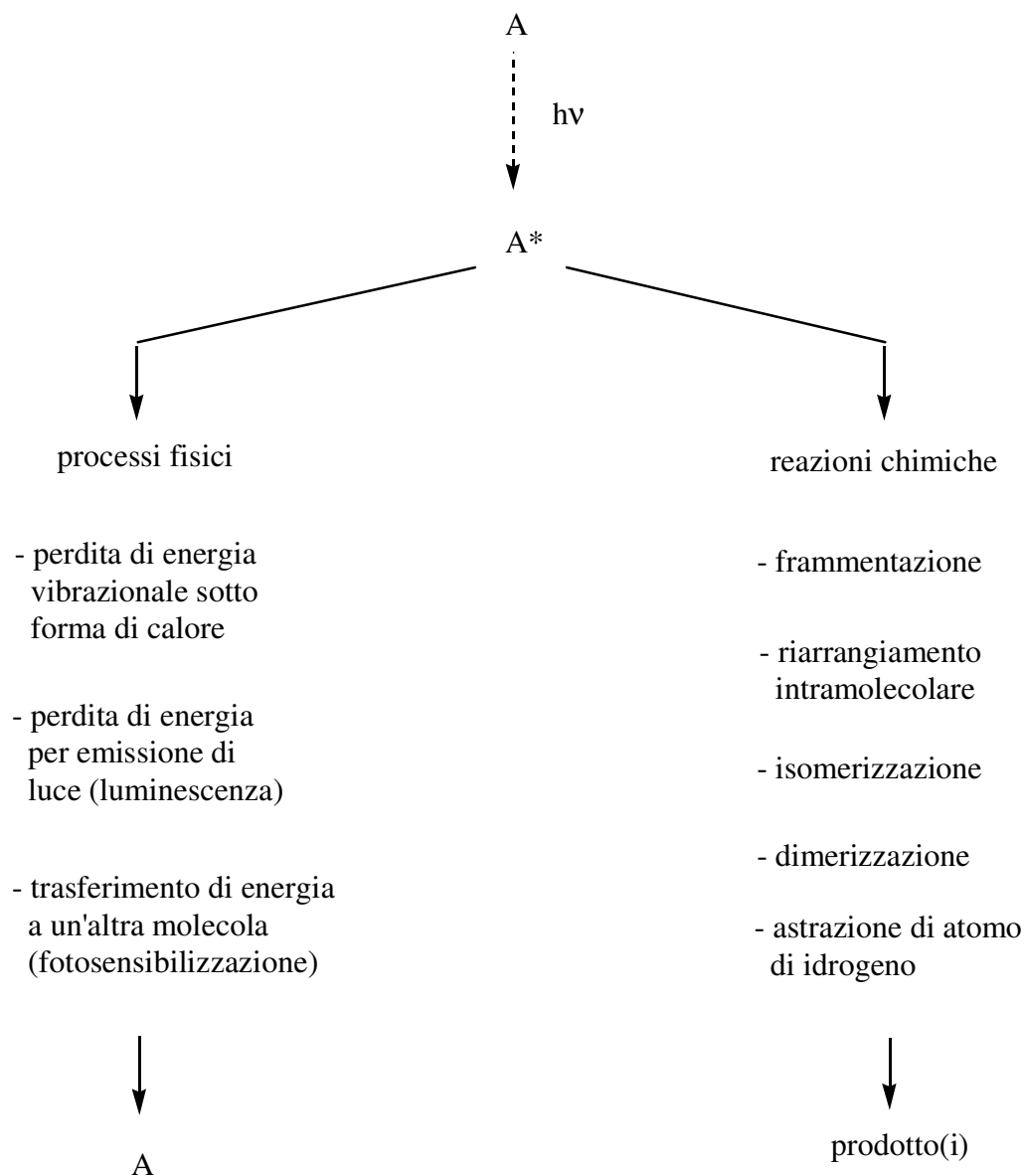


Figura 4. Processi fisici e reazioni chimiche di un composto organico eccitato.

Una trasformazione fotochimica mediata da un sensibilizzatore prende il nome di “*fotolisi indiretta*”. Nell’ambiente naturale esiste un’ampia varietà di composti che possono agire da sensibilizzatori e promuovere la trasformazione di numerosi inquinanti mediante un processo di fotolisi indiretta. Indubbiamente la più importante tra queste sostanze è la sostanza organica disciolta (DOM) (Canonica et al., 1995; Bachman, and Patterson, 1999).

La fotodegradazione insieme agli altri processi degradativi (chimici e biochimici) costituiscono le uniche vere vie di rimozione di un inquinante dall’ambiente, in quanto tutti gli altri processi che non comportano trasformazione della molecola si riducono ad essere solo uno spostamento dello xenobiotico da un comparto ambientale ad un altro.

Seguono alcuni esempi di fotodegradazione di fitofarmaci.

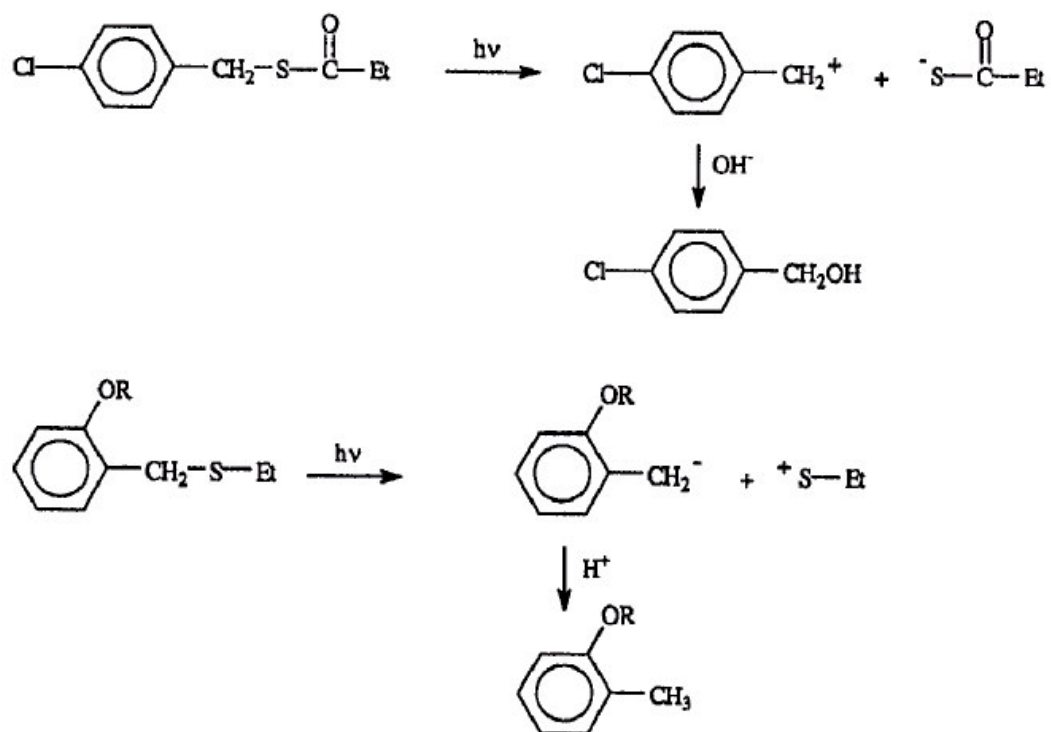


Figura 5. Fotodegradazione diretta del thiobencarb e del ethiofencarb (Vialaton and Richard, 2000).

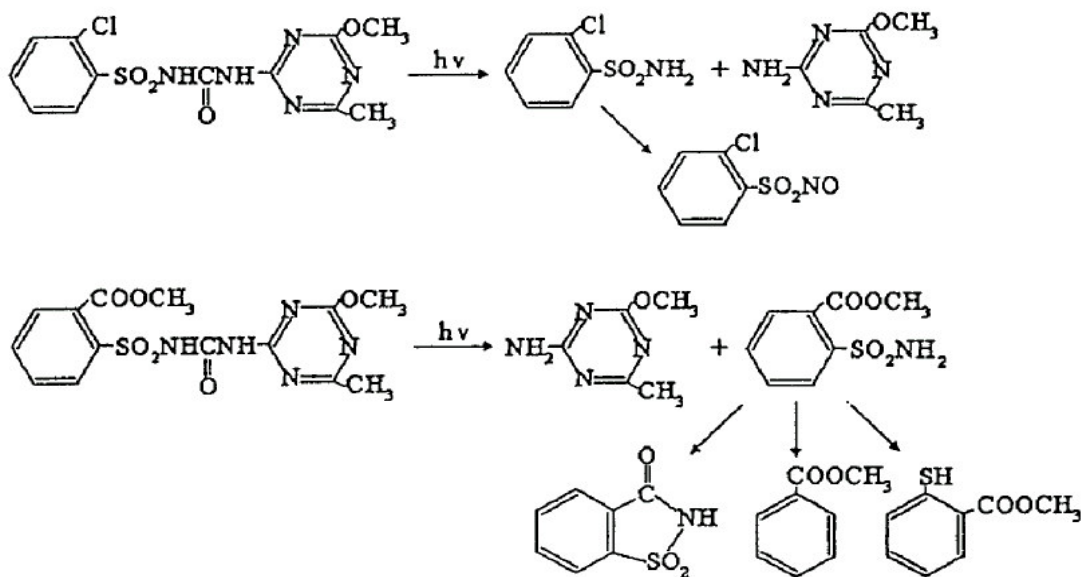


Figura 6. Fotodegradazione diretta del chlorsulfuron e del metsulfuron-methyl (Yang et al., 1999).

#### Fotocatalisi eterogenea

La fotolisi è un'importante via di degradazione degli inquinanti presenti nei corpi idrici superficiali. Negli ultimi anni sono stati messi a punto degli impianti di detossificazione di acque potabili inquinate da fitofarmaci, in particolare erbicidi e insetticidi, che fanno uso di catalizzatori per migliorare la fotoefficienza della reazione fotodegradativa (Herrmann, 1999). I catalizzatori di questo tipo di processo sono generalmente dei semiconduttori, il biossido di titanio ( $\text{TiO}_2$ ) è uno dei più utilizzati. Dato che, generalmente, questi catalizzatori non sono solubili nel mezzo acquoso si parla di *catalisi eterogenea*. Secondo la teoria della banda dei metalli, in un cristallo di  $N$  atomi, i livelli di energia producono una banda di  $N$  livelli molto vicini tra loro. Gli  $N/2$  livelli ad energia più bassa sono riempiti dagli elettroni e la banda in cui essi si trovano viene detta *banda di valenza* ( $V_b$ ). I restanti  $N/2$  livelli ad energia più alta sono vuoti e vanno a costituire la *banda di conduzione* ( $C_b$ ). Se le differenze di energia tra le bande occupate e non occupate sono molto piccole, gli elettroni possono essere eccitati facilmente al livello non occupato immediatamente superiore. Questa eccitazione nella banda di conduzione produce elettroni mobili e si ha conducibilità. In alcuni metalli la

banda di valenza è piena, ma si sovrappone alla banda di conduzione (Figura 7). In un semiconduttore la banda di valenza è piena e la banda di conduzione è vuota, ma la differenza di energia (gap  $\Delta E$ ) tra le due bande è sufficientemente piccola da consentire che alcuni elettroni effettuino la transizione semplicemente assorbendo energia termica (Figura 7). In un isolante la banda di valenza è piena di elettroni, ma la differenza di energia (gap  $\Delta E$ ) tra le due bande è grande e gli elettroni non possono effettuare la transizione tra le due bande e l'isolante non conduce energia elettrica (Figura 7).

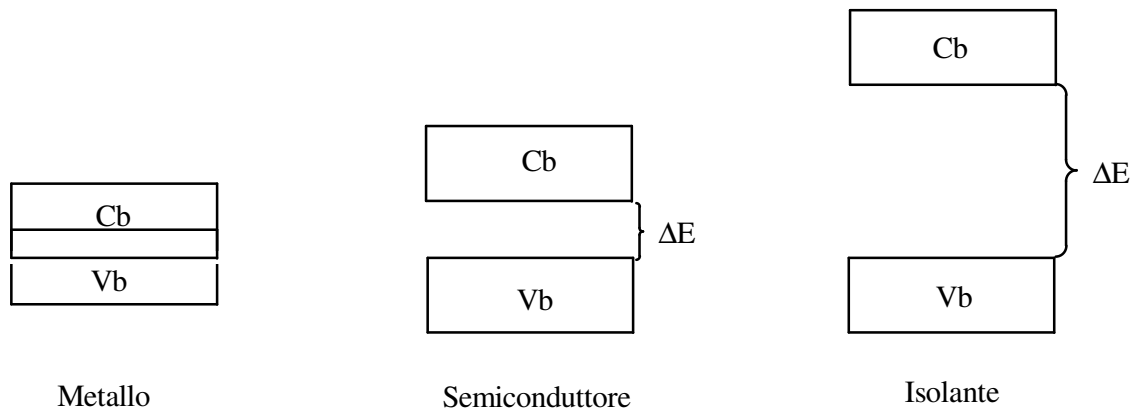


Figura 7. Metallo, semiconduttore e isolante secondo la teoria della banda.

Generalmente la degradazione fotochimica in catalisi eterogenea (Serpone and Pellizzetti, 1989) di un inquinante in fase acquosa prevede i seguenti stadi:

- Attivazione del catalizzatore da parte della luce
- Trasferimento dell'inquinante dalla fase acquosa alla superficie del catalizzatore
- Adsorbimento dell'inquinante sulla superficie del catalizzatore
- Reazione fotocatalitica in fase adsorbita
- Desorbimento dei prodotti di degradazione dalla superficie del catalizzatore.

Quando un semiconduttore, per esempio una particella sferica di  $\text{TiO}_2$ , è irradiato con un fotone di energia uguale o più grande dell'energia  $E_g$  che separa la banda di valenza (Vb) dalla banda di conduzione (Cb), un elettrone è promosso nella banda Cb lasciando un buco elettronico  $h^+$  nella banda Vb.  $e_{cb}^-$  e  $h_{vb}^+$  possono ricombinarsi, oppure reagire con un donatore D o un accettore A nello stato adsorbito sulla particella di  $\text{TiO}_2$  (Figura

8). Ciascun ione formatosi può a sua volta reagire per formare degli intermedi o dei prodotti finali. Nella Figura 8 si riporta il caso abbastanza frequente nelle acque naturali, in cui A è una molecola di O<sub>2</sub> che si riduce a radicale anione superossido e D di H<sub>2</sub>O che si ossida a radicale OH<sup>•</sup> (Litter, 1999).

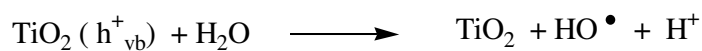
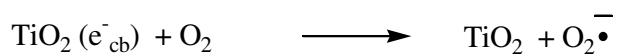
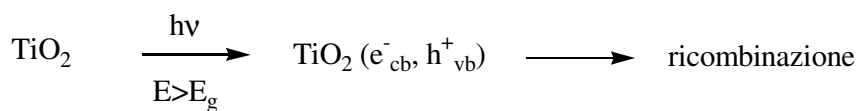
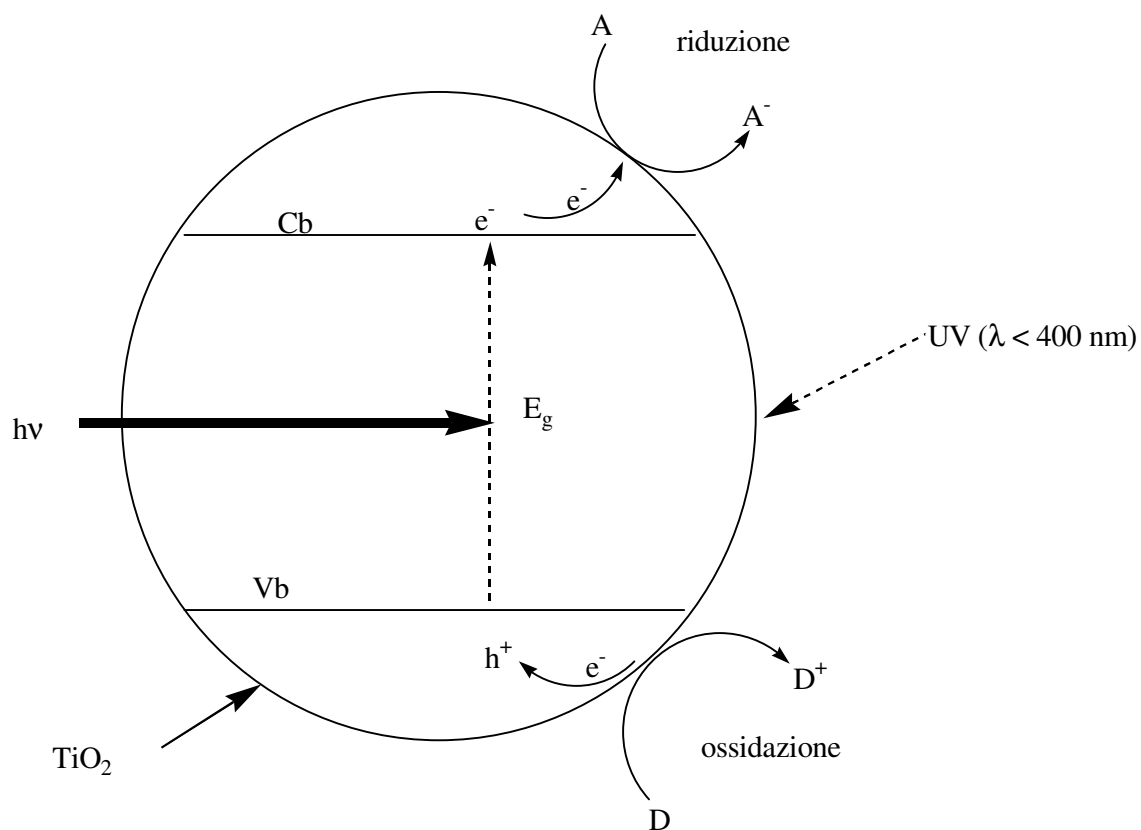


Figura 8. Processi coinvolti nella reazione fotocatalizzata da un semiconduttore.

Segue un esempio di fotocatalisi eterogenea mediata dal  $\text{TiO}_2$ .

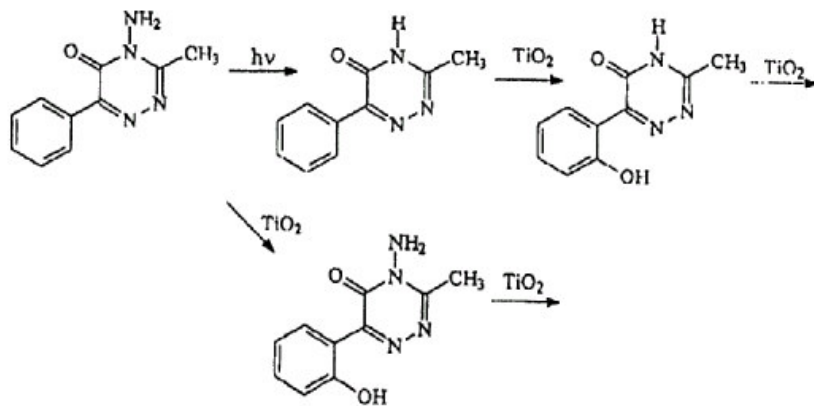


Figura 9. Fototrasformazione del metamitron (Macounova et al., 2001).

## Letteratura citata

- J. Bachman, and H. H. Patterson. Photodecomposition of the carbamate pesticide carbofuran: Kinetics and the influence of dissolved organic matter. *Environmental Science and Technology* 33 (1999) 874-881
- S. Canonica, U. Jans, K. Stemmler, and J. Hoigne. Transformation kinetics of phenols in water: Photosensitization by dissolved natural organic material and aromatic ketones. *Environmental Science and Technology* 29 (1995) 1822-1831.
- J. Herrmann. Heterogeneous photocatalysis: fundamental and application to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today* 53 (1999) 115-129:
- M. I. Litter. Heterogeneous photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental* 23 (1999) 89-114.
- K. Macounova, J. Urban, H. Krysova, J. Krysa, J. Jirkovsky, and J. Ludv'k. Photodegradation of met amitron. *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 140 (2001) 93-98.
- L. Muszkat, Photochemical processes, in: P. Kearney, T. Roberts (Eds.), *Pesticide Remediation in Soils and Water*, Wiley, Chichester,UK, 1998.
- N. Serpone and E. Pelizzetti (Eds.), *Photocatalysis, Fundamentals and Applications*, Wiley, New York, 1989.
- D. Vialaton, and C. Richard. Direct photolyses of thiobencarb and ethiofencarb in aqueous phase *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 136 (2000) 169-174.
- X. Yang, X. Wang, L. Kong and L. Wang. Photolysis of chlorosulfon and metsulfuron-methyl in methanol. *Pesticide Science* 55 (1999) 751-754.
- A. Zertal. T: Sehili, and P. Boule. Photochemical behaviour of 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid. Influence of pH and irradiation wavelength. *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 146 (2001) 37-48.