



# **RUOLO DELLA LUCE NELLA DEGRADAZIONE DEI FITOFARMACI**

**Alba Pusino**

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 (*reazioni fotochimiche*). Perché una trasformazione fotochimica abbia luogo è essenziale che la molecola interagisca con la luce. Infatti, in tali reazioni la luce è un reagente vero e proprio. Il risultato di tale interazione può comportare una variazione nell'organizzazione degli elettroni della molecola.

# La luce

La luce possiede sia caratteristiche di **energia** che di **materia**.

**Come energia**, la luce si manifesta come una *radiazione elettromagnetica*, ovvero, la risultante della combinazione di campi elettrici e magnetici oscillanti in piani perpendicolari tra loro e alla direzione di propagazione dell'onda.

La distanza fra due successivi massimi dell'oscillazione è definita *lunghezza d'onda*, ( $\lambda$ ).

La lunghezza d'onda è inversamente proporzionale alla *frequenza*, ( $\nu$ ), definita dal numero di cicli completi che passano in 1 secondo per un determinato punto

$$\lambda = c/\nu$$

dove  $c$  è la *velocità della luce nel vuoto*.

**Come materia**, la luce si manifesta come un flusso di particelle, *fotoni* o *quanti*, aventi energia discreta (E) e velocità costante (c). Questa dualità della luce è espressa dall'equazione

$$E = h \nu = hc/\lambda = mc^2$$

dove

E è l'energia (Joule, J)

h è la costante di Planck ( $6.63 \times 10^{-34} \text{ Js}^{-1}$ )

c è la velocità di un fotone ( $3 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$ )

$\lambda$  è la lunghezza d'onda (nanometro, nm)

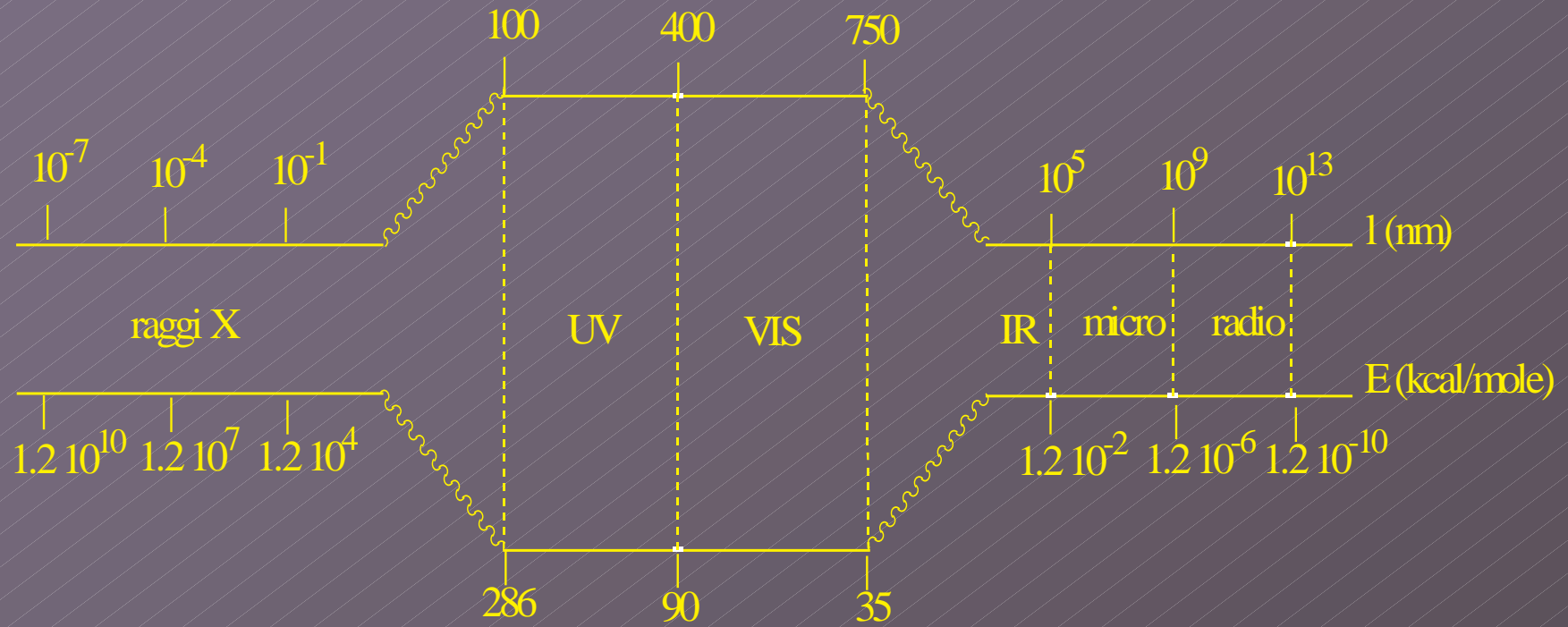
m è la massa di un fotone di velocità c

**Su base molare**, l'energia di una mole di fotoni (ovvero di  $6.02 \times 10^{23}$  fotoni) è data

$$E = 6.02 \times 10^{23} hc / \lambda = 1.196 \times 10^5 / \lambda \text{ kJ mole}^{-1} = 28476 / \lambda \text{ kcal mole}^{-1}$$

**Notare che l'energia di un fotone è inversamente proporzionale alla sua lunghezza d'onda.**

Lo spettro della radiazione elettromagnetica varia da radiazioni a bassissima energia e grandi lunghezze d'onda come le radioonde a radiazioni altamente ionizzanti come i raggi X o  $\gamma$  ad alta energia e piccolissima lunghezza d'onda.



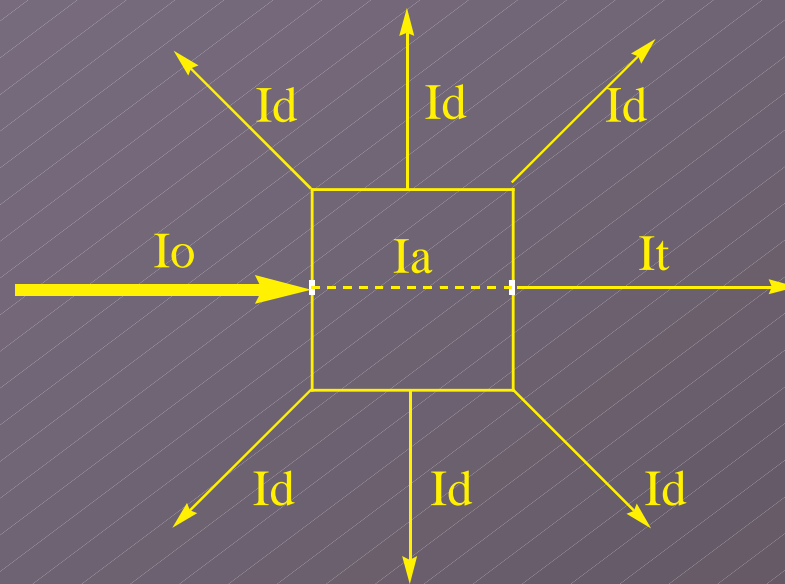
Le lunghezze d'onda della radiazione solare sono comprese in un intervallo di 290-750 nm, a cui corrisponde un'energia compresa tra 100 e 35 kcal mole<sup>-1</sup>. Le lunghezze d'onda della luce solare inferiori a 290 nm sono assorbite dall'ozono atmosferico.

**Questo stretto intervallo di energia è, tuttavia, sufficiente a scindere i legami di numerose molecole organiche.**

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

Quando un raggio di luce attraversa la materia, la luce incidente può essere diffusa, trasmessa o assorbita.



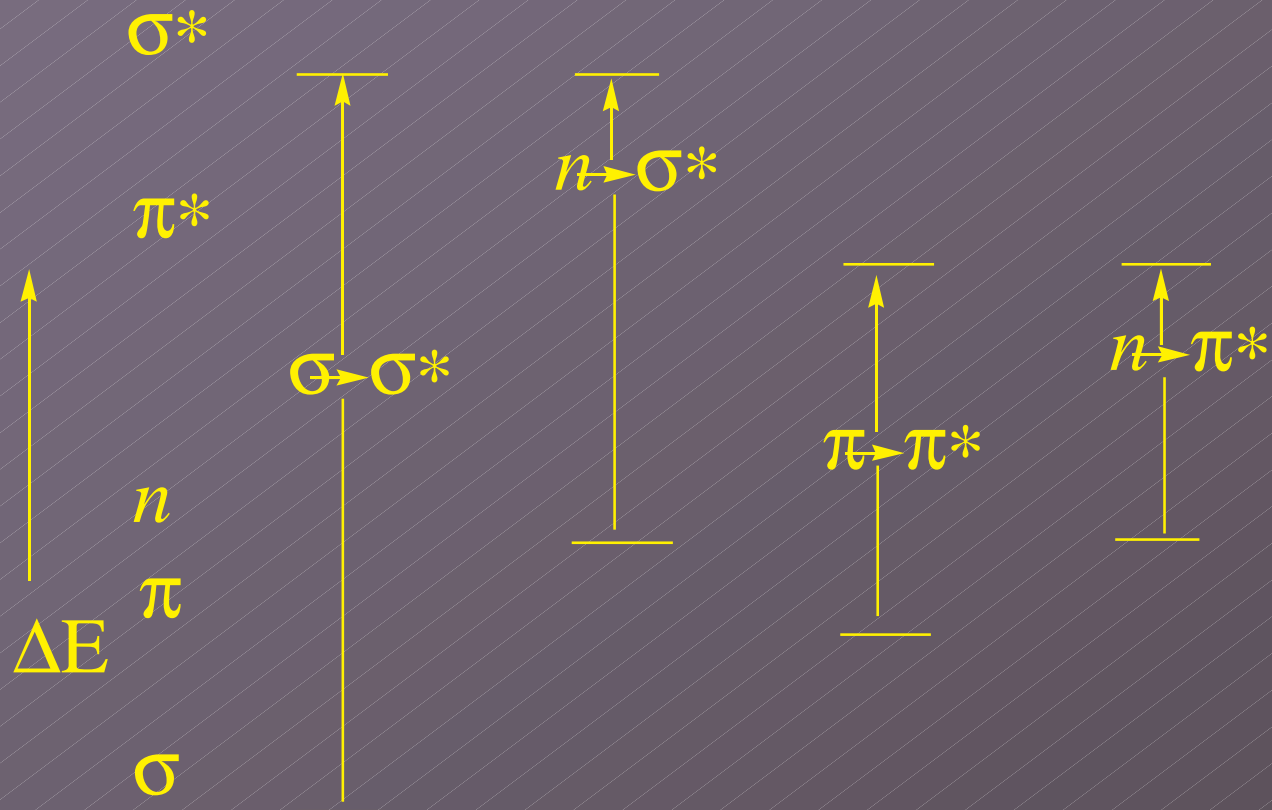
L'assorbimento della luce ( $I_a$ ) è accompagnato dalla diminuzione dell'intensità della luce del raggio incidente ( $I_o$ ).

**Solo la luce assorbita può dar luogo a reazioni fotochimiche.**

Quando una molecola assorbe luce, un elettrone può essere promosso da un 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* o *eccitato*. In questo stato la molecola è una specie chimica diversa da quella dello stato fondamentale e la sua reattività è di gran lunga superiore. **E' essenziale perché questo avvenga che l'energia della radiazione corrisponda alla differenza di energia dei due orbitali coinvolti nella transizione elettronica.** Generalmente la transizione riguarda il trasferimento di un elettrone di non legame o di legame in un orbitale di antilegame.

## 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 antilegame $\sigma^*$	legame semplice C-C
$n-\sigma^*$	passaggio di un elettrone non legante a un orbitale antilegante $\sigma^*$	seconda transizione del butanone



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. Se, invece, il passaggio allo stato attivato avviene con inversione dello spin, si parla di stato di **tripletto**.

## Stati di molteplicità



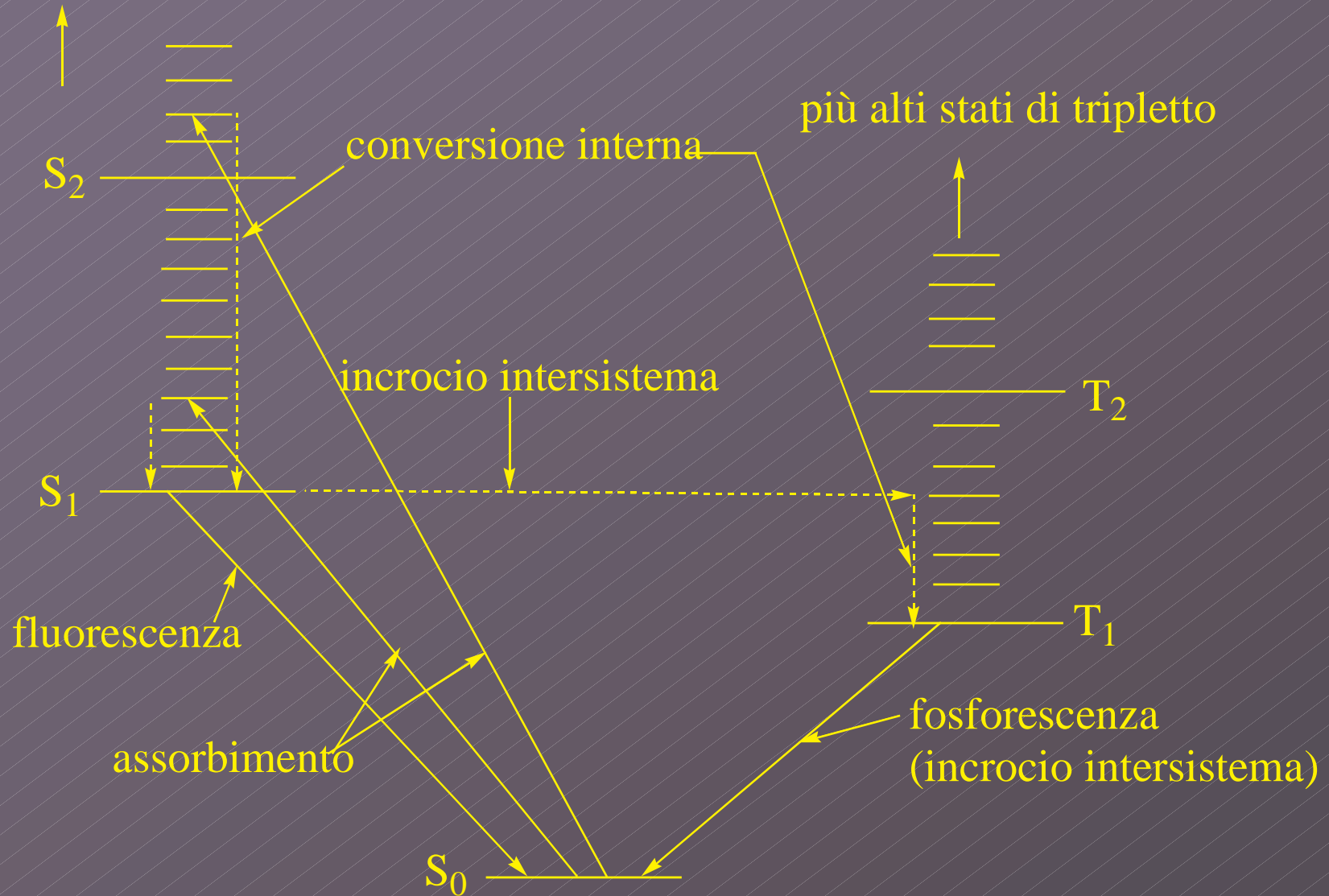
vita media di  $S_1$  da  $10^{-9}$  a  $10^{-11}$  sec

vita media di  $T_1$  da  $10^{-3}$  a  $10^1$  sec

Una molecola nello stato fondamentale ( $S_0$ ), a seguito dell'assorbimento di luce, viene eccitata a uno dei suoi stati elettronici di singoletto ( $S_1, S_2, \dots$ ). Si genera uno stato di singoletto in quanto 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 ( $S_0$ ) al primo stato di tripletto eccitato ha una scarsissima probabilità di avvenire in quanto è una **transizione proibita**. Ciò nonostante, lo stato di tripletto è di fondamentale importanza per la fotochimica dei composti organici.

# Diagramma di Jablonski

più alti stati di singoletto







$$\frac{d[C]}{dt} = -k [C_0]$$

dove

$C_0$  = concentrazione di A a  $t = 0$

$C$  = concentrazione di A a  $t = t$

$$\ln \frac{C}{C_0} = -k t$$

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

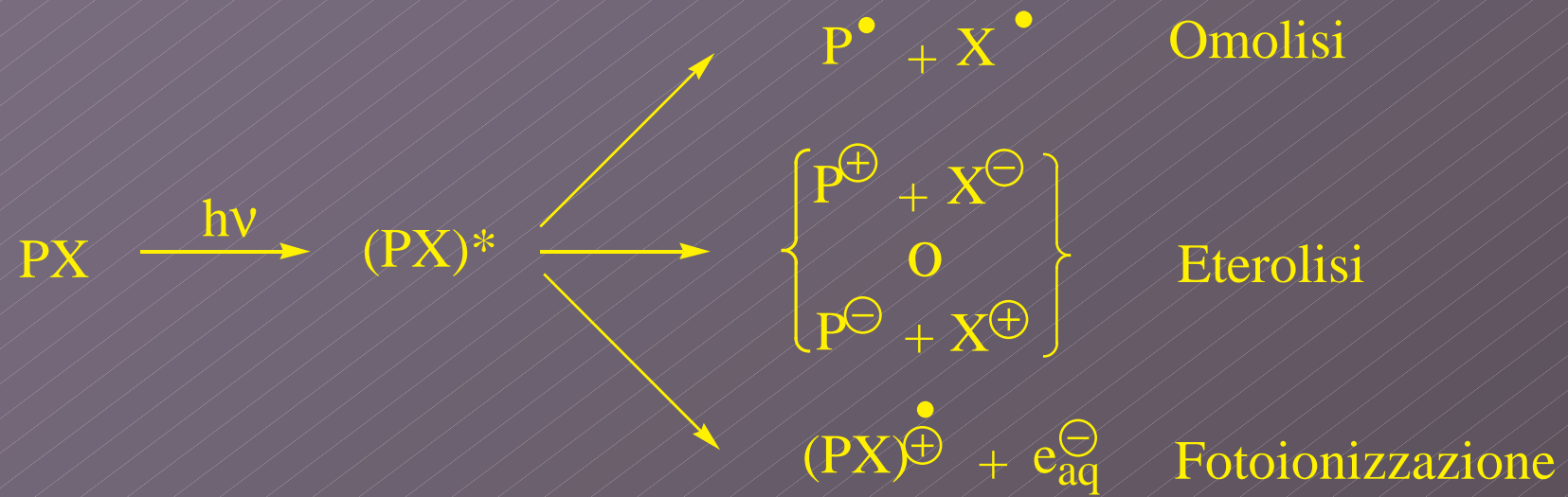
$$\Phi(\lambda) = \frac{\text{numero di molecole di B formatesi}}{\text{numero di fotoni (di lunghezza d'onda } \lambda \text{ ) assorbiti da A}}$$

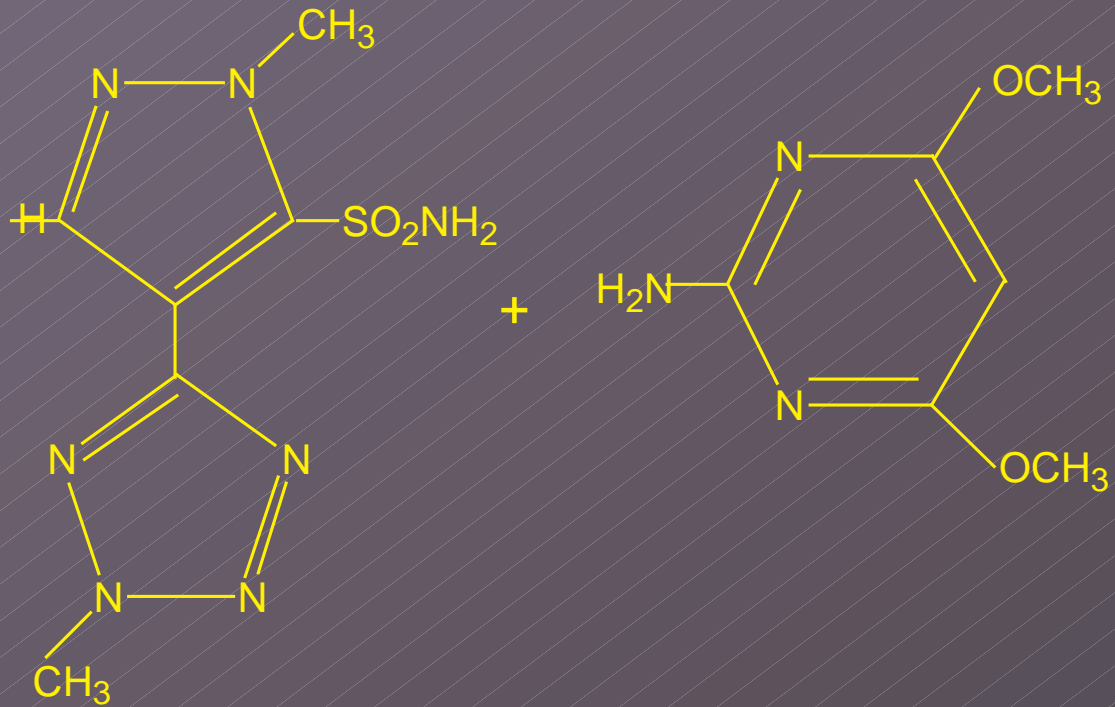
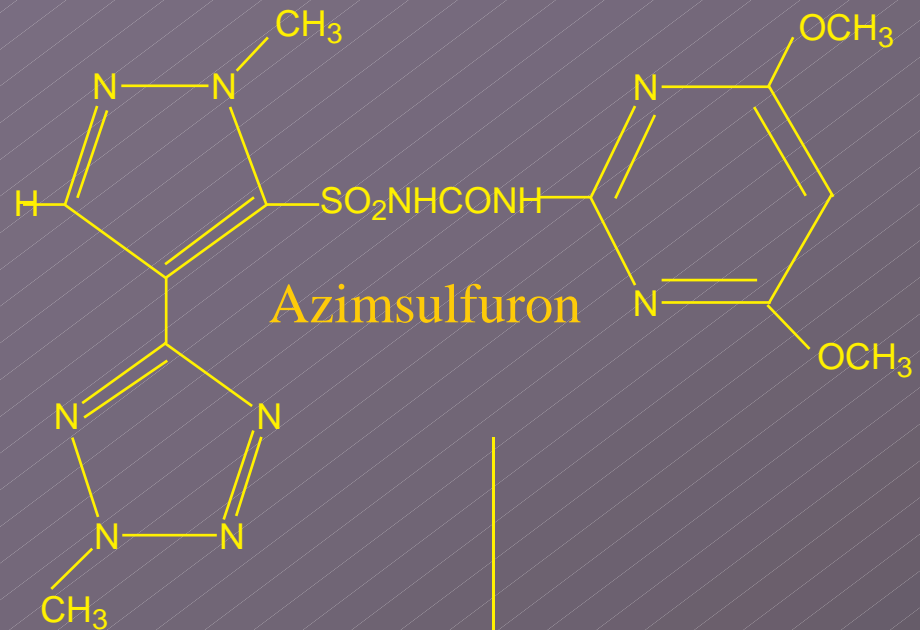
Durante la fotolisi diretta, la trasformazione chimica dello stato eccitato della molecola può avvenire attraverso differenti processi:

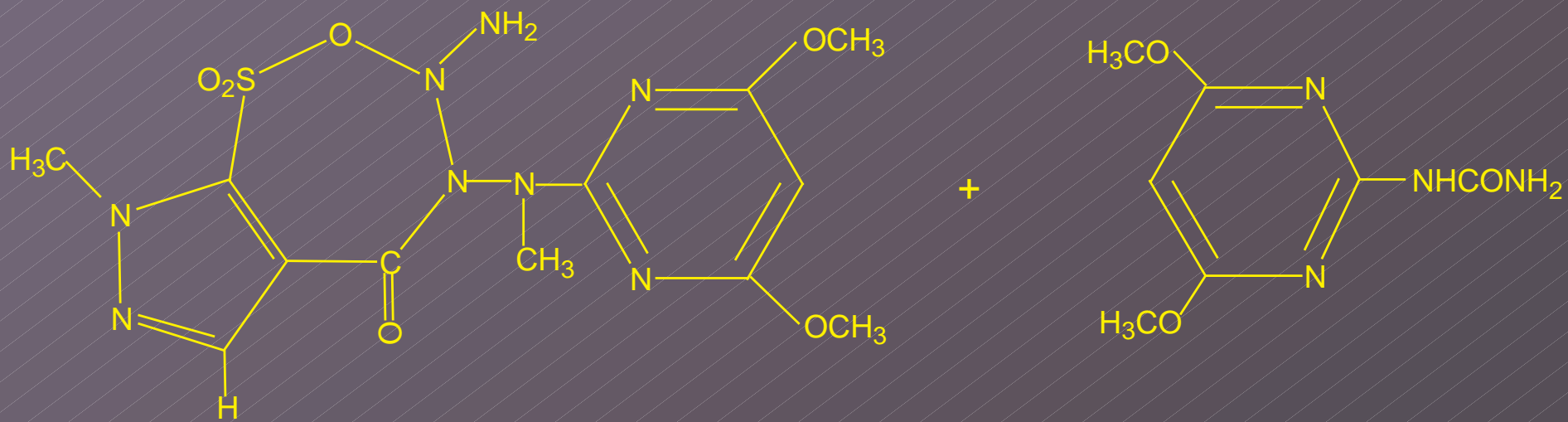
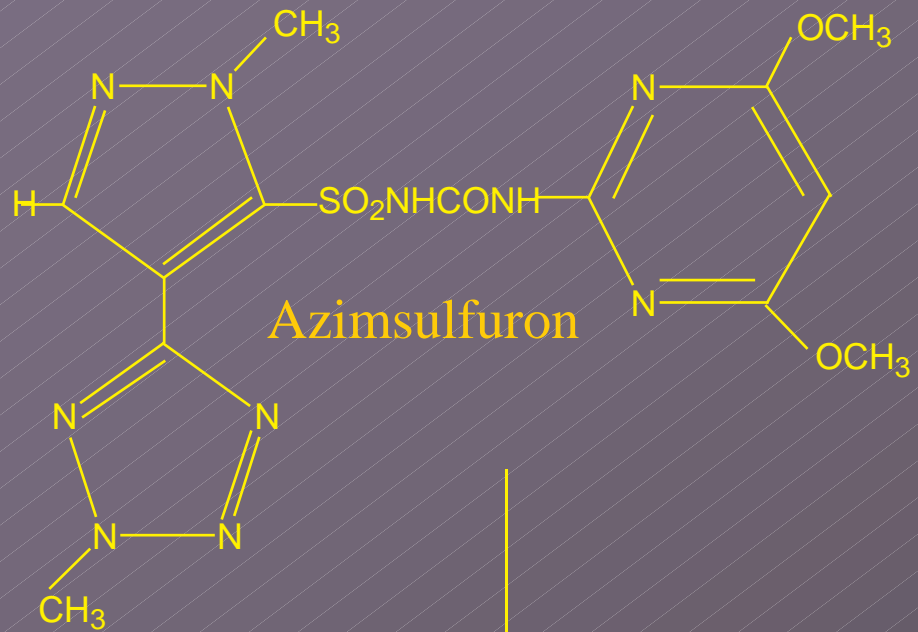
**-omolisi**

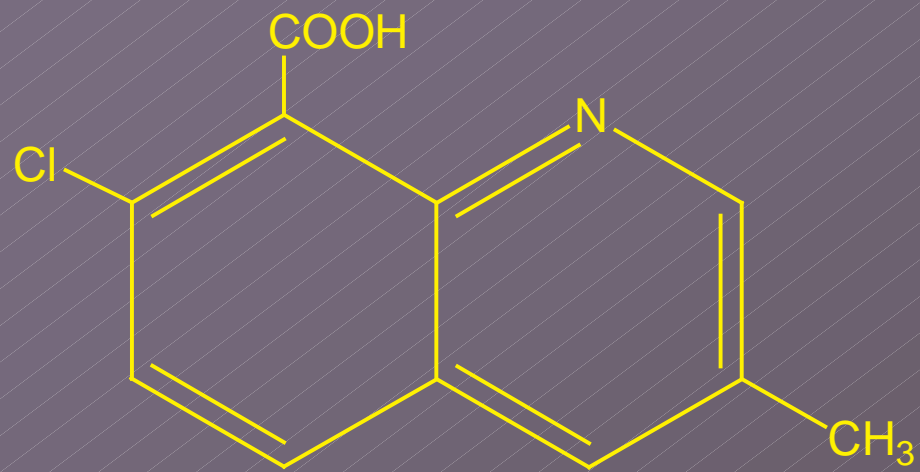
**-eterolisi**

**-fotoionizzazione**

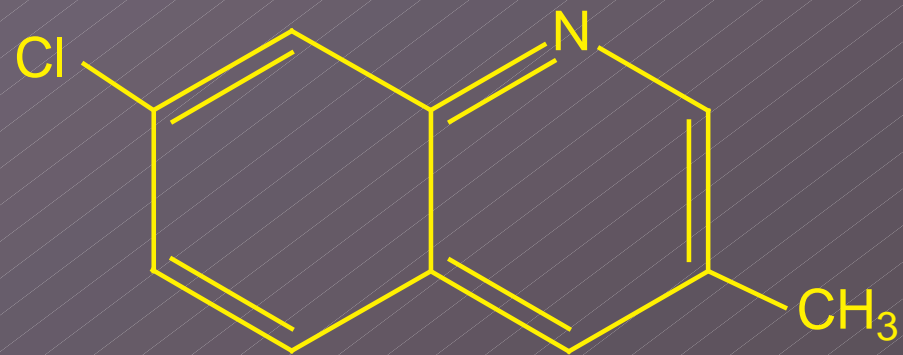


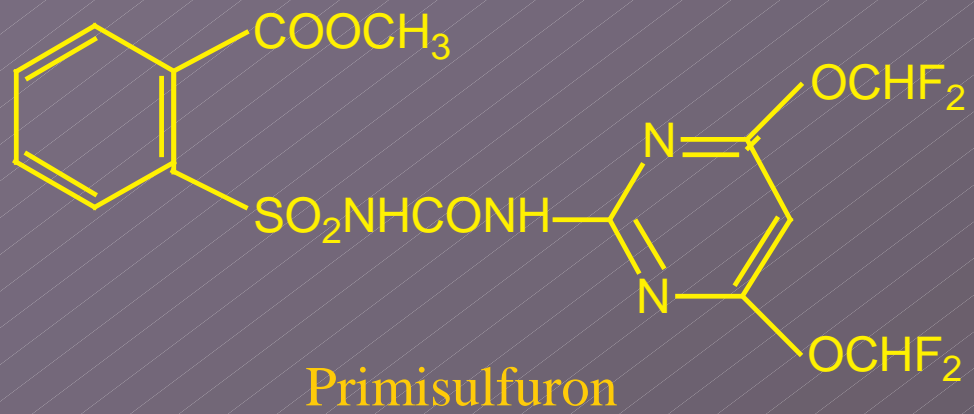






Quinmerac



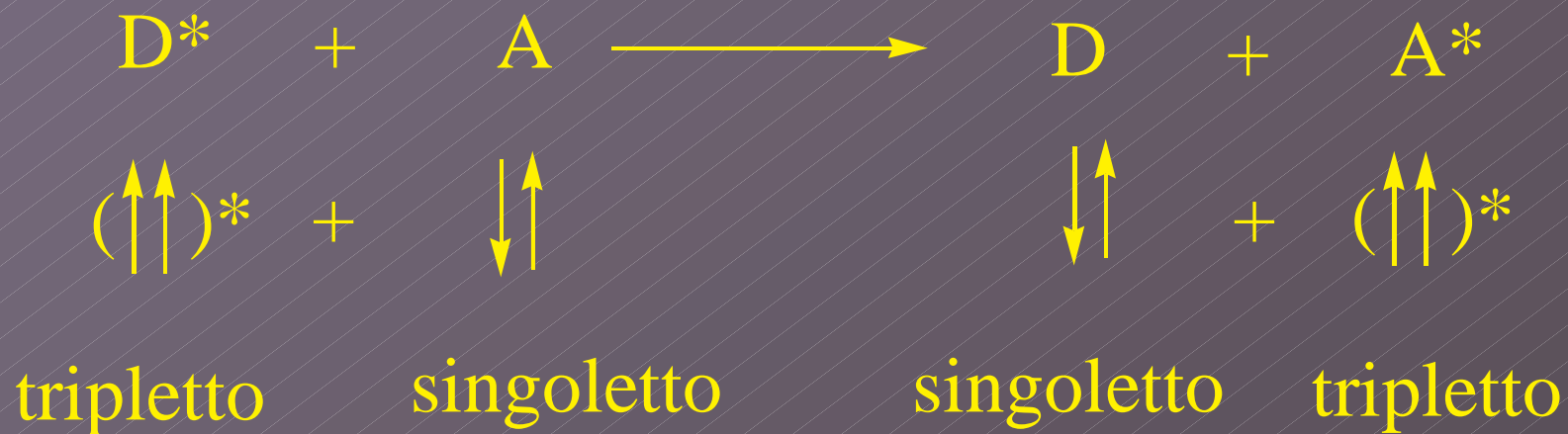


Per un gran numero di molecole l'incrocio intersistema non è efficiente, e se questa fosse l'unica via per ottenere tripletti eccitati, la fotochimica via  $T_1$  sarebbe di scarsa importanza. In molte reazioni fotochimiche spesso si osserva che la luce viene assorbita da una molecola (detta *sensibilizzatore* o *donatore*), mentre la trasformazione chimica si verifica in un'altra molecola (detta *accettore*). In questi casi si ha un trasferimento dell'energia di eccitazione dal sensibilizzatore, che è una molecola capace di produrre tripletti in alte rese (per 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 (A) viene trasformato nel suo stato di tripletto eccitato, mentre il sensibilizzatore (D) ritorna dal suo stato di tripletto a quello di singoletto dello stato fondamentale.



A

$h\nu$

A\*

**processi fisici**

- perdita di energia vibrazionale sotto forma di calore
- perdita di energia per emissione di luce (luminescenza)
- trasferimento di energia a un'altra molecola (fotosensibilizzazione)

A

**reazioni chimiche**

- frammentazione
- riarrangiamento intramolecolare
- isomerizzazione
- dimerizzazione
- astrazione di atomo di idrogeno

prodotto(i)

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).

Lo stato eccitato della DOM (DOM\*) può ritornare allo stato fondamentale cedendo energia all'ossigeno molecolare ( $^3\text{O}_2$ ) che passa nel suo primo stato eccitato ( $^1\text{O}_2$ , ossigeno singoletto)

oppure

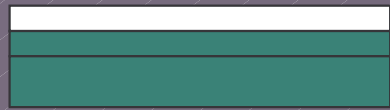
-reagire con  $^3\text{O}_2$  e dar luogo a radicali perossidici  $\text{ROO}\cdot$

-trasferire un elettrone a  $^3\text{O}_2$  e formare un radicale superossido  $\text{O}_2\cdot^-$

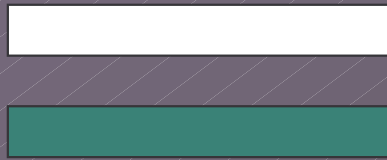
-generare elettroni solvatati  $e_{\text{aq}}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  o radicali idrossilici  $\text{OH}\cdot$

Ciascuna di queste specie può reagire con molecole organiche presenti nell'ambiente.

La fotolisi è un'importante via di degradazione soprattutto 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. 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**.



Metallo



$\Delta E$

Semiconduttore



$\Delta E$

Isolante



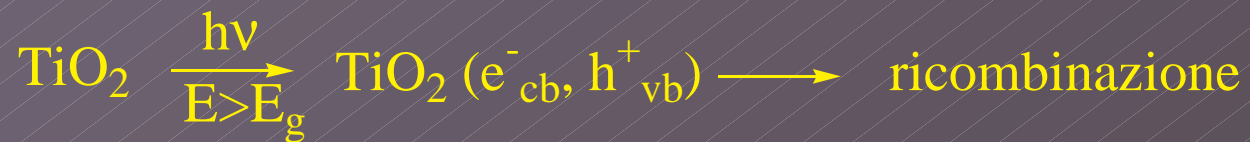
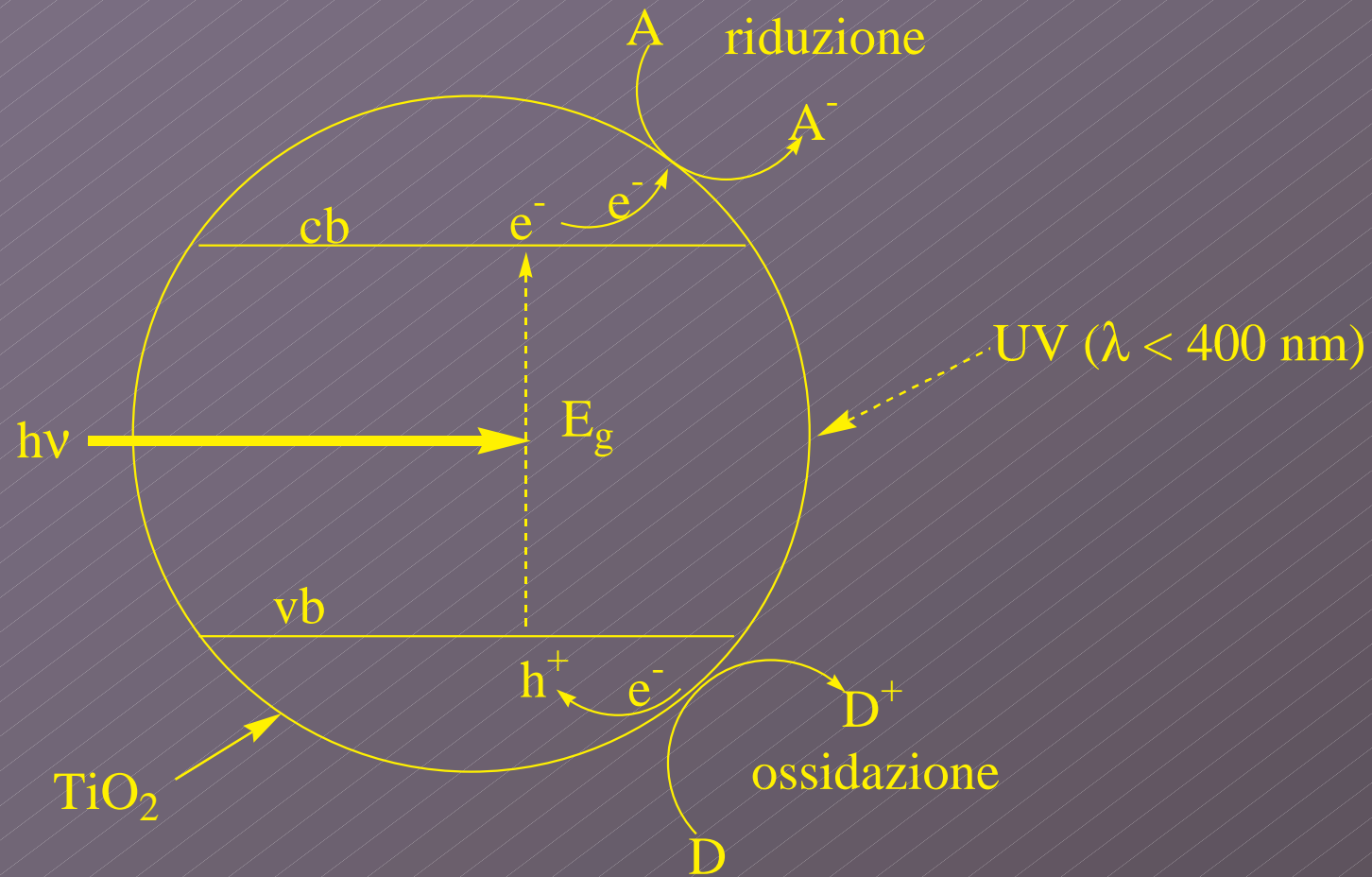
$C_b$

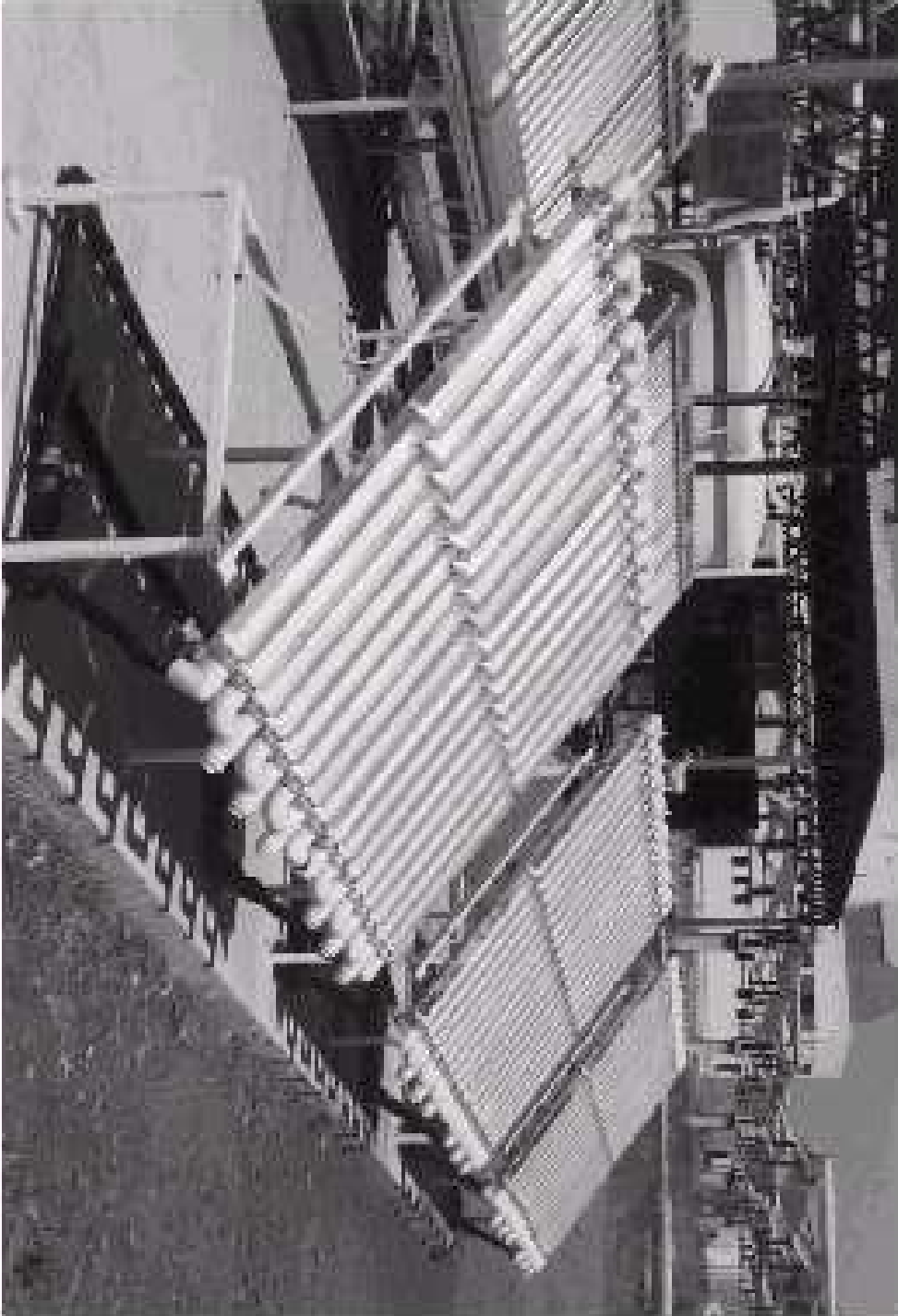


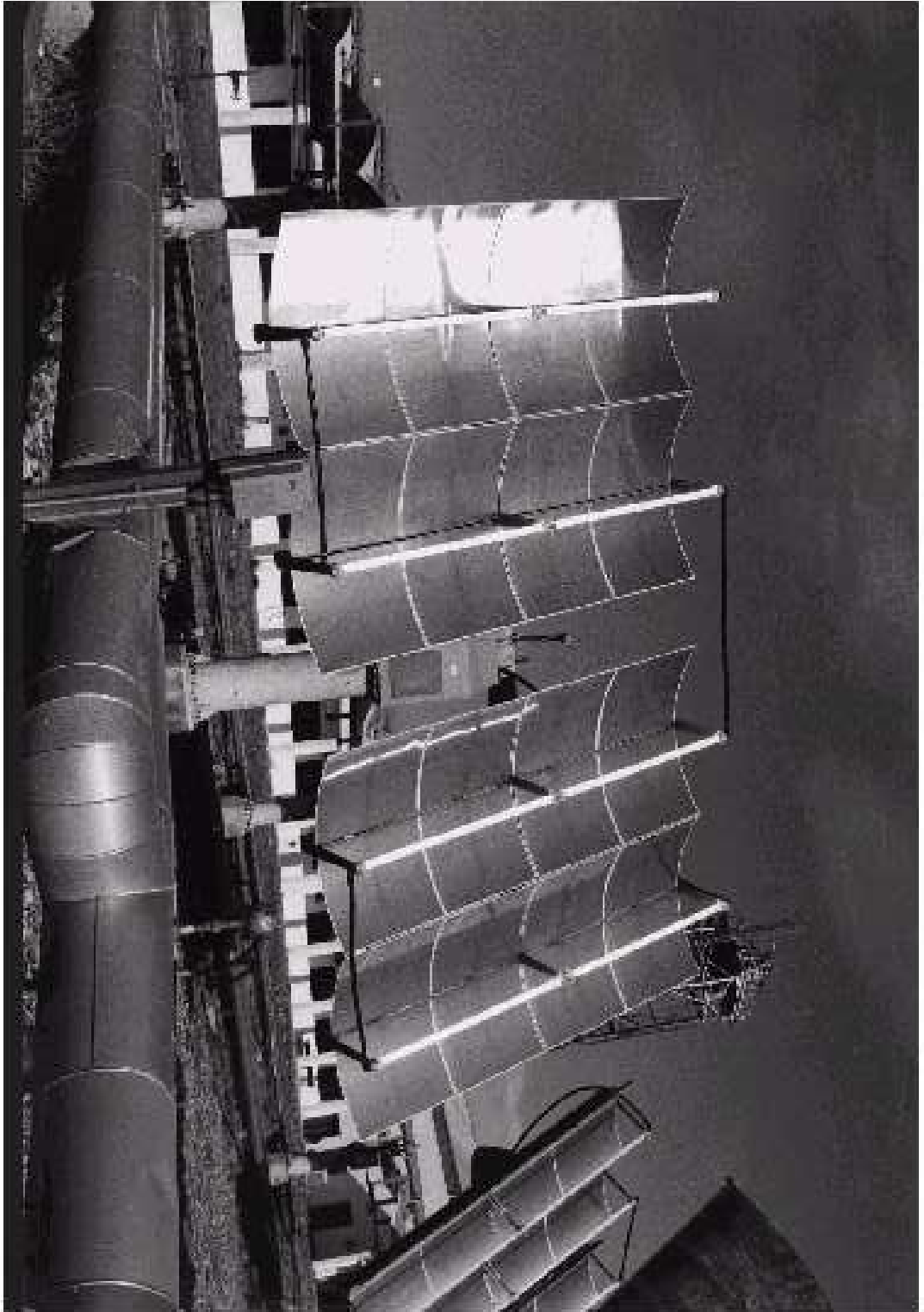
$V_b$

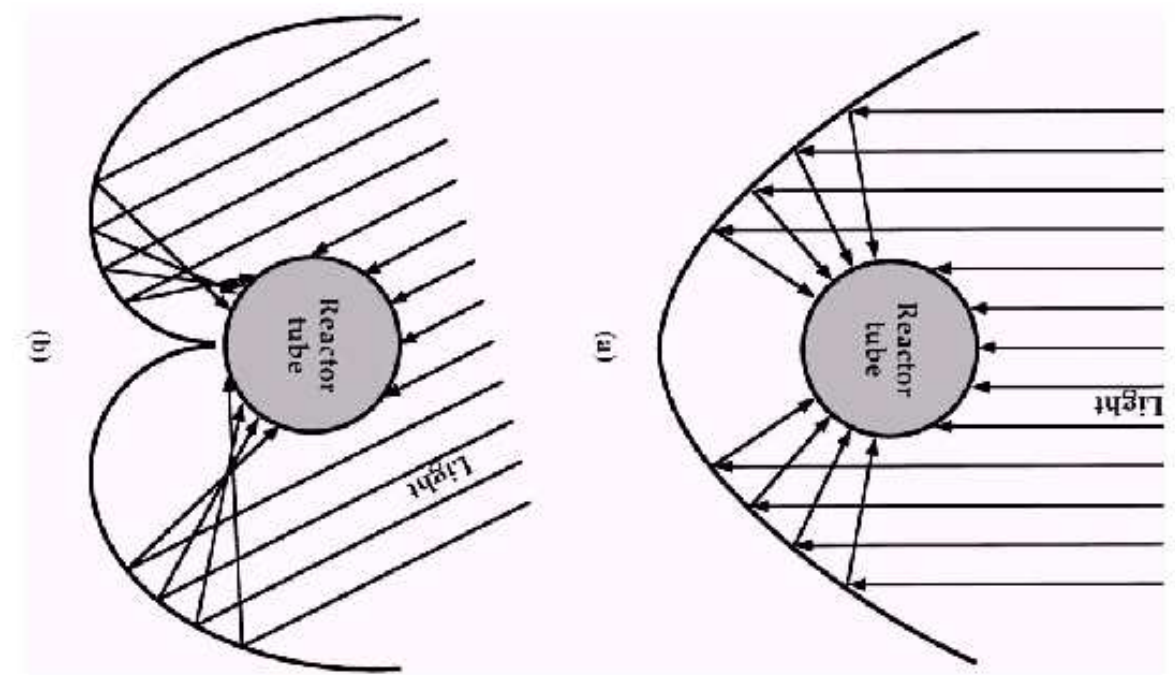
Generalmente la degradazione fotochimica in catalisi eterogenea, **fotocatalisi eterogenea**, di un inquinante in fase acquosa prevede i seguenti stadi:

- 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.









(a)

(b)

Grazie per l'attenzione