

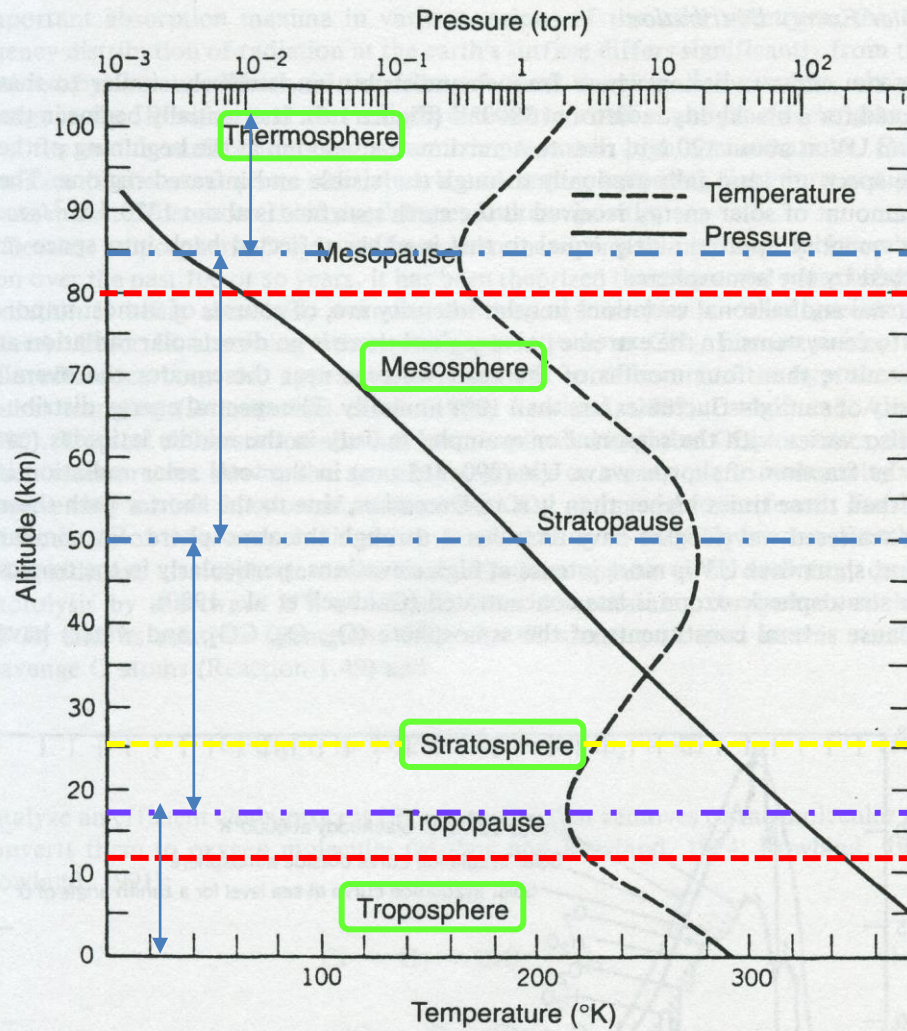
# Composti organici nell'ambiente

# Composti organici nell'ambiente

- Quale sarà il destino di un composto organico che viene introdotto nell'ambiente?
  - Dove va?
  - Quanto a lungo permane?
  - Quali i prodotti della sua trasformazione?

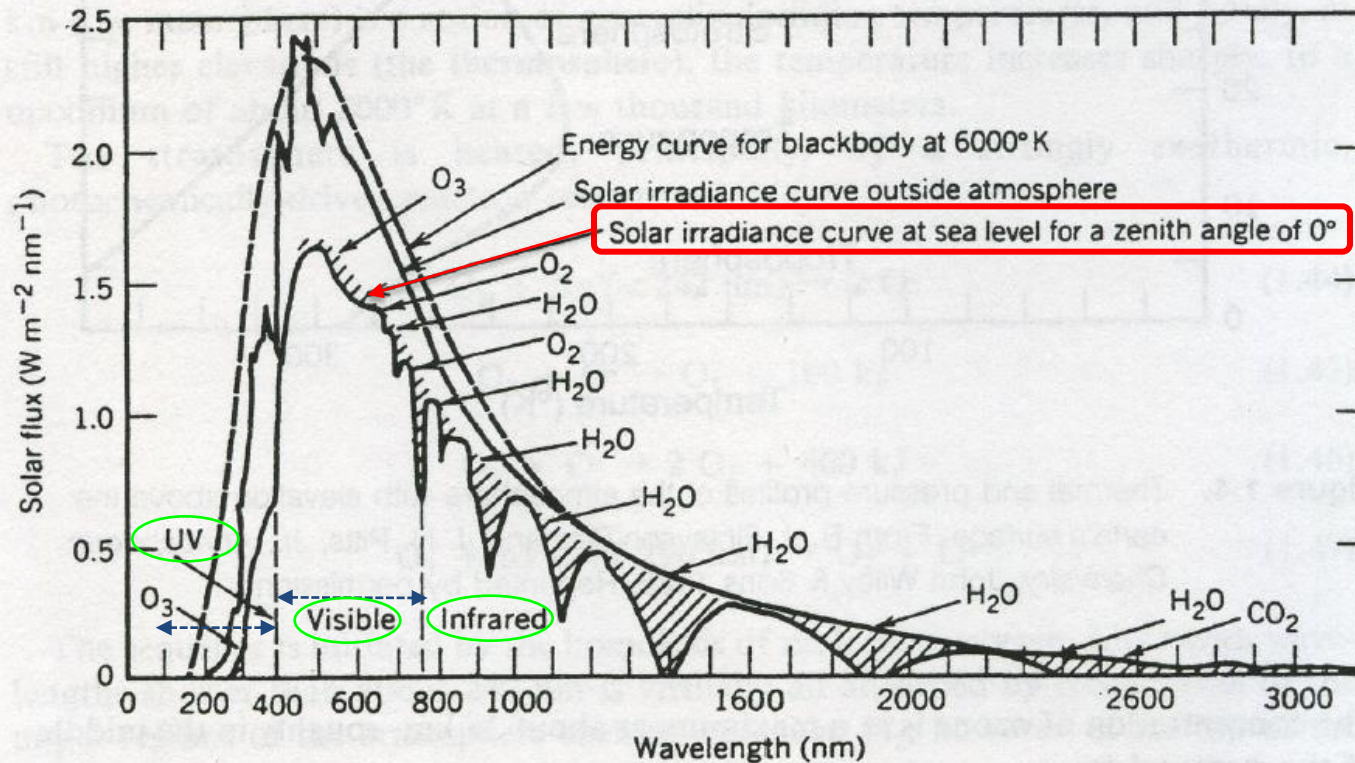
# Composti organici in atmosfera

# Atmosfera



**Figure 1.4.** Thermal and pressure profiles of the atmosphere with elevation above the earth's surface. From B. J. Finlayson-Pitts and J. N. Pitts, Jr., *Atmospheric Chemistry*, John Wiley & Sons 1986. Reprinted by permission.

# Energia solare



**Figure 1.5.** Energy flux (in watts per square meter) plotted against wavelength, calculated for a 6000°K blackbody radiator, and compared to the observed solar flux at sea level and outside the earth's atmosphere. Reprinted from Chapter 16, "Thermal Radiation," in *Handbook of Geophysics*, U.S. Air Force Cambridge Research Center, 1960.

# Idrocarburi (HC)

## ■ Metano

- Il più abbondante materiale organico nell'atmosfera.
  - Aumenta dell'1% ogni anno (oggi 1.75 ppm).
  - Viene distrutto per reazione con  $\bullet\text{OH}$ .

## ■ Idrocarburi superiori (NMHC)

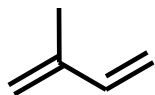
- Etano e butano, 50 – 100 ppb.
- Alcani superiori, *lineari*, fino a C40
- Alcani ramificati derivano da emissioni.

## ■ Cicloalcani

- origine naturale e da inquinamento (combustione).

# Idrocarburi alifatici: alcheni

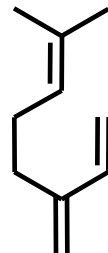
- Etilene
  - reagisce con ozono,  $\cdot\text{OH}$ , e altri ossidanti
- Isoprene e altri terpenoidi:



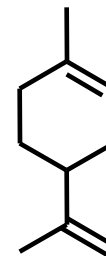
isoprene



$\alpha$ -pinene



mircene



limonene

# Idrocarburi aromatici

- Sono prodotti da attività umane:
  - Toluene
  - Benzene
  - Alchil benzeni (0.001 → 0.01 ppm)
  - Naftaleni, tetraidronaftaleni, indani
  - PAH (da  $<1\text{ng/m}^3$  a centinaia di  $\text{ng/m}^3$ ).



# Composti organici ossigenati

## *Alcoli e fenoli*

- Metanolo (fino a 0.1 ppm) e etanolo si trovano nelle aree urbane.
- Fenolo (da 0.001 a 1 ppm), alchilfenoli, nitrofenoli, nelle aree urbane.

## *Aldeidi*

- formaldeide, acetaldeide, acroleina, benzaldeide, crotonaldeide, furfurale, etc. (da combustione)

## *Chetoni*

- acetone, chetoni lineari C<sub>6</sub> – C<sub>18</sub>, chinoni e più di 40 PAH ossigenati, tra cui fluorenone.

# Composti organici ossigenati

## *Acidi carbossilici*

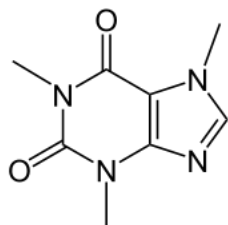
- acido formico, acetico, piruvico, acidi grassi da C<sub>12</sub> a C<sub>20</sub>, anche ramificati (dalle piante)

## *Esteri carbossilici*

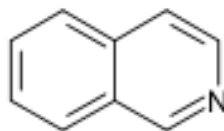
- sono rari, ad eccezione degli ftalati

# Composti organici azotati

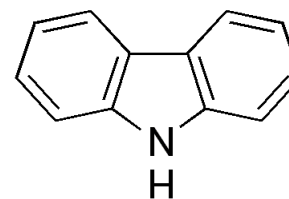
- *Ammine alifatiche*
  - $\text{MeNH}_2$ ,  $\text{Me}_2\text{NH}$ ,  $\text{EtNH}_2$ ,  $\text{Et}_2\text{NH}$ ,  $n\text{-PrNH}_2$ ,  $i\text{-PrNH}_2$ ,  $n\text{-BuNH}_2$ ,  $s\text{-BuNH}_2$
- *Eterociclici azotati*



caffeina



isochinolina



carbazolo

# Composti organici solforati

- *Alchiltioli*
  - R-SH da attività microbica anaerobica e da attività industriali.
- *Solfuri e derivati ossidati*
  - dimetilsolfuro, dimetilsolfato ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), acido metansolfonico (CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H) e altri.

# Composti organici alogenati

- $\text{CH}_3\text{Cl}$ , metil cloruro (0.6 – 2 ppt)
- $\text{CHX}_3$ , aloformi (cloroformio  $\text{CHCl}_3$ )
- $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , diclorometano
- $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ , 1,2-dicloroetano
- $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ , 1,2-dibromoetano
- $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ , 1,1,1-tricloroetano
- $\text{ClCH}=\text{CCl}_2$ , 1,1,2-tricloroetene
- $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$ , tetracloroetene
- PCB, Bifenili policlorurati
- DDT
- Dibenzodiossine e dibenzofurani clorurati.

# Formazione di PAH

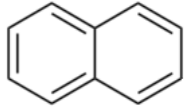
- La combustione di *qualsiasi* materiale organico produce PAH.

**Table 1.6. Formation of PAH During Pyrolysis of Various Organic Compounds**

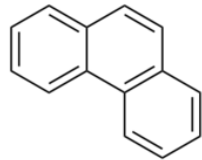
<b>Material Pyrolyzed</b>	<b>Benzo[a]pyrene Produced (<math>\mu\text{g/g}</math>)</b>
Glucose	48
Fructose	98
Cellulose	289
Stearic acid	1200
Dotriacontane	3130
$\beta$ -Sitosterol	3750

Source: Schmeltz and Hoffmann (1976).

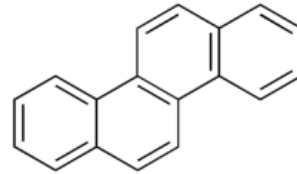
# PAH



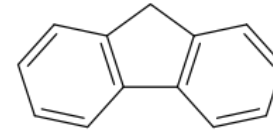
naftalene



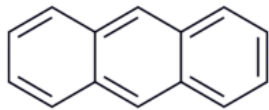
fenantrene



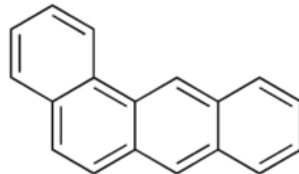
crisene



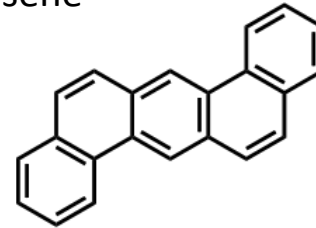
fluorene



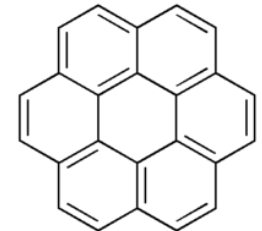
antracene



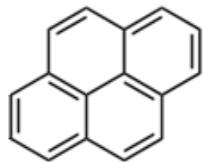
benz[a]antracene



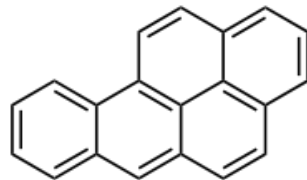
dibenz[a,h]antracene



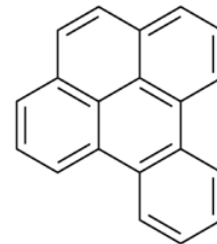
coronene



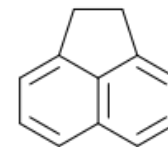
pirene



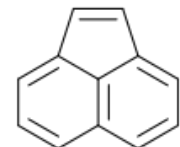
benz[a]pirene



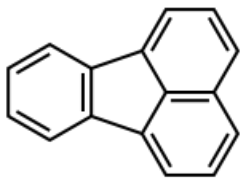
benz[e]pirene



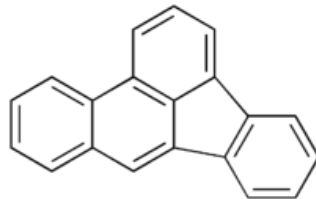
acenaftene



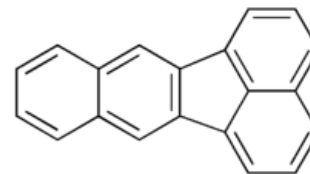
acenaftilene



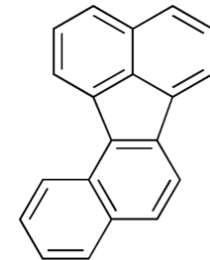
fluorantene



benzo[b]fluorantene



benzo[k]fluorantene



benzo[j]fluorantene

# Composti organici nelle acque

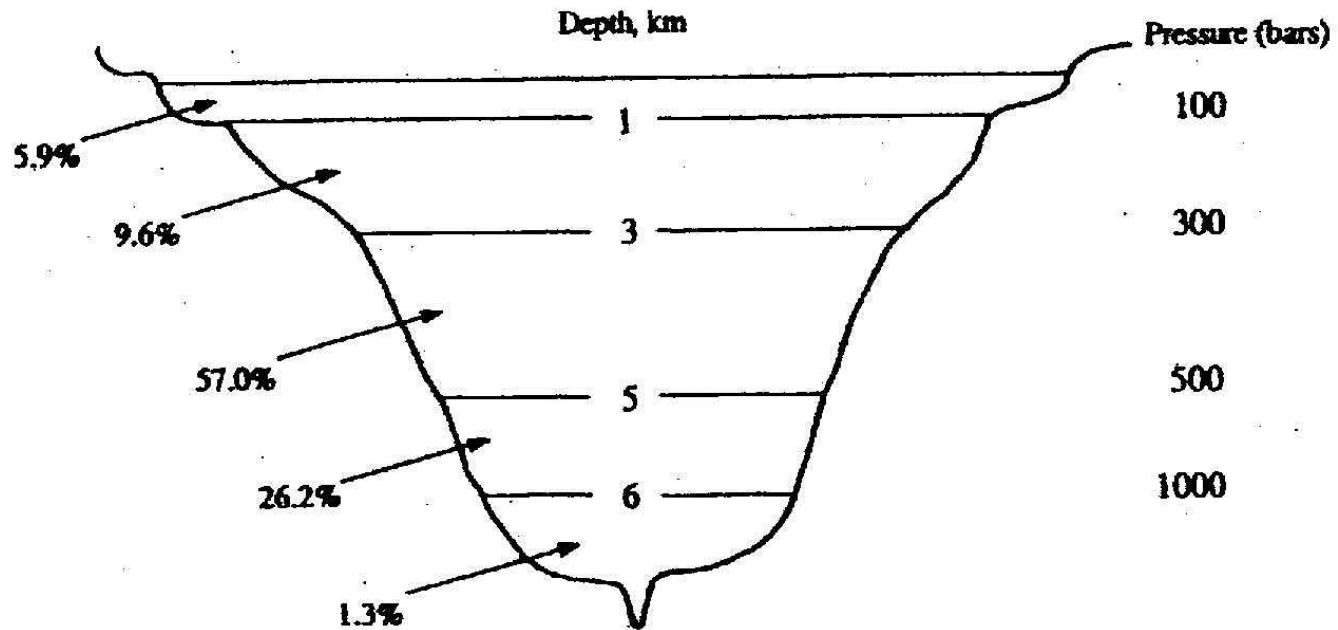


# Acqua

- Energia di dissociazione: 107 kcal/mole.
- Calore latente di vaporizzazione: 2501 kJ/kg, più alto di qualsiasi liquido.
- A 20 °C, sono presenti nell'aria circa 17 g/m<sup>3</sup>, sia come fase vapore che come goccioline.

	Volume (km <sup>3</sup> )	%
Oceans	$1.37 \times 10^9$	97.3
Ice caps, glaciers	$3.0 \times 10^7$	2.1
Lakes	$1.2 \times 10^5$	$8 \times 10^{-3}$
Rivers	$1.2 \times 10^4$	$8 \times 10^{-4}$
Ground water	$8.3 \times 10^6$	0.6
Soil moisture	$2.5 \times 10^4$	$1.8 \times 10^{-3}$
Atmosphere	$1.3 \times 10^4$	$9 \times 10^{-4}$
	$1.41 \times 10^9$	100.0

# Acque marine



**Figure 1.9.** Generalized cross-section of the oceans.

**Table 1.8. Principal Ionic Constituents of Sea Water**

Ion	Concentration	
	(g/kg)	Molarity
Cl <sup>-</sup>	19.4	0.55
Na <sup>+</sup>	10.8	0.47
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2.7	0.03
Mg <sup>2+</sup>	1.3	0.05
Ca <sup>2+</sup>	0.4	0.01
K <sup>+</sup>	0.4	0.01
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.14	0.002
Br <sup>-</sup>	0.07	0.001
BO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	0.024	4 × 10 <sup>-4</sup>
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0.012	2 × 10 <sup>-4</sup>
Sr <sup>2+</sup>	0.0088	1 × 10 <sup>-4</sup>
F <sup>-</sup>	0.0013	7 × 10 <sup>-5</sup>
Al <sup>3+</sup>	0.0011	4 × 10 <sup>-5</sup>
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.0012	2 × 10 <sup>-5</sup>
Li <sup>+</sup>	0.00014	2 × 10 <sup>-5</sup>
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0.0014	1.5 × 10 <sup>-5</sup>

**pH medio oceani 8.25**

# Laghi e fiumi

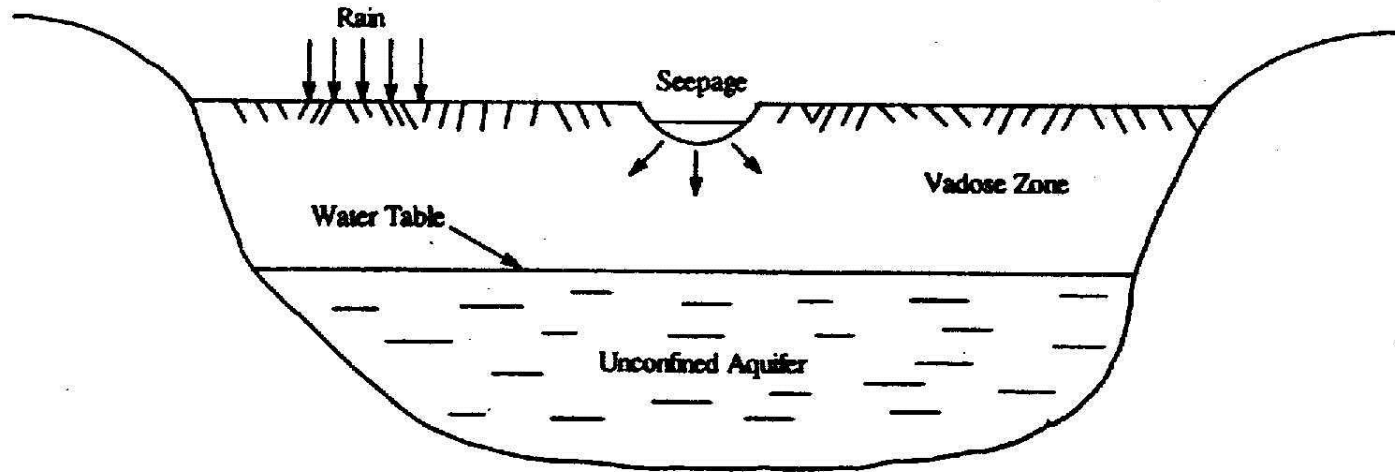
	mg/L	M	meq/L
<i>Anions</i>			
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	55.9	9.2 × 10 <sup>-4</sup>	0.92
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	10.6	1.1 × 10 <sup>-4</sup>	0.22
Cl <sup>-</sup>	8.1	2.3 × 10 <sup>-4</sup>	0.23
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.84	1.4 × 10 <sup>-5</sup>	0.01
			<u>1.38</u>
<i>Cations</i>			
Ca <sup>2+</sup>	15.0	3.8 × 10 <sup>-4</sup>	0.76
Mg <sup>2+</sup>	3.9	1.6 × 10 <sup>-4</sup>	0.32
Na <sup>+</sup>	6.9	3.0 × 10 <sup>-4</sup>	0.30
K <sup>+</sup>	2.1	5.4 × 10 <sup>-5</sup>	0.05
Fe <sup>3+</sup>	0.41	7.3 × 10 <sup>-6</sup>	0.02
			<u>1.45</u>
<i>Neutral</i>			
SiO <sub>2</sub>	13.1	2.2 × 10 <sup>-4</sup>	

80% acque ha pH tra 6.0 e 8.4

# Laghi

- Classificati come eutrofici (ricchi di sali e fitoplancton) e oligotrofici (poveri di sostanze nutritive disciolte).
- I processi chimici e biologici sono influenzati dalla stratificazione.
  - Strato superiore più caldo, ricco di ossigeno.
    - Sostanze in forma ossidata:  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , etc.
  - Strato inferiore più freddo, anossico.
    - Sostanze in forma ridotta:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , etc.

# Falde acquifere

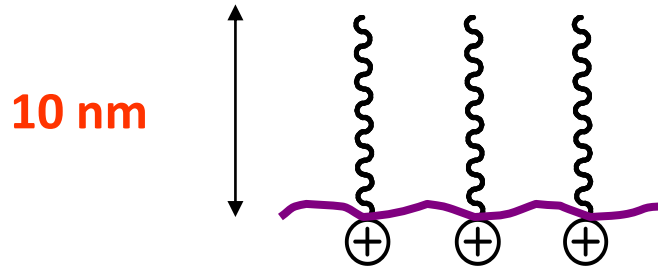


**Figure 1.12.** Groundwater. Water seeping through surface soil gathers below the surface in regions bounded by impermeable rock or clay layers. Adapted from David Todd, *Groundwater Hydrology*, John Wiley & Sons, New York, 1980. Reprinted by permission.

# Interfaccia aria-acqua

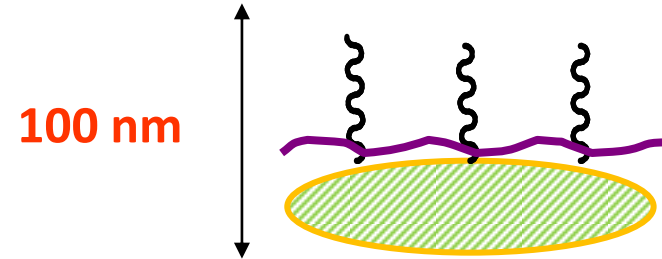
- Tensione superficiale dell'acqua pura: 0.073 N/m a ca. 20 °C. In mare aumenta leggermente a causa dei sali disciolti.
- Se presente materiale organico, la tensione superficiale diminuisce.
  1. composti come HC alifatici formano un film che non interagisce con l'acqua
  2. composti che interagiscono con l'acqua sono detti anfifilici

# Composti anfifilici



dry surfactants

Detergenti sintetici, acidi grassi  
a bassa concentrazione  
Formano monostrati



wet surfactants

Proteine  
Formano films



# Sostanze anfifiliche

- A concentrazione elevata formano micelle.
- Gli acidi umici sono classificati come auto-micelle.
  - Incorporano materiali non polari che vengono quindi trasportati in fase acquosa.
    - importante per idrocarburi, pesticidi clorurati

# Schiume

- Anche in acque non contaminate.
- Le schiume sono dovute, nelle acque dolci, a presenza di saponine (terpeni glicosilati di origine vegetale) o simili.
- Nelle acque marine le schiume sono dovute a cere, grassi di organismi zooplancton (frazioni lipidiche, carboidrati, proteine).

# Materiale organico nelle acque

Tipi di acqua	DOC (C/l)
Di superficie	<1 mg
Marine	1 mg
Dolci	5-6 mg

- Il grosso del DOC (Dissolved Organic Carbon) è costituito da
  - Polimeri di carboidrati (amido e cellulosa).
  - Composti carbonilici
- Materiale organico di origine umica acquatica: 50% del totale

# Solubilità in acqua di idrocarburi

- La solubilità diminuisce al crescere della grandezza dell'idrocarburo.

HC Alifatici	Solubilità a 25°C (mg/l)
n-pentano	47.6
n-esano	12.4
n-eptano	3.37
n-ottano	0.85

HC Aromatici	Solubilità a 25°C (mg/l)
benzene	1755
toluene	573
naftalene	3.2
fenantrene	0.18

# Catene alifatiche con eteroatomi

- La solubilità aumenta se nella catena vi è un eteroatomo.

Composti	Solubilità (mg/l)
n-eptano	3.37
n-eptanolo	928
triethylamina	miscibile

Composti	Solubilità (g/100 ml)
Glucosio	90
Mannosio	250
Galattosio	58

# Fasi solide

# Suolo

- È una struttura a strati, composta nella maggior parte dei casi di argilla.
  - Le argille sono alluminio silicati di composizione variabile.
  - Sono acide sia in senso di Brønsted che di Lewis.
- Molti suoli sono ricchi di  $\text{CaCO}_3$ , quindi basici, pH anche  $>8$ .
- Molti suoli contengono ossidi che interagiscono con i materiali organici.

# Struttura del suolo

- I suoli contengono acqua:
  - ad alte concentrazioni si separa una fase liquida detta *soluzione del suolo*.
- I suoli contengono aria (ca. 30%).



# Sedimenti

- Sono le fasi solide coperte più o meno permanentemente di acqua.
- Sono costituiti da miscele eterogenee di particelle organiche e inorganiche.
- All'interfaccia sedimento-acqua vi è una intensa attività microbiologica.
- Acqua dei pori: contiene più materiale organico dell'acqua sovrastante (alto DOC).

# Soil Organic Matter

- Tutti i suoli contengono materiali organici sulla superficie (>6%).
- Materiali organici:
  - di natura polimerica o legati fortemente alle particelle del suolo.
    - zuccheri e polisaccaridi (10% SOM)
    - fenoli (antibatterici e antifungini)
    - acidi alifatici
    - chinoni (coloranti del terreno)
    - composti azotati (contenuto di N fino 3%)

# Funzioni del SOM

- Nutrizionale:
  - fonte di N, P, S, attraverso i microorganismi del suolo, per la crescita delle piante.
- Biologica:
  - influenza le attività degli organismi della microflora e microfauna, la presenza di batteri, actinomiceti, funghi, vermi etc.
  - contiene antibiotici, acidi fenolici (resistenza ai patogeni), favorisce la crescita dei saprofiti vs. parassiti.

# Funzioni del SOM

- Fisica e chimico-fisica:
  - promuove una buona struttura del suolo (resistenza alle erosioni)
    - migliora lo stato del suolo per la coltivazione
    - migliora l'aerazione (migliora il rifornimento di O<sub>2</sub> alle radici delle piante)
    - trattiene l'umidità
    - ha azione tamponante in un ampio range di pH.

# Materiale umico

- Sostanze umiche
  - Serie di sostanze polimeriche
    - Di colore marrone-nero
    - di peso molecolare relativamente alto
    - acide
  - Sono legate intimamente ai minerali.

# Materiale umico

## ■ Sostanze umiche

- Si differenziano per la loro solubilità in NaOH 0.5%:
  - La parte che non si scioglie è chiamata *umina* (nera).
  - La parte che si scioglie e viene poi precipitata in ambiente acido è chiamata *acido umico* (HA) (marrone scuro).
  - La fase acquosa acida da cui è precipitato l'acido umico contiene l'*acido fulvico* (FA) (nera) (giallo-marrone fino a giallo). L'acido fulvico ha PM più basso e struttura più semplice rispetto agli acidi umici.

# Materiale umico

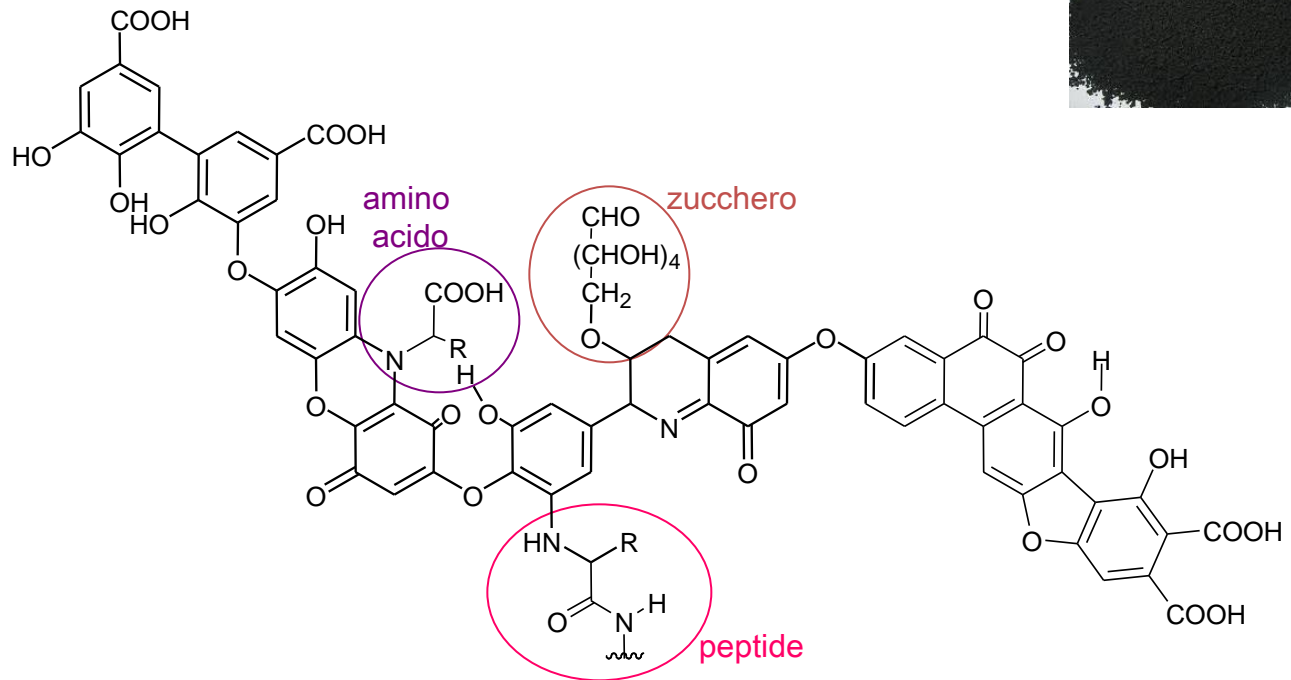
Sostanze umiche (polimeri pigmentati)				
Acido fulvico		Acido umico		Umina
giallo	arancio	marrone	grigio	nero
<p>————— intensità di colore —————&gt;</p> <p>————— grado di polimerizzazione —————&gt;</p> <p>2000 ————— peso molecolare —————&gt; 300000?</p> <p>45% ————— contenuto di carbonio —————&gt; 62%</p> <p>48% &lt;———— contenuto di ossigeno ————— 30%</p> <p>1400 &lt;———— acidità di scambio ————— 500</p> <p>&lt;———— solubilità —————</p>				

# Struttura delle Sostanze Umiche

- Le sostanze umiche sono costituite da miscele di composti non rappresentabili da una singola struttura.
- Si pensa che siano complesse macromolecole aromatiche, nelle quali gli anelli aromatici sono legati attraverso ammino acidi, ammino zuccheri, peptidi, composti alifatici.



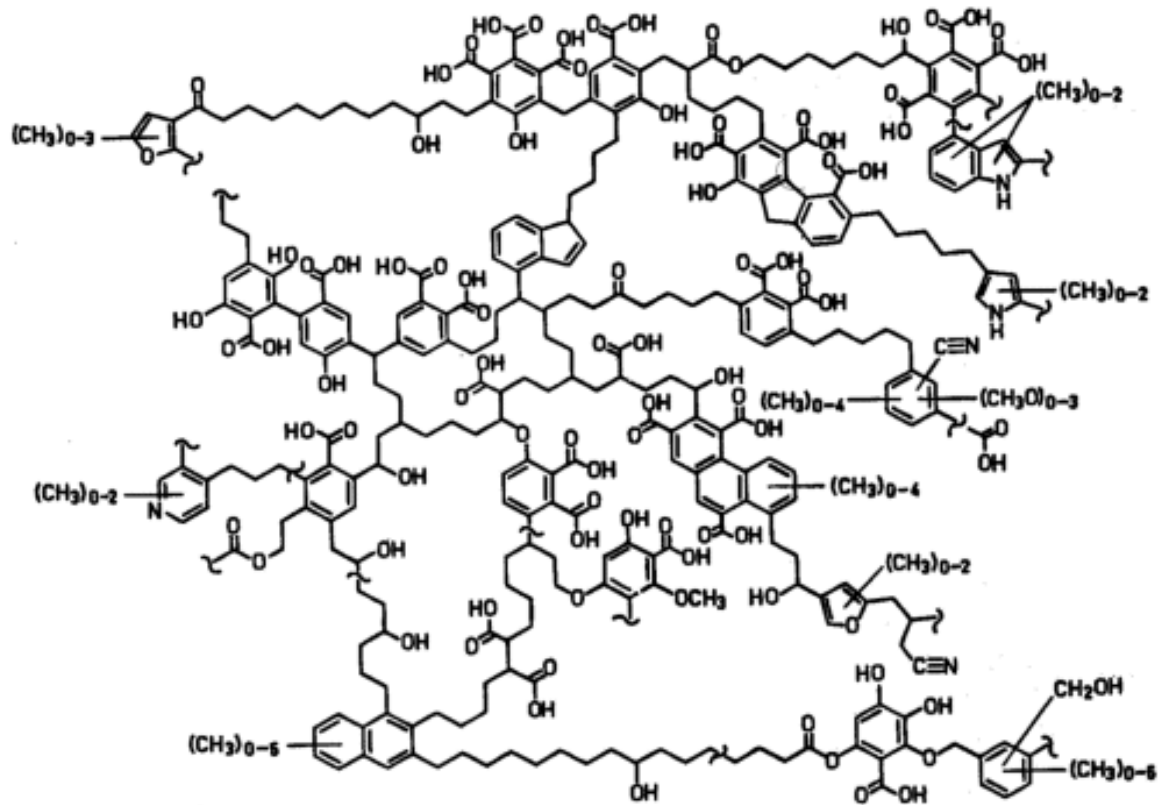
# Struttura degli Acidi Umici



Ipotetica struttura contenente gruppi OH fenolici liberi, chinoni, azoto e ossigeno come unità a ponte e vari gruppi COOH sugli anelli aromatici.

# Struttura degli Acidi Fulvici

- Ipotetica struttura modello dell'acido fulvico.



# Sostanze umiche e frazione minerale

- La porzione di sostanze umiche che si lega alla frazione minerale del suolo lo fa in vario modo:
  - Come sali di acidi organici a basso PM (acetati, ossalati, lattati e altri).
  - Come sali di sostanze umiche con cationi alcalini: umati, fulvati.
  - Come complessi con ioni metallici.
  - Come sostanze legate alle superfici del minerale argilloso.

# **Trasformazioni in Ambiente**

# Processi di trasformazione

- I composti tossici, da qualsiasi fonte, vengono modificati nell'ambiente attraverso:
  - processi chimici
  - processi biochimici
- Velocità (cinetiche di reazione)
  - parametro fondamentale nelle previsioni ecotossicologiche:  $t_{1/2}$

# Principi di cinetica chimica

- *Vi sarà sempre una velocità alla quale un composto chimico di qualsiasi origine, inserito nel mezzo ambiente, migra, si trasforma, reagisce e/o viene trasformato nei suoi metaboliti, di norma, a struttura più semplice.*

# Cinetica

- Studia:
  - velocità alla quale ha luogo un processo chimico.
  - meccanismo della reazione
- La velocità della reazione varia in funzione della concentrazione di una sostanza che partecipa alla reazione.
  - L'equazione della velocità mostra questo effetto in forma matematica.
  - Gli ordini della reazione sono una parte della equazione di velocità.

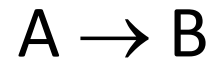
# Misurare una velocità di reazione

- La velocità si misura di solito valutando quanto velocemente diminuisce in ogni istante la *concentrazione di uno dei reagenti*.



# Reazioni del primo ordine

- Una reazione del *primo ordine* è una reazione che procede ad una velocità che dipende linearmente dalla concentrazione di *uno* solo dei reagenti.



- Legge di velocità

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

- $k$  coefficiente di velocità, in  $s^{-1}$

# Reazioni del primo ordine

- Forma integrata della Legge di velocità

1. Scrivere la forma differenziale

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

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

2. Integrare

$$\int_{A_0}^{A_t} \frac{d[A]}{[A]} = -\int_0^t k dt$$

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$$

$$\ln [A]_t - \ln [A]_0 = -kt$$

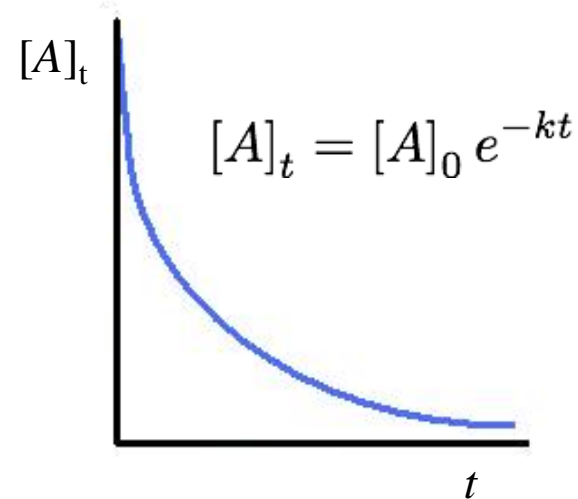
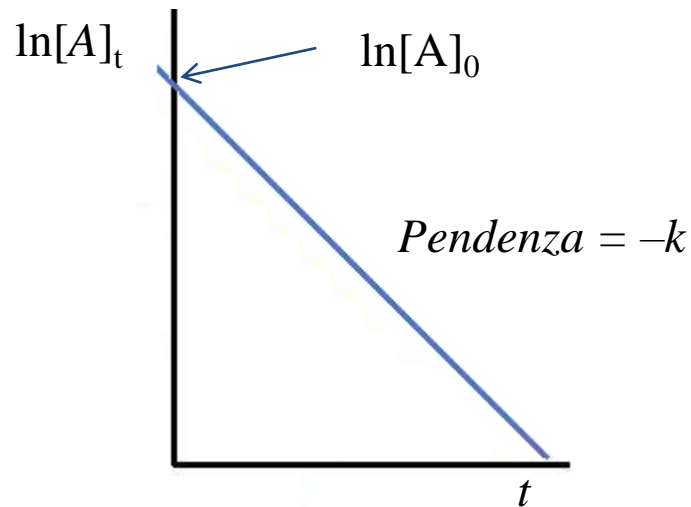
$$\ln [A]_t = -kt + \ln [A]_0$$

$$[A]_t = [A]_0 e^{-kt}$$

# Reazioni del primo ordine

$$\ln [A]_t = -kt + \ln [A]_0$$

- Per vedere se la reazione è del primo ordine, mettere in grafico  $\ln[A]$  contro  $t$ .
  - Se si ottiene una retta con pendenza negativa  $-k$ , la reazione è del primo ordine.



# Tempo di semivita

- Il tempo di semivita è il tempo richiesto affinché metà del reagente venga trasformato.
- Al tempo  $t = t_{1/2}$ , la concentrazione di  $A$  è metà della concentrazione iniziale di  $A_0$ , ossia  $[A]_{t_{1/2}} = \frac{1}{2} [A]_0$

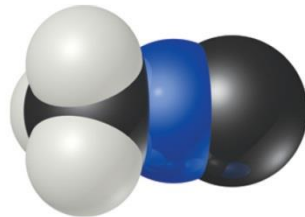
$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$$

$$\ln \frac{1}{2} \frac{[A]_0}{[A]_0} = -kt_{1/2}$$

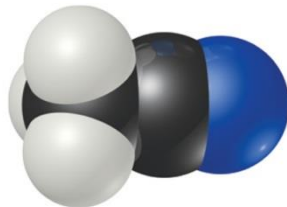
$$-\ln 2 = -kt_{1/2} \quad \Rightarrow \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k}$$

NOTARE: Per un processo del primo ordine, il tempo di semivita non dipende da  $[A]_0$ .

# Processi del Primo Ordine



Methyl isonitrile



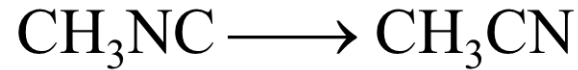
Acetonitrile

- Consideriamo il processo nel quale il metil isonitrile si converte in acetonitrile.



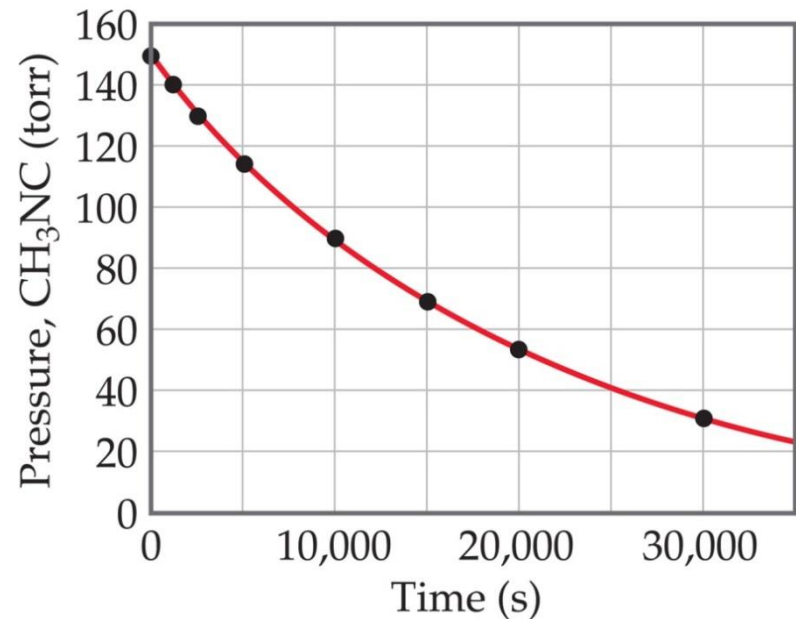
- Come possiamo sapere se questa è una reazione del primo ordine?

# Processi del Primo Ordine



- Dati raccolti a 198.9°C.

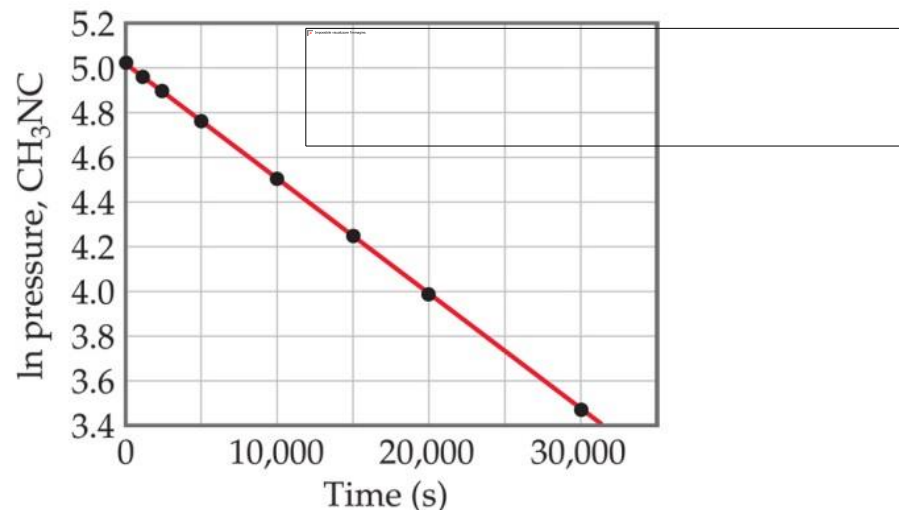
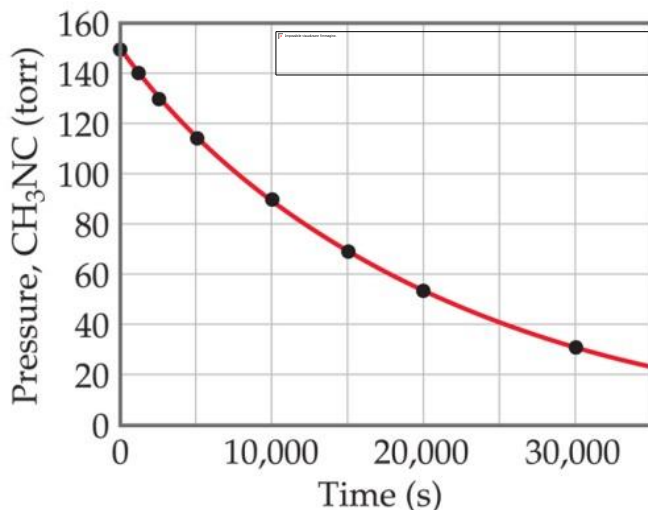
La velocità è sempre  
 $= k[\text{CH}_3\text{NC}]$  per tutti gli  
intervalli di tempo?



# Processi del Primo Ordine

$$[A]_t = [A]_0 e^{-kt}$$

$$\ln [A]_t = -kt + \ln [A]_0$$



- Quando si plotta  $\ln P$  in funzione del tempo, si ottiene una linea retta.
  - Il processo è del primo ordine.
  - pendenza negativa:  $k = 5.11 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ .

# Reazioni del Secondo ordine

- In una reazione del *secondo ordine*, la somma degli esponenti nella Legge di velocità è uguale a 2.
- Le più comuni reazioni del secondo ordine sono due.



# Reazioni del Secondo ordine

- *Caso 1:*
- Due reagenti uguali A si combinano in un solo stadio



- Equazione differenziale della velocità di reazione

$$velocità = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

- $k$  è la costante di velocità del secondo ordine, unità  $M^{-1}s^{-1}$ .

# Reazioni del Secondo ordine

- Dall'equazione differenziale:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

$$-\frac{d[A]}{[A]^2} = kdt$$

- Equazione integrata:

$$-\int_{A_0}^{A_t} \frac{d[A]}{[A]^2} = \int_0^t kdt$$

$$\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} = kt$$

$$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

$$\int \frac{dx}{x^2} = -\frac{1}{x} + \text{costante}$$



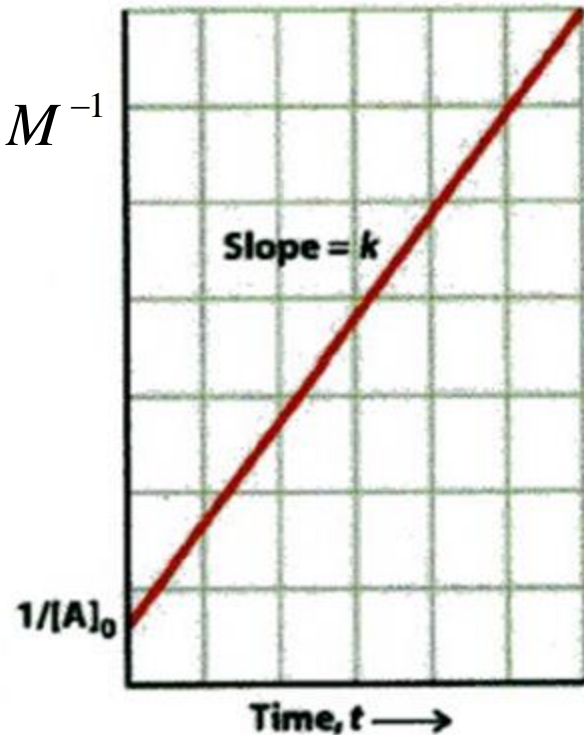
grafico

# Reazioni del Secondo ordine

- Grafico di  $1/[A]$  contro il tempo:

$$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

$$\frac{1}{[A]_t}, M^{-1}$$



# Reazioni del Secondo ordine

- *Caso 2:*
- Due diversi reagenti (A e B) si combinano in un solo stadio elementare



- La velocità per questo stadio è:

$$velocità = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k[A][B]$$

Se  $[A]_0 = [B]_0$  si ricade nel caso precedente

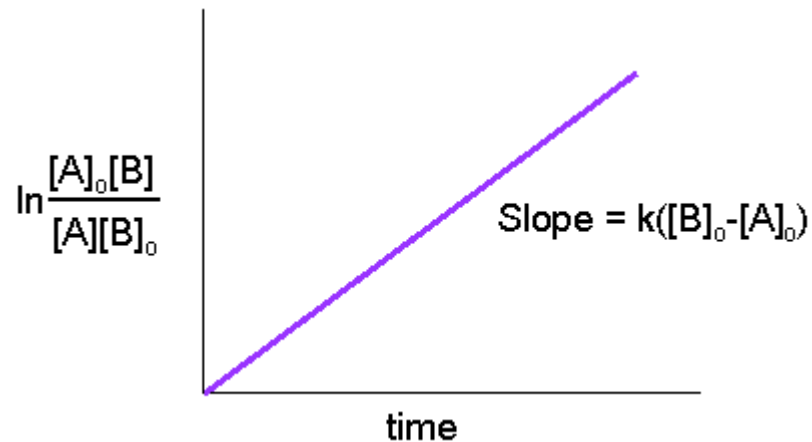
Se  $[A]_0 \neq [B]_0$  si ottiene la seguente equazione integrata:

# Reazioni del Secondo ordine

$$\ln \frac{[A]_0[B]}{[A][B]_0} = k([B]_0 - [A]_0)t$$

- Da questa equazione si può fare un grafico

$\ln \frac{[A]_0[B]}{[A][B]_0}$  contro il tempo: si ottiene una retta.



# $t_{1/2}$ per le reazioni del 2° ordine

- Reazione  $2A \longrightarrow P$
- Equazione integrata della velocità:

$$[A]_{t_{1/2}} = \frac{1}{2}[A]_0$$
$$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$
$$\frac{1}{\frac{1}{2}[A]_0} = \frac{1}{[A]_0} + kt_{1/2}$$
$$\frac{1}{[A]_0} = kt_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$$

$t_{1/2}$  dipende dalla  
concentrazione iniziale del  
componente

# Reazioni di ordine zero

- Una reazione di ordine zero è una reazione che procede a una velocità che è indipendente dalla concentrazione dei reagenti.
  - Ciò significa che la velocità della reazione è uguale alla costante di velocità,  $k$ .
  - Es.:  $A \rightarrow P$

$$velocità = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]_0 = k$$

- unità di  $k$ : M/s

# Reazioni di ordine zero

- Forma differenziale della legge di velocità:

$$velocità = -\frac{d[A]}{dt} = k$$

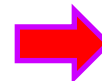
$$d[A] = -kdt$$

- Forma integrata:

$$\int_{A_0}^{A_t} d[A] = -\int_0^t k dt$$

$$[A]_t = [A]_0 - kt$$

$$[A]_t = -kt + [A]_0$$

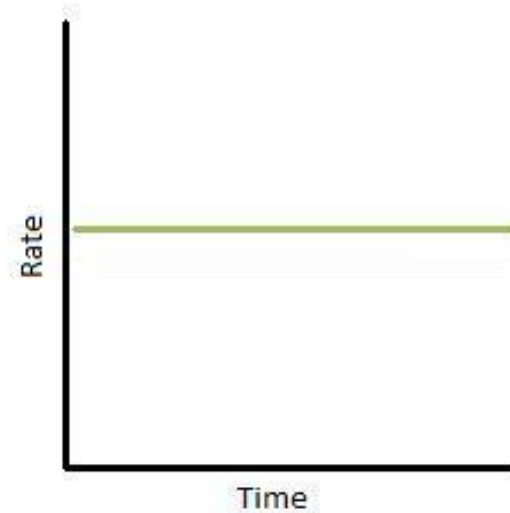
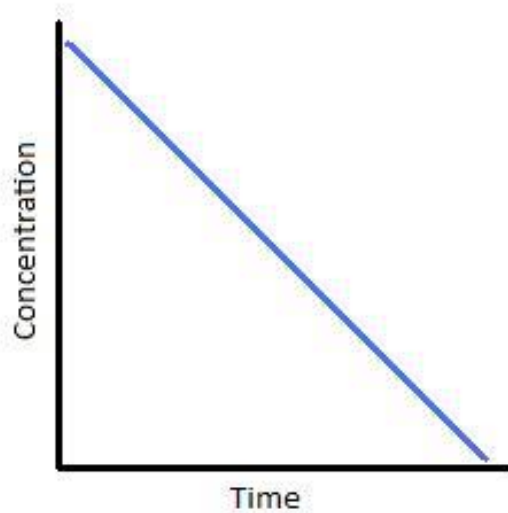


grafico



# Reazioni di ordine zero

$$[A]_t = -kt + [A]_0$$



# $t_{1/2}$ per le reazioni di ordine zero

- Equazione cinetica integrata:

$$[A]_t = -kt + [A]_0$$

$$[A]_{t_{1/2}} = \frac{1}{2}[A]_0$$

$$\frac{1}{2}[A]_0 = -kt_{1/2} + [A]_0$$

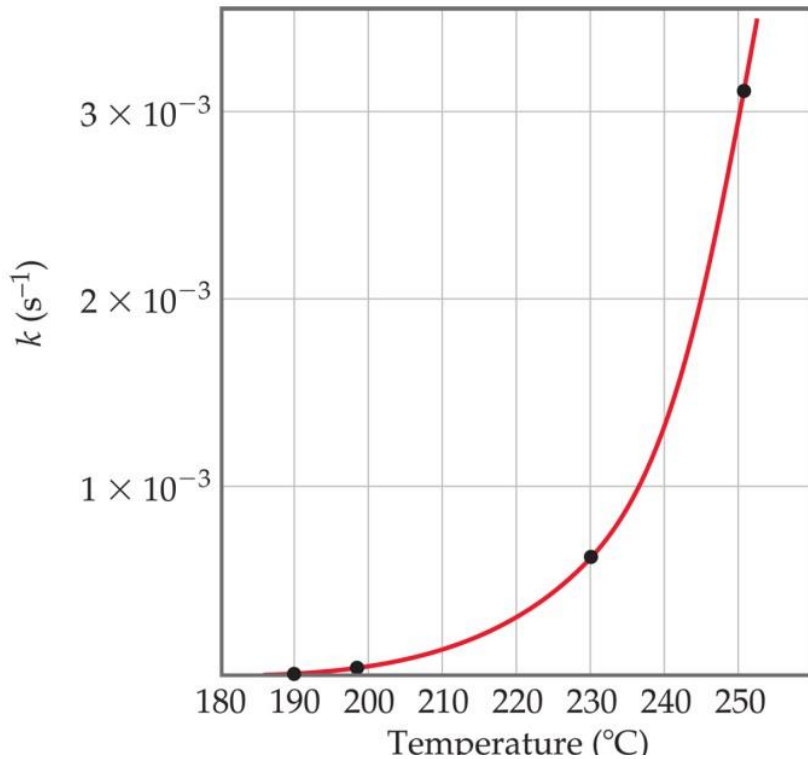
$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$$

$t_{1/2}$  è direttamente proporzionale alla concentrazione iniziale del componente

# Riassunto

Reaction	Order	Differential form	Integrated form	$t_{1/2}$
$A \rightarrow P$	zeroth	$\frac{d[A]}{dt} = -k$	$[A] = [A]_0 - kt$	$\frac{[A]_0}{2k}$
$A \rightarrow P$	first	$\frac{d[A]}{dt} = -k [A]$	$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$	$\frac{\ln 2}{k}$
$A + A \rightarrow P$	second	$\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = -k [A]^2$	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + 2kt$	$\frac{1}{k[A]_0}$
$A + B \rightarrow P$	second	$\frac{d[A]}{dt} = -k [A][B]$	$kt = \frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \ln \frac{[B]_0[A]}{[A]_0[B]}$	

# Temperatura e Velocità



Generalmente, al crescere della temperatura, cresce la velocità di una reazione. Ciò perché  $k$  dipende dalla temperatura.

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

# **Trasformazioni Ambientali dei Composti Chimici**

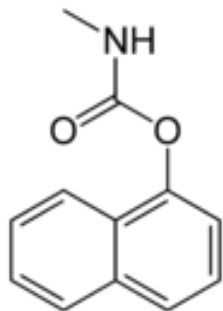
# Trasformazioni ambientali

- Inorganiche
- Organiche
  - Seguono la chimica organica convenzionale
    - Abiotiche: di solito trasformano in altri composti organici
    - Biotiche: possono arrivare alla mineralizzazione

# Trasformazioni Chimiche

- Le reazioni ambientali particolarmente rilevanti sono le seguenti:
  1. Reazioni d'idrolisi
  2. Reazioni redox (riduzione e ossidazione)
  3. Reazioni fotochimiche
  4. Reazioni biochimiche

# Esempi



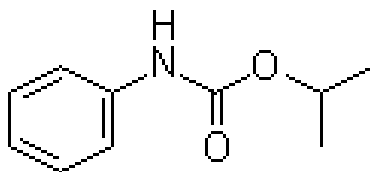
Carbaryl (Sevin)  
insetticida

idrolisi: pH 9,  $t_{1/2}$  = 0.15 giorni

pH 5,  $t_{1/2}$  = 1500 giorni

fotolisi: 6.6 giorni

biodegradazione: troppo lenta



Propham  
erbicida

idrolisi:  $>10^4$  giorni

fotolisi: 121 giorni

biodegradazione: 2.9 giorni



# **IDROLISI**

# Processi idrolitici

- I processi d'idrolisi sono certamente fra i più significativi nell'ambiente.
  - pH normalmente tra 6 e 8: idrolisi poco probabili in condizioni normali, ma presenti.
  - più probabili in presenza di variazioni di pH molto elevate.
- Idrolisi: una molecola organica reagisce con l'acqua formando un nuovo legame covalente C—O.

# Molecole presenti nell'ambiente con gruppi funzionali idrolizzabili

1. Alogenuri alchilici
2. Epossidi
3. Derivati di acidi carbossilici
  - a. Esteri
  - b. Anidridi
  - c. Ammidi
4. Carbammati
5. Uree e sulfoniluree
6. Esteri dell'acido fosforico e tiofosforico

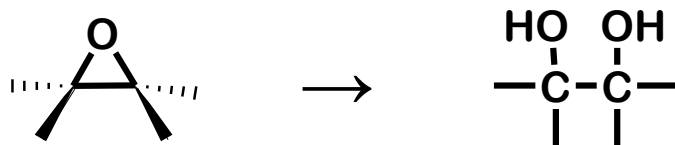
# Molecole presenti nell'ambiente con gruppi funzionali idrolizzabili

- Per questi composti l'idrolisi può essere la reazione dominante in ecosistemi acquatici:
  - fiumi, laghi, oceani, acque di falda, aria, sistemi biologici, microambienti associati a suoli e sedimenti.
- I prodotti che derivano dall'idrolisi sono, di solito, maggiormente solubili in acqua e meno facilmente bioadsorbibili o volatilizzabili dei composti originali.

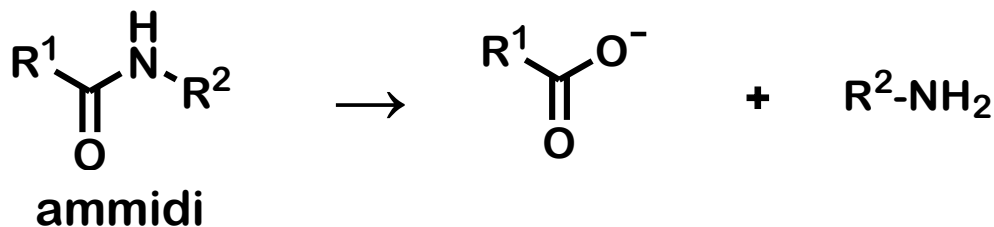
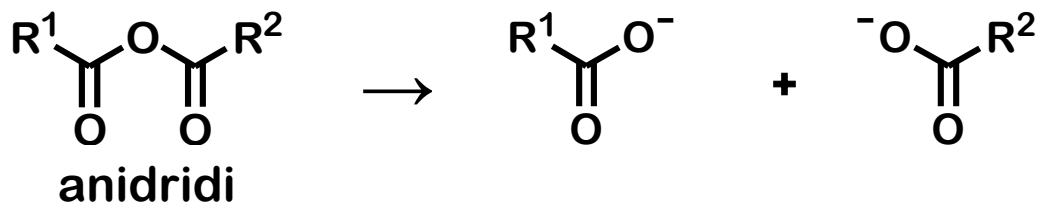
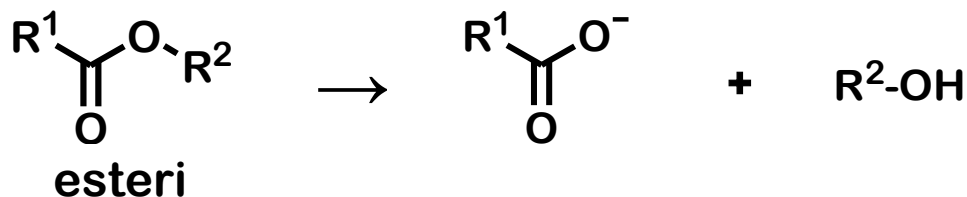
# 1. Alogenuri alchilici



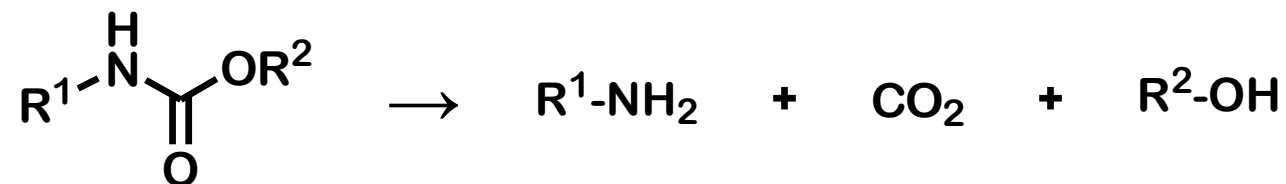
# 2. Epossidi



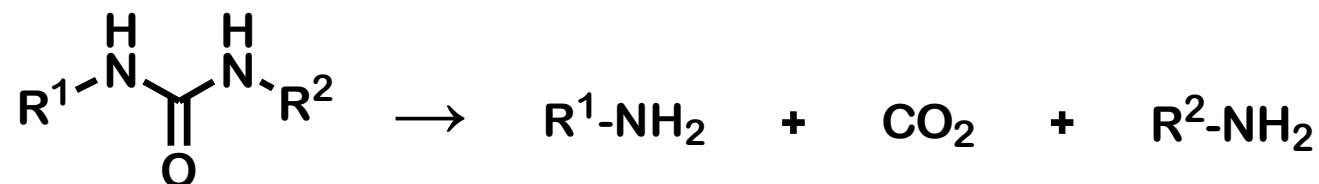
# 3. Derivati di acidi carbossilici



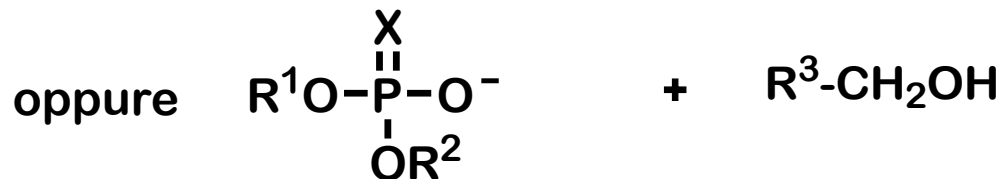
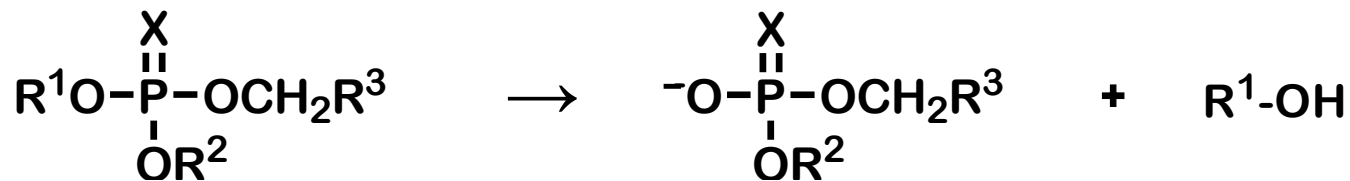
#### 4. Carbammati



#### 5. Uree




#### 6. Esteri dell'acido fosforico e tiofosforico



# Cinetiche di idrolisi

- Le reazioni di idrolisi sono di solito catalizzate da acidi e basi ma possono avvenire anche in assenza di un catalizzatore, anche se in modo più lento.
- L'espressione generale della cinetica di reazione d'idrolisi di un composto neutro RX è data da:

$$-\frac{d[RX]}{dt} = k_h[RX] = k_a[H^+][RX] + k'_n[H_2O][RX] + k_b[OH^-][RX]$$

**OSS** 

# Cinetiche di idrolisi

$$-\frac{d[RX]}{dt} = k_h [RX] = k_a [H^+] [RX] + k_n [H_2O] [RX] + k_b [OH^-] [RX]$$

- $k_a$ ,  $k_b$ ,  $k_n$  sono le costanti dei processi catalizzati da acido, base e nel caso di neutralità.

$$k_h = k_a [H^+] + k_n + k_b [OH^-]$$

$$k_h = k_a [H^+] + k_n + k_b \frac{K_w}{[H^+]}$$

- a valori di pH costanti,  $H^+$  ed  $OH^-$  sono costanti e possiamo quindi riscrivere la equazione ed integrarla:

$$-\frac{d[RX]}{dt} = k_h [RX]$$



# Cinetiche di idrolisi

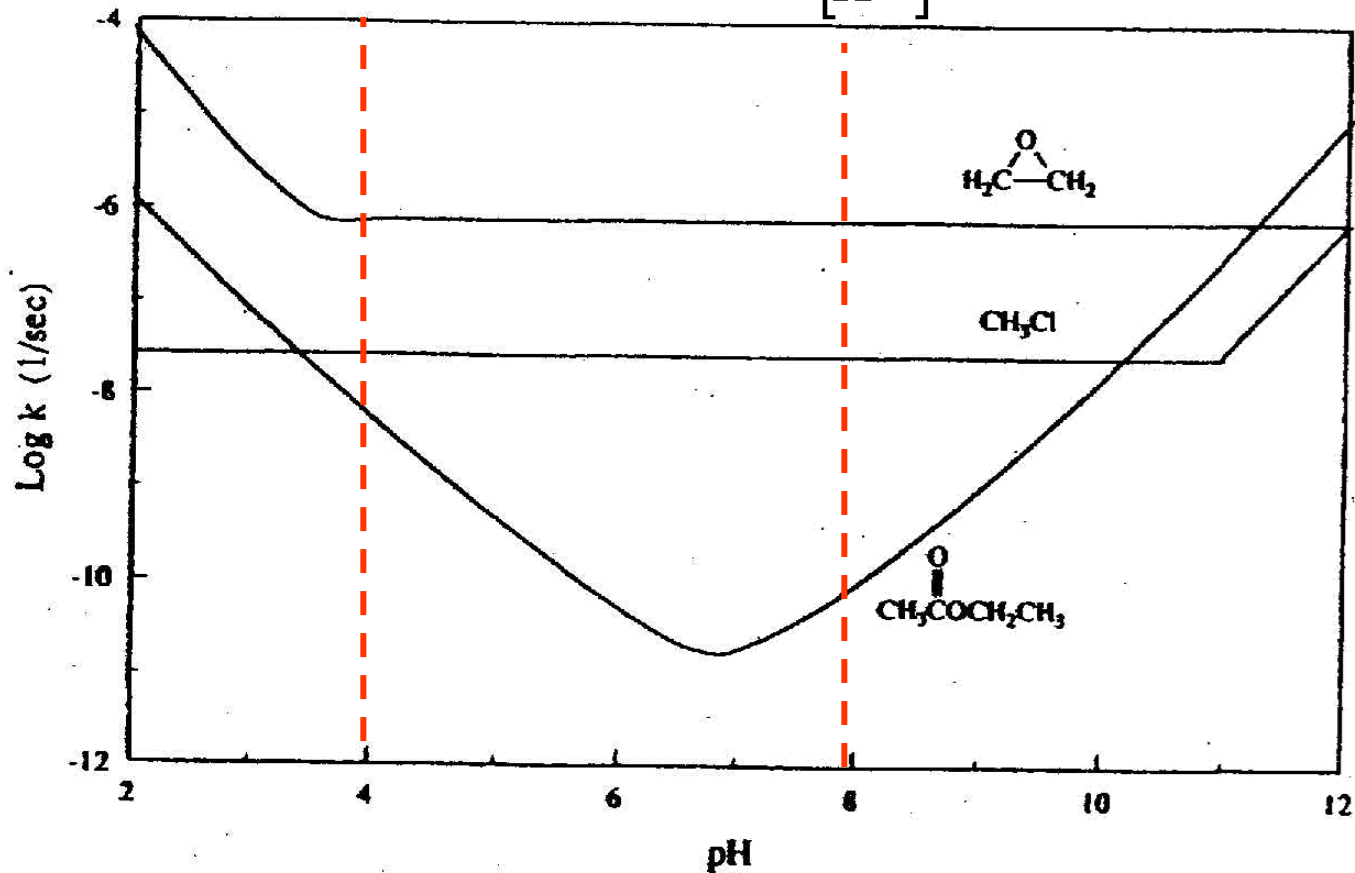
$$-\frac{d[RX]}{dt} = k_h [RX] \quad -\ln \frac{[RX]_t}{[RX]_0} = k_h t \quad \ln \frac{[RX]_0}{[RX]_t} = k_h t$$

- $k_h$ , a pH cost, è una cost di velocità dello pseudo primo ordine
- Per una reazione del primo ordine il tempo di semivita di una specie è indipendente dalla concentrazione iniziale della specie.

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_h}$$

# Dipendenza dal pH

$$k_h = k_a [H^+] + k_n + k_b \frac{K_w}{[H^+]}$$

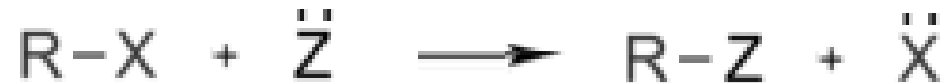


**Figure 2.1.** pH-rate profiles for the hydrolysis of ethylene oxide, methyl chloride and ethyl acetate (Data taken from Mabey and Mill, 1978).

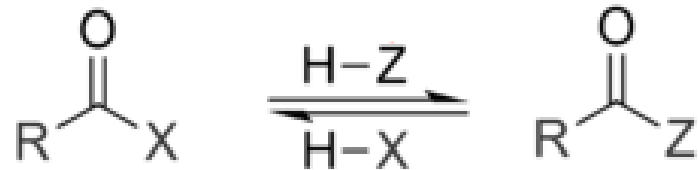
# Meccanismi di idrolisi

- Natura del carbonio centro di reazione

- C saturo  $sp^3$ : sostituzione nucleofila



- C insaturo  $sp^2$  (carbonile): sostituzione nucleofila acilica



# Molecole presenti nell'ambiente con gruppi funzionali idrolizzabili

1. Alogenuri alchilici
2. Epossidi
3. Derivati di acidi carbossilici
  - a. Esteri
  - b. Anidridi
  - c. Ammidi
4. Carbammati
5. Uree e sulfoniluree
6. Esteri dell'acido fosforico e tiofosforico

# Alogenuri alchilici

Sostituzioni nucleofile al carbonio saturo

$S_N1$  e  $S_N2$

# $S_N1$ & $S_N2$

## $S_N1$

- $v = k[R-X], C^+$
- la reazione è influenzata da fattori elettronici
- In sistemi acquosi il carbocatione viene attaccato dall'acqua e si formano alcoli

## $S_N2$

- $v = k[R-X][H_2O]$
- la reazione è influenzata da fattori sterici

# Alogenuri alchilici

- L'idrolisi porta ad alcoli ed generalmente è pH *indipendente*



- $t_{1/2}$  di idrolisi varia da mesi ad anni.
- Le variazioni strutturali sono molto importanti.

**Table 2.2. Hydrolysis Half-Lives for Simple Halogenated Aliphatics at pH 7 at 25°C<sup>a</sup>**

	RX	X = F	X = Cl	X = Br
Alogenuri del metano	CH <sub>3</sub> X	30 y	0.93 y	20 d
	CH <sub>2</sub> X <sub>2</sub>	–	704 y	183 y
	CHX <sub>3</sub>	–	3500 y	686 y
	CX <sub>4</sub>	–	7000 y	–
	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> X	–	38 d	30 d
	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHX	–	38 d	2.1 d
→	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CX	50 d	23 s	–
	CH <sub>2</sub> =CHX	–	NR <sup>b</sup>	
	PhX	–	NR <sup>b</sup>	
	CH <sub>2</sub> =CH–CH <sub>2</sub> X	–	69 d	12 h
→	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> X	–	15 h	–
→	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHX <sub>2</sub>	–	0.1 h	–
→	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CX <sub>3</sub>	–	19 s	–
	CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> X	–	1.99 min <sup>c</sup>	–

<sup>a</sup>Data taken from Mabey and Mill (1978) except where noted.

<sup>b</sup>No significant hydrolysis reported at 100°C after 10 d. (Hill et al., 1976).

<sup>c</sup>Data taken from Van Duuren et al. (1972).



# $S_N$ vs Eliminazione

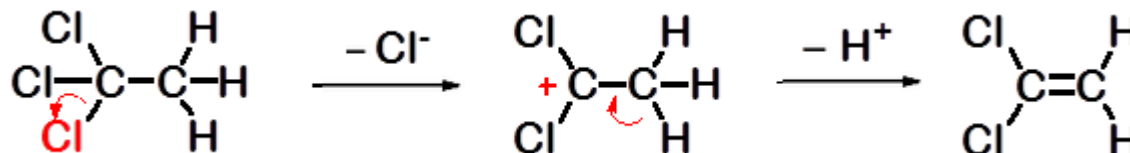
- Etani e propani polialogenati –  $\text{Cl}_2\text{CHCHCl}_2$  e  $\text{Br}_2\text{CHCH}_2\text{Cl}$  – possono dare anche eliminazione di HX.
- I prodotti di eliminazione sono *alcheni alogenati*, *più persistenti e pericolosi* dei prodotti di idrolisi.

# Eliminazione

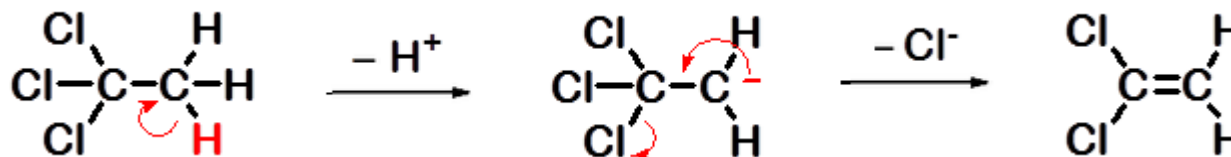
- Eliminazione
  - Compete con la sostituzione nucleofila
  - È più veloce quando la  $S_N2$  è stericamente impedita
  - È più veloce per HC polialogenati
    - Maggiore ingombro sterico
    - Protoni più acidi

# Meccanismi di eliminazione

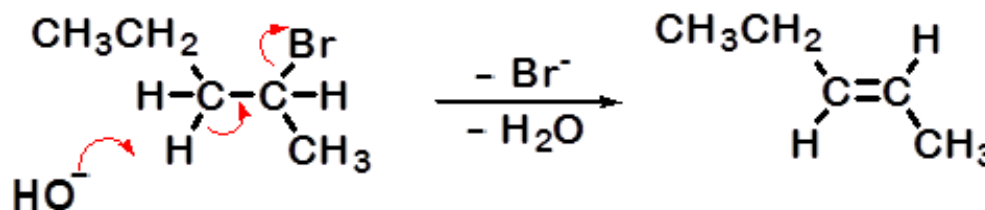
- Primo ordine E1: il gruppo uscente esce per primo



- Primo ordine E1<sub>CB</sub>: il protone acido esce per primo



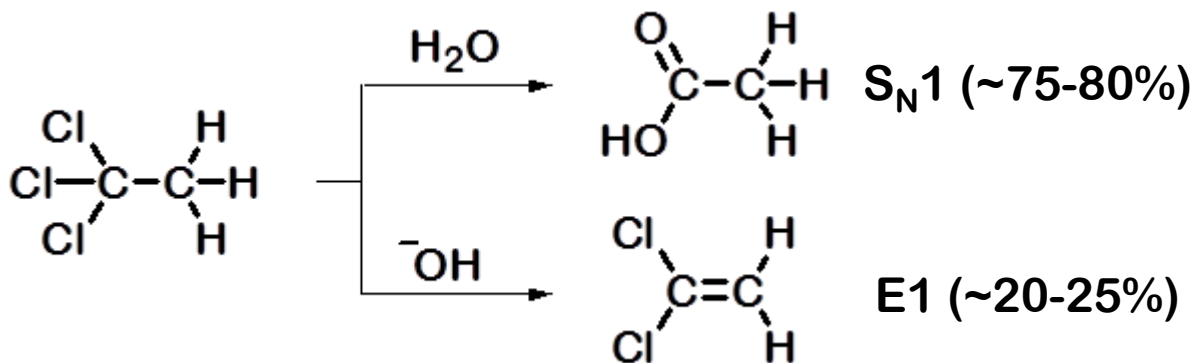
- Secondo ordine, E2: il nucleofilo base forte “estrae” un protone acido



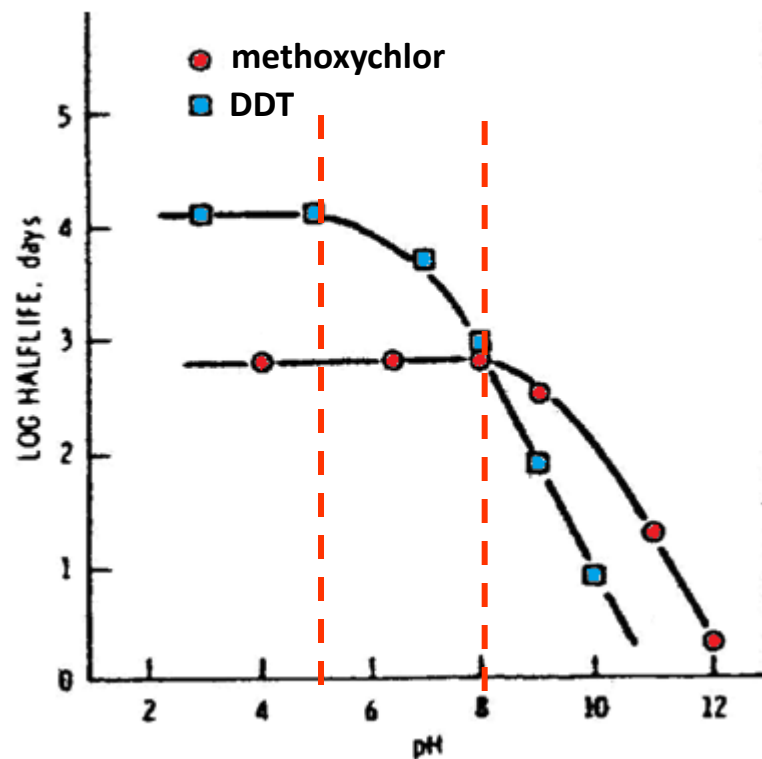
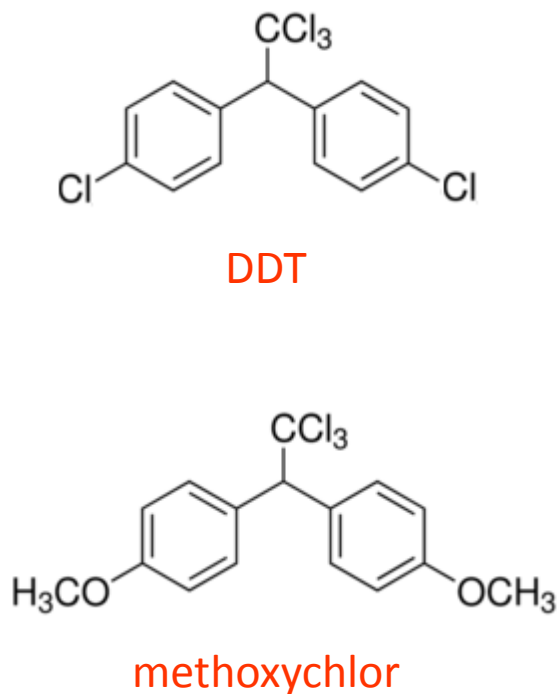
39,40\_11.12.13

# $S_N$ vs E

- Il rapporto prodotto di sostituzione/prodotto di eliminazione dipende dal pH.
  - A pH basico prevarrà la eliminazione
  - A pH neutro la sostituzione
    - Es: 1,1,1-Tricloroetano

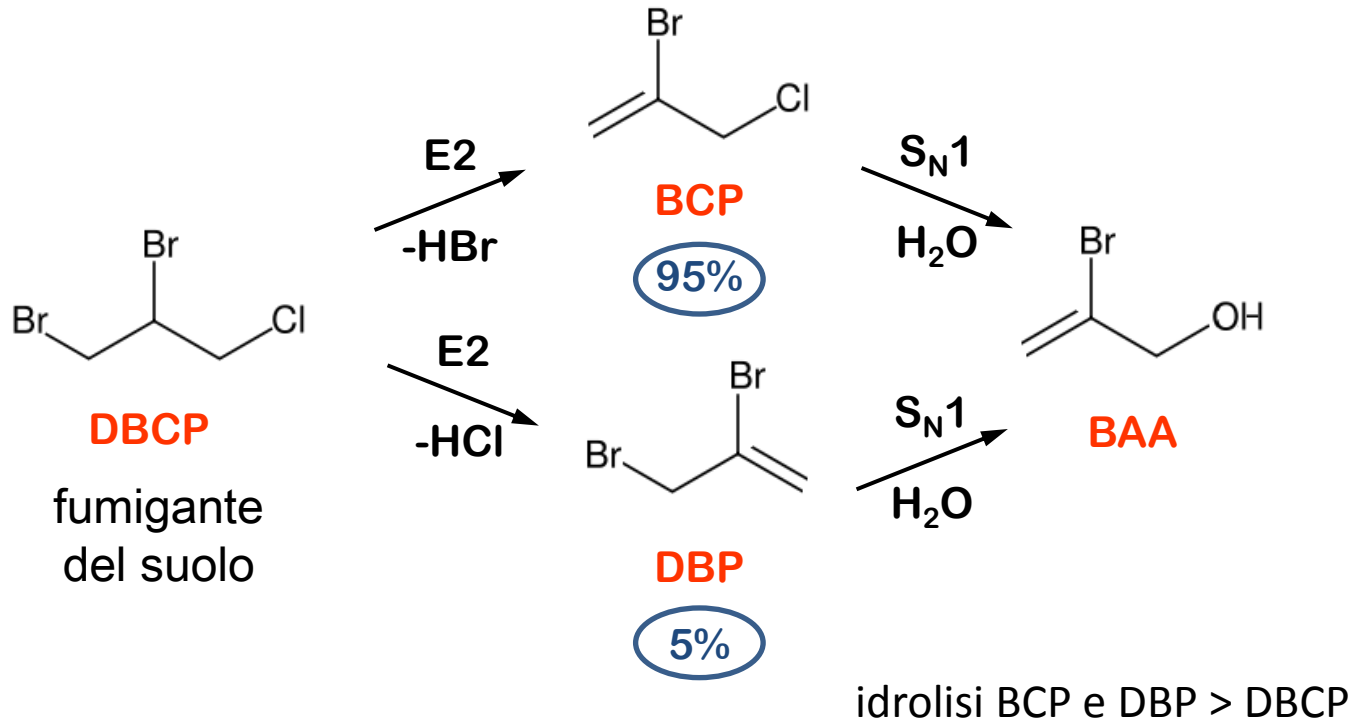


# Dipendenza di $S_N/E$ dal pH



**Figure 2.2.** Calculated pH half-life profile for methoxychlor and DDT hydrolytic degradation in water at 27°C (Reprinted by permission of the American Chemical Society).

# Idrolisi di polialogenati



# Molecole presenti nell'ambiente con gruppi funzionali idrolizzabili

1. Alogenuri alchilici
2. Epossidi
3. Derivati di acidi carbossilici
  - a. Esteri
  - b. Anidridi
  - c. Ammidi
4. Carbammati
5. Uree e sulfoniluree
6. Esteri dell'acido fosforico e tiofosforico

# Idrolisi di Epossidi

- Importanti intermedi e molti agrochemicals sono caratterizzati dalla seguente struttura:

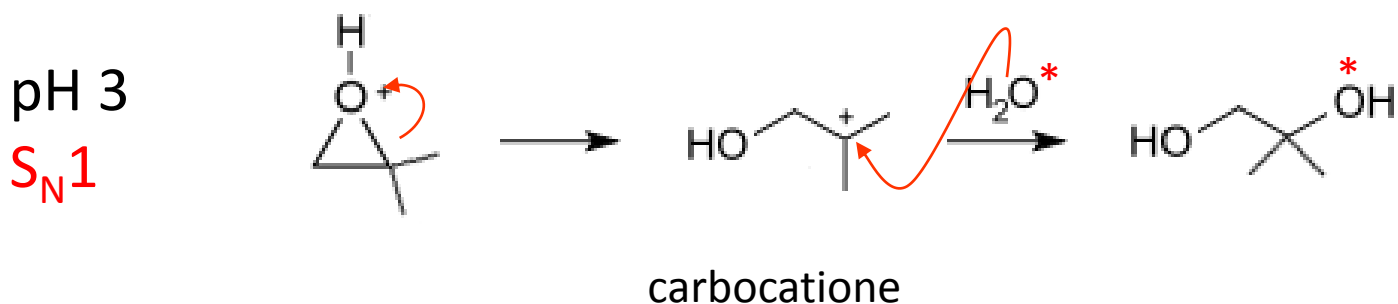
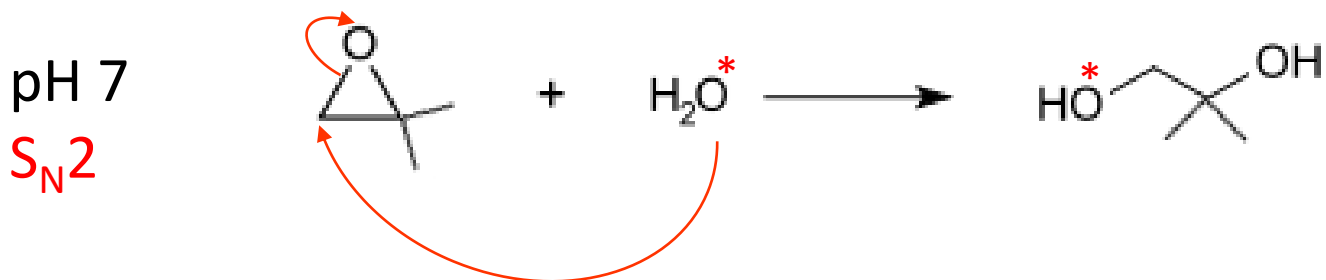


- Nell'idrolisi, l'anello si apre a dare un *diolo*.
- L'idrolisi può avvenire in condizioni acide ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ), basiche ( $\text{OH}^-$ ), neutre ( $\text{H}_2\text{O}$ ).



# Meccanismo

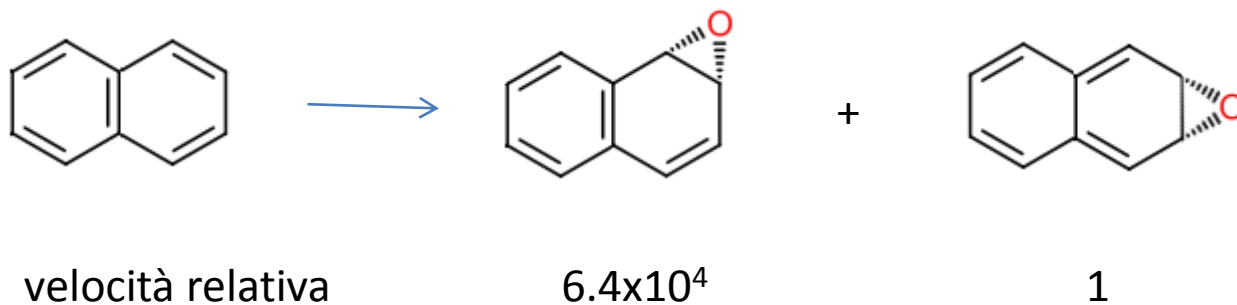
- Dimostrazione: ossido di isobutene con  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ , in condizioni neutre e acide:



# Idrolisi di epossidi

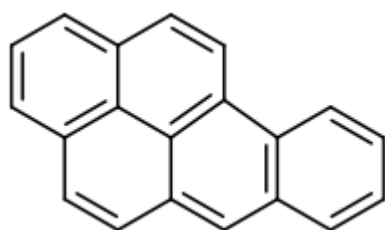


$t_{1/2}$  di idrolisi neutra di ossido di propilene: 15 gg a 25 °C

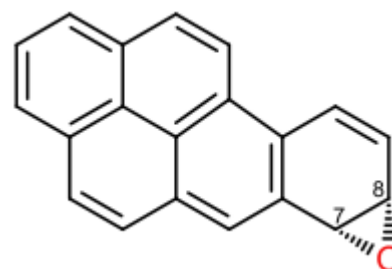
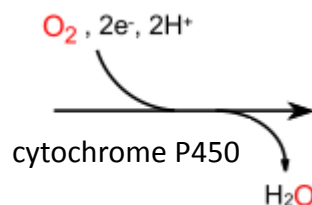


stabilità del  $C^+$  !

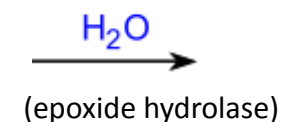
# Formazione e idrolisi di epossidi



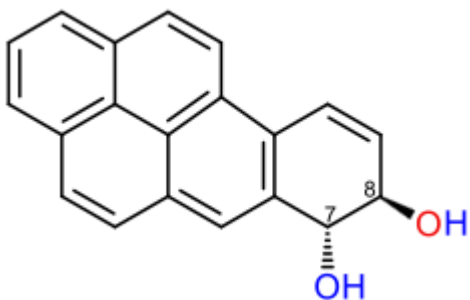
Benzo[a]pirene



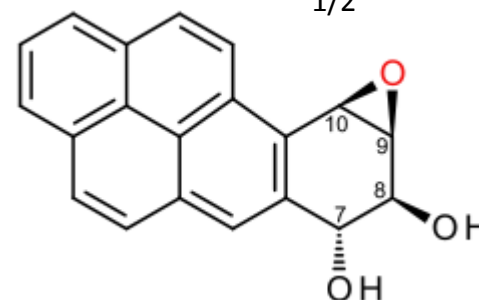
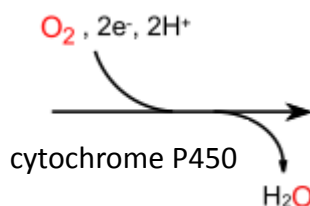
Benzo[a]pirene-7,8-epossido



$t_{1/2} : 30 \text{ s a } 25 \text{ }^\circ\text{C}$

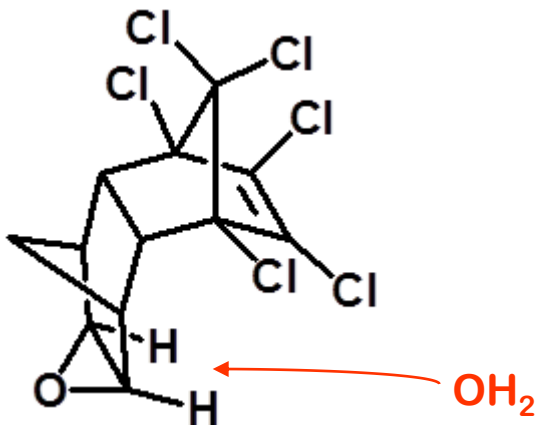


Benzo[a]pirene-7,8-diidrodiolo



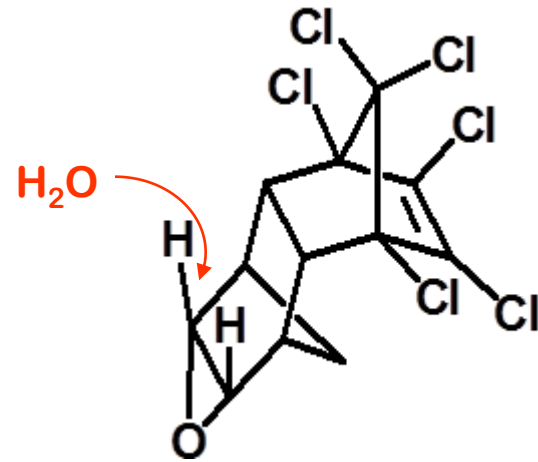
Benzo[a]pirene-7,8-diidrodiolo-9,10-epossido  
(prodotto cancerogeno che si lega  
covalentemente al DNA)

# Idrolisi difficili



**endrin**

$t_{1/2}$  fino a 12 anni



**dieldrin**

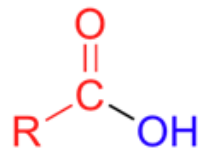
$t_{1/2}$  fino a 5 anni

# Molecole presenti nell'ambiente con gruppi funzionali idrolizzabili

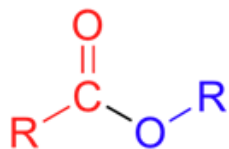
1. Alogenuri alchilici
2. Epossidi
3. **Derivati di acidi carbossilici**
  - a. Esteri
  - b. Anidridi
  - c. Ammidi
4. Carbammati
5. Uree e sulfoniluree
6. Esteri dell'acido fosforico e tiofosforico

# Idrolisi di derivati carbossilici

# Strutture di derivati carbossilici



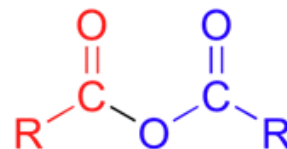
acidi



esteri



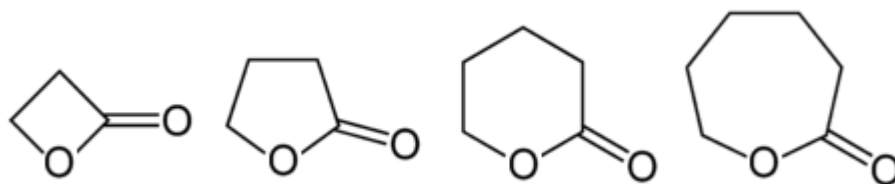
ammidi



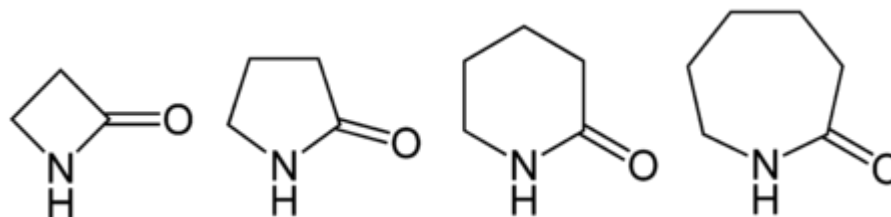
anidridi



acil cloruri



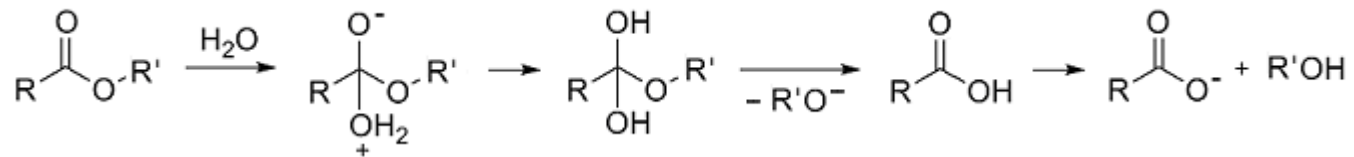
Lattoni : esteri ciclici



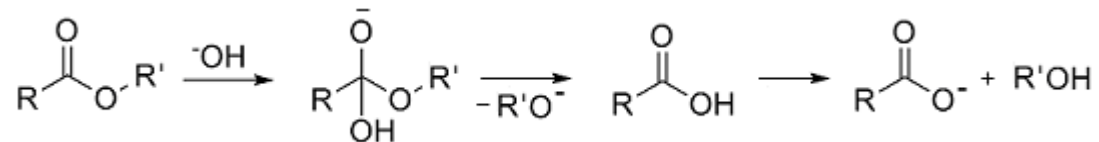
Lattami: ammidi cicliche

# Idrolisi di Esteri

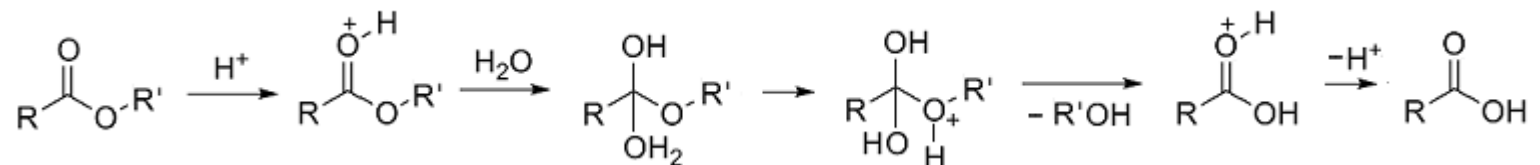
- Condizioni neutre



- Catalisi basica



- Catalisi acida



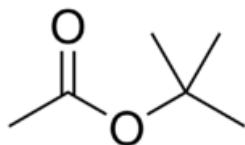
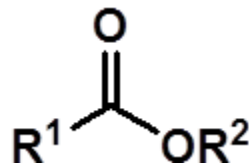


# Idrolisi di esteri

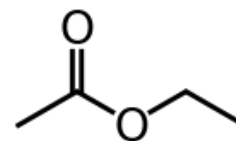
- Idrolisi acida

- Importante per esteri con:

- sostituenti elettron-*donatori*, quindi gruppi uscenti cattivi: R<sup>1</sup> e R<sup>2</sup> alchili (Me, Et, ...)



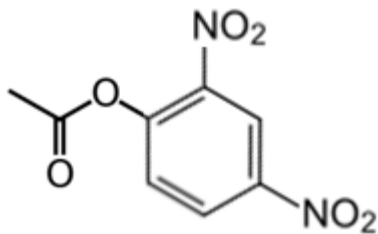
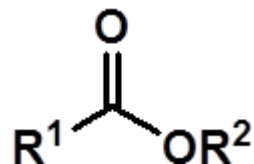
*tert*-butil acetato



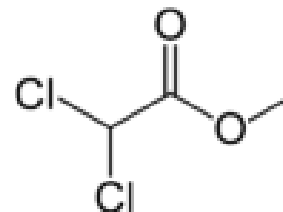
etil acetato

# Idrolisi di esteri

- Idrolisi basica e neutra
  - Importante per esteri con:
    - sostituenti elettron-*attrattori*, quindi gruppi uscenti buoni: R<sup>1</sup> o R<sup>2</sup> contenenti alogeni, fenili sostituiti con gruppi nitro o cloro.



2,4-dinitrofenil acetato



metil dicloroacetato

# Idrolisi di esteri

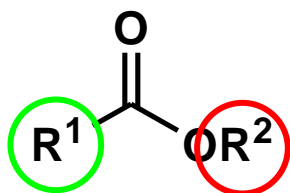


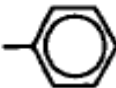
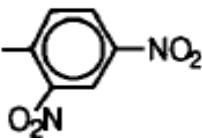
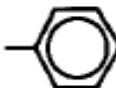
Table 2.4. Hydrolysis of Aliphatic Esters at pH 7 at 25°C<sup>a</sup>

$R_1$	$R_2$	$k_a[H^+](s^{-1})$	$k_n(s^{-1})$	$k_b[OH^-](s^{-1})$	$k_{hyd}(s^{-1})$	$t_{1/2}$
Me	Et	$1.1 \times 10^{-11}$	$1.5 \times 10^{-10}$	$1.1 \times 10^{-8}$	$1.1 \times 10^{-8}$	2.0y
ClCH <sub>2</sub>	Me	$8.5 \times 10^{-12}$	$2.1 \times 10^{-7}$	$1.4 \times 10^{-5}$	$1.4 \times 10^{-5}$	14h
Cl <sub>2</sub> CH	Me	$2.3 \times 10^{-11}$	$1.5 \times 10^{-5}$	$2.8 \times 10^{-4}$	$3.0 \times 10^{-4}$	38m
Cl <sub>3</sub> C	Me	—	$\geq 7.7 \times 10^{-4}$	—	$\geq 7.7 \times 10^{-4}$	$\leq 15m$
Me	<i>i</i> -Pr	$6.0 \times 10^{-12}$	—	$2.6 \times 10^{-9}$	$2.6 \times 10^{-9}$	8.4y
Me	<i>t</i> -Bu	$1.3 \times 10^{-11}$	—	$1.5 \times 10^{-10}$	$1.6 \times 10^{-10}$	140y

<sup>a</sup>Data taken from Mabey and Mill (1978).

La velocità aumenta se  $R^1$  è sostituito da Cl (C=O più elettrofilo), diminuisce se  $R^2$  è ingombrato.

Costanti di idrolisi  $k_A$ ,  $k_N$ ,  $k_B$  e  $t_{1/2}$  a pH 7 per l'idrolisi di alcuni esteri di acidi carbossilici a 25°C

$\text{R}_1-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{R}_2$					
$\text{R}_1$	$\text{R}_2$	$k_A$ ( $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ )	$k_N$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$k_B$ ( $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ )	$t_{1/2}$ (pH 7)
$\text{CH}_3-$	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	$1.1 \times 10^{-4}$	$1.5 \times 10^{-10}$	$1.1 \times 10^{-1}$	2 yr
$\text{CH}_3-$	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$1.3 \times 10^{-4}$		$1.5 \times 10^{-3}$	140 yr
$\text{CH}_3-$	$-\text{CH}=\text{CH}_2$	$1.4 \times 10^{-4}$	$1.1 \times 10^{-7}$	$1.0 \times 10^1$	7 d
$\text{CH}_3-$		$7.8 \times 10^{-5}$	$6.6 \times 10^{-8}$	$1.4 \times 10^0$	38 d
$\text{CH}_3-$			$1.1 \times 10^{-5}$	$9.4 \times 10^1$	10 h
$\text{CH}_2\text{Cl}-$	$-\text{CH}_3$	$8.5 \times 10^{-5}$	$2.1 \times 10^{-7}$	$1.4 \times 10^2$	14 h
$\text{CHCl}_2-$	$-\text{CH}_3$	$2.3 \times 10^{-4}$	$1.5 \times 10^{-5}$	$2.8 \times 10^3$	40 min
$\text{CHCl}_2-$			$1.8 \times 10^{-3}$	$1.3 \times 10^4$	4 min

<sup>a</sup>Data from Mabey and Mill (1978).

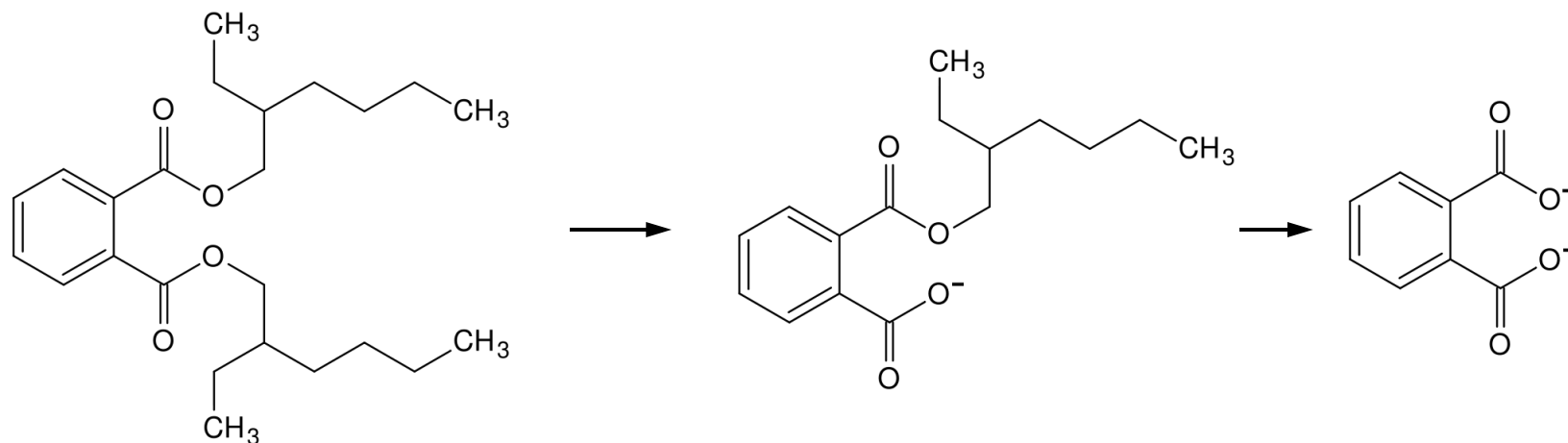
<sup>b</sup> $I_{AN} = \log(k_A/k_N)$ .

<sup>c</sup> $I_{AB} = 1/2 \log(k_A/k_B K_w)$ .

<sup>d</sup> $I_{NB} = \log(k_N/k_B K_w)$ .

<sup>e</sup>Parentheses indicate that one or both of the processes is too slow to contribute significantly to the overall rate.

# Esempi di idrolisi di esteri

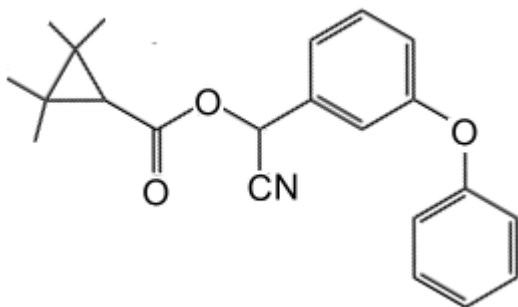


bis-(2-etil)esilftalato  
plastificante

$t_{1/2} = 100$  anni, pH 8

Se l'idrolisi è la reazione primaria di trasformazione, il plastificante sarà persistente nell'ambiente.

# Esempi di idrolisi di esteri

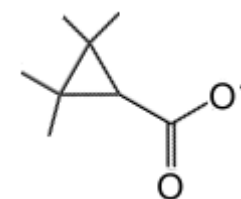
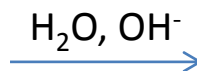


fenprothrin

insetticida piretroide

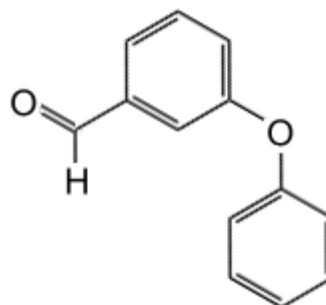
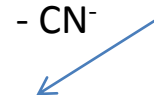
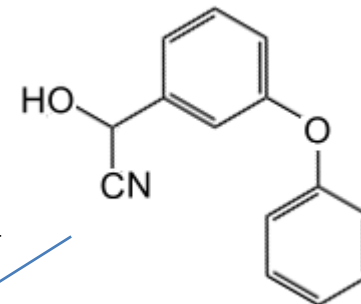
pH 5 → pH 9

$t_{1/2}$  8520 g → 11.3 giorni



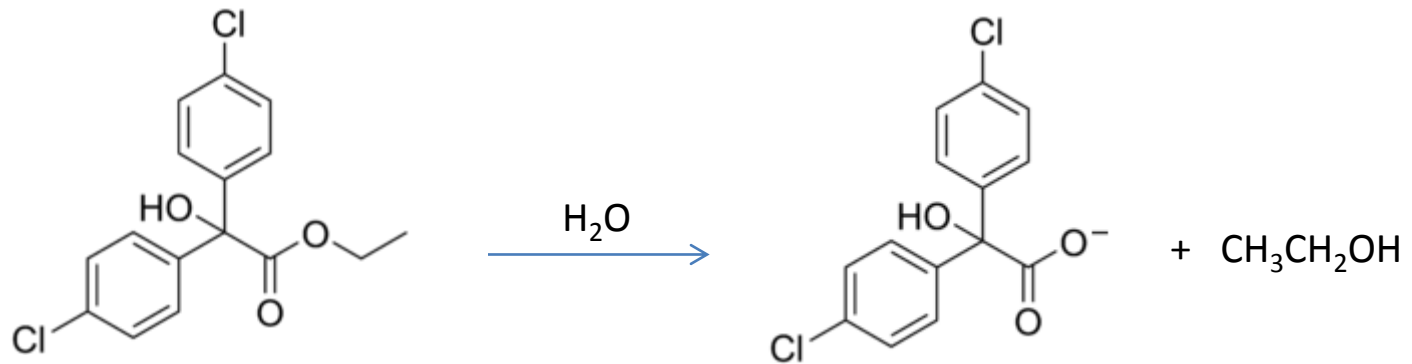
acido fenvalerico

+



3-fenossibenzaldeide

# Esempi di idrolisi di esteri



clorobenzilato

acaricida

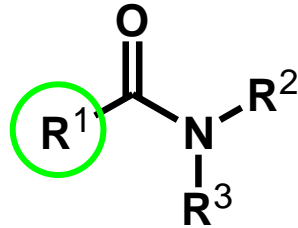
$t_{1/2}$  1 – 2 anni

# Ammidi

- Le ammidi sono *meno* reattive degli esteri
  - predominano le idrolisi acide e basiche
  - idrolisi neutra insignificante



# Idrolisi di ammidi

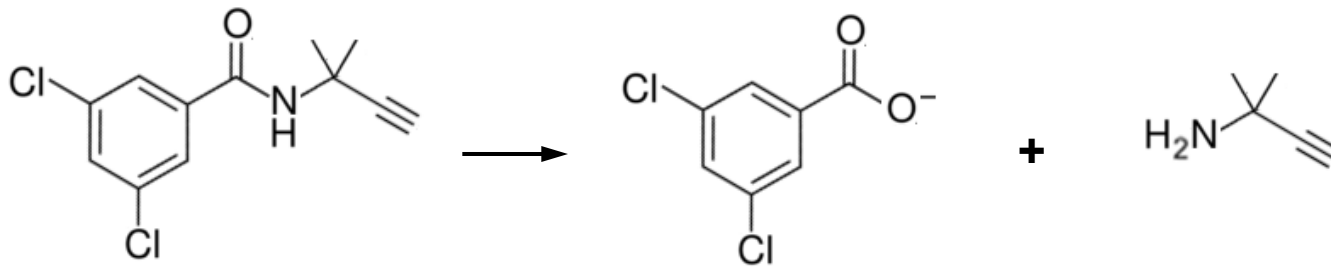


$R_1$	$R_2$	$R_3$	$k_a(M^{-1}s^{-1})$	$k_b(M^{-1}s^{-1})$	$k_{hyd}$	$t_{1/2}(y)$
$CH_3$	H	H	$8.36 \times 10^{-6}$	$4.71 \times 10^{-5}$	$5.55 \times 10^{-12}$	3,950
$ClCH_2$	H	H	$1.1 \times 10^{-5}$	$1.5 \times 10^{-1}$	$1.5 \times 10^{-8}$	1.46
$Cl_2CH$	H	H	—	$3.0 \times 10^{-1}$	$3.0 \times 10^{-8}$	0.73
$CH_3$	$CH_3$	H	$3.2 \times 10^{-7}$	$5.46 \times 10^{-6}$	$5.76 \times 10^{-13}$	38,000
$CH_3$	$CH_3CH_2$	H	$9.36 \times 10^{-8}$	$3.10 \times 10^{-6}$	$3.10 \times 10^{-13}$	70,000

Solo le ammidi con sostituenti **elettron attrattori** al carbonio carbonilico idrolizzano in tempi ragionevoli.

# Idrolisi di benzammidi

- Benzammidi sono stabili all'idrolisi



Pronamide, Kerb,  
Propyzamide  
erbicida

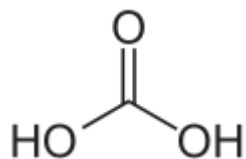
$t_{1/2} > 700$  anni

# Molecole presenti nell'ambiente con gruppi funzionali idrolizzabili

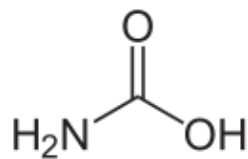
1. Alogenuri alchilici
2. Epossidi
3. Derivati di acidi carbossilici
  - a. Esteri
  - b. Anidridi
  - c. Ammidi
4. Carbammati
5. Uree e sulfoniluree
6. Esteri dell'acido fosforico e tiofosforico

# Idrolisi di carbammati

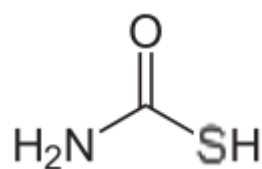
# Derivati dell'acido carbonico



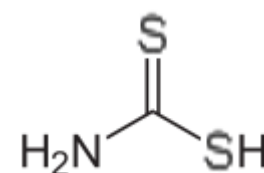
acido  
carbonico



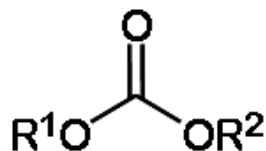
acido  
carbammico



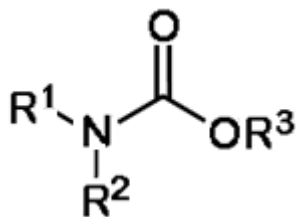
acido  
tiocarbammico



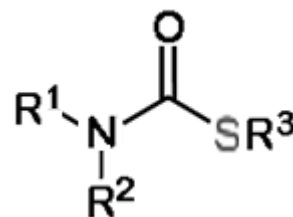
acido  
ditiocarbammico



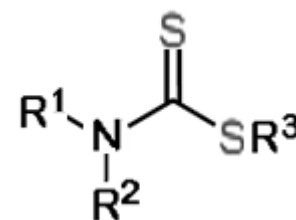
carbonato  
diestere  
dell'acido  
carbonico



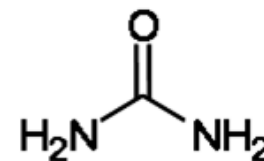
carbammato



tiocarbammato

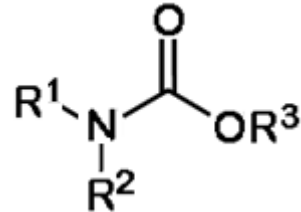


ditiocarbammato



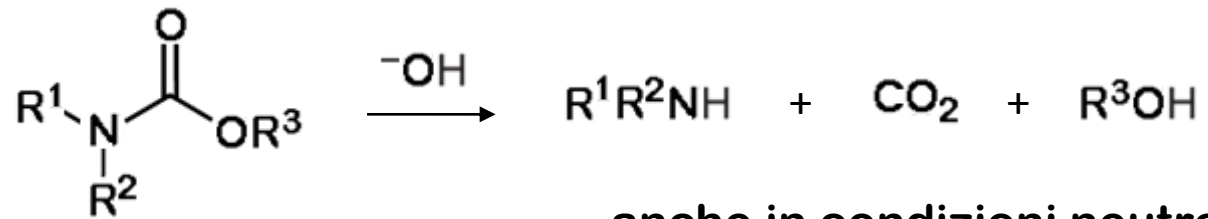
urea

# Carbammati



- Carbammati: erbicidi, insetticidi
  - Idrolisi acida poco importante, non si protonano
  - Prodotti dell'idrolisi basica e neutra
    - alcool, R<sup>3</sup>OH
    - ammina, R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>NH
    - CO<sub>2</sub>

# Idrolisi di carbammati



anche in condizioni neutre

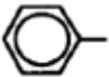
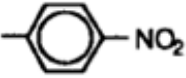
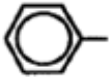
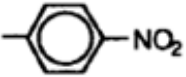
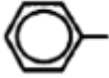
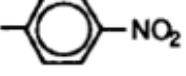
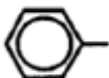
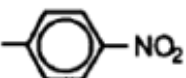
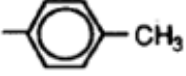
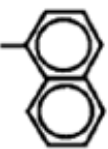
**Table 2.6. Hydrolysis Kinetics of Primary and Secondary Carbamates at pH 7 at 25°C**

R <sub>3</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>1</sub>	k <sub>h</sub>	t <sub>1/2</sub>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	5.4 × 10 <sup>-6</sup>	1.5 d
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	4.2 × 10 <sup>-12</sup>	5,200 y
<i>p</i> -NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	2.7 × 10 <sup>-2</sup>	26 s
<i>p</i> -NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	8.0 × 10 <sup>-11</sup>	2,700 y
1-C <sub>10</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	H	9.4 × 10 <sup>-7</sup>	8.5 d
1-C <sub>10</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	1.8 × 10 <sup>-11</sup>	1,200 y

I carbammati primari si idrolizzano con velocità superiore a quella dei secondari.

Costanti cinetiche di idrolisi  $k_B$  e  $k_N$  e  $t_{1/2}$  per alcuni carbammati semplici a 25°C

$$\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \end{array} \text{N} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{O} - \text{R}_3$$

R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	$k_N$ (s <sup>-1</sup> )	$k_B$ (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}^c$ (pH 7)
CH <sub>3</sub> -	CH <sub>3</sub> -	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	NA	4.5 × 10 <sup>-6</sup>	50,000 yr
CH <sub>3</sub> -		-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	NA	4.0 × 10 <sup>-6</sup>	55,000 yr
CH <sub>3</sub> -	CH <sub>3</sub> -		NA	4.0 × 10 <sup>-4</sup>	550 yr
CH <sub>3</sub> -			NA	8.0 × 10 <sup>-4</sup>	275 yr
H-	CH <sub>3</sub> -	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	NA	5.5 × 10 <sup>-6</sup>	40,000 yr
H-		-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	NA	3.2 × 10 <sup>-5</sup>	7,000 yr
H-	CH <sub>3</sub> -		NA	6.0 × 10 <sup>2</sup>	3 h
H-			NA	2.7 × 10 <sup>5</sup>	25 s
H-	CH <sub>3</sub> -		6.0 × 10 <sup>-8</sup>	5.6 × 10 <sup>-1</sup>	70 d <sup>d</sup>
H-	CH <sub>3</sub> -		9.0 × 10 <sup>-7</sup>	5.0 × 10 <sup>1</sup>	33 h <sup>d</sup>

<sup>a</sup> da: Dittert and Higuchi (1963), Williams (1972 and 1973), Vontor et al. (1972), and El-Amamy and Mill (1984).

<sup>b</sup>NA = not available.

<sup>c</sup>Half-life for base-catalyzed reaction, actual half-life may be shorter.

<sup>d</sup>Half-life for neutral and base-catalyzed reaction.

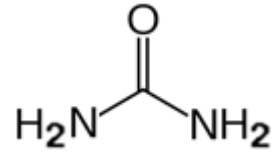


# Molecole presenti nell'ambiente con gruppi funzionali idrolizzabili

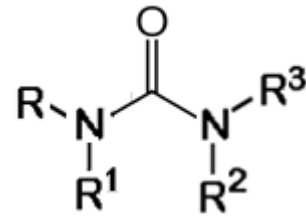
1. Alogenuri alchilici
2. Epossidi
3. Derivati di acidi carbossilici
  - a. Esteri
  - b. Anidridi
  - c. Ammidi
4. Carbammati
5. Uree e sulfoniluree
6. Esteri dell'acido fosforico e tiofosforico

# Idrolisi di sulfoniluree

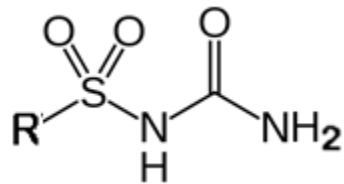
# Derivati dell'urea



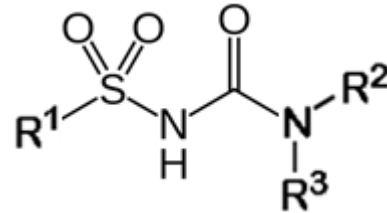
urea



uree

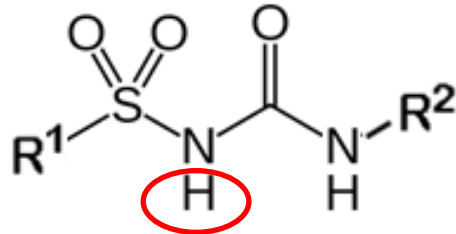


solfonilurea



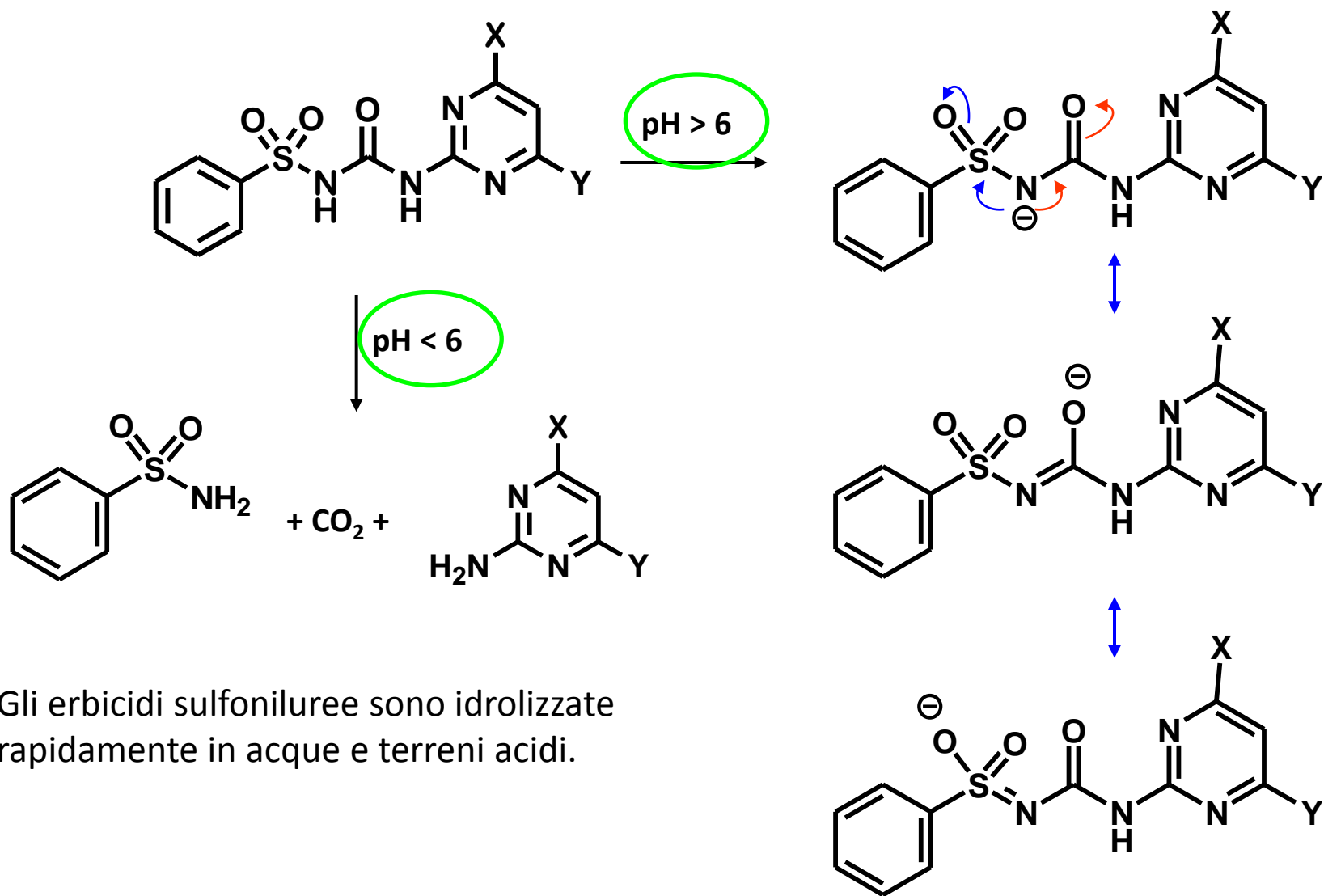
solfoniluree

# Idrolisi di solfoniluree



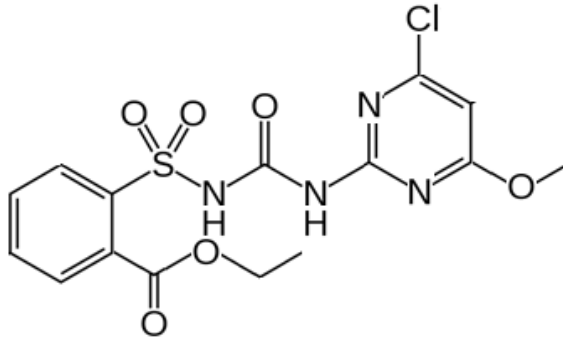
- Sono stabili in condizioni *basiche*.
- Si idrolizzano in condizioni *acide*.
- Il gruppo NH adiacente a SO<sub>2</sub> è acido, ha pK<sub>a</sub> 3.3 – 5.2.

# Idrolisi di solfoniluree

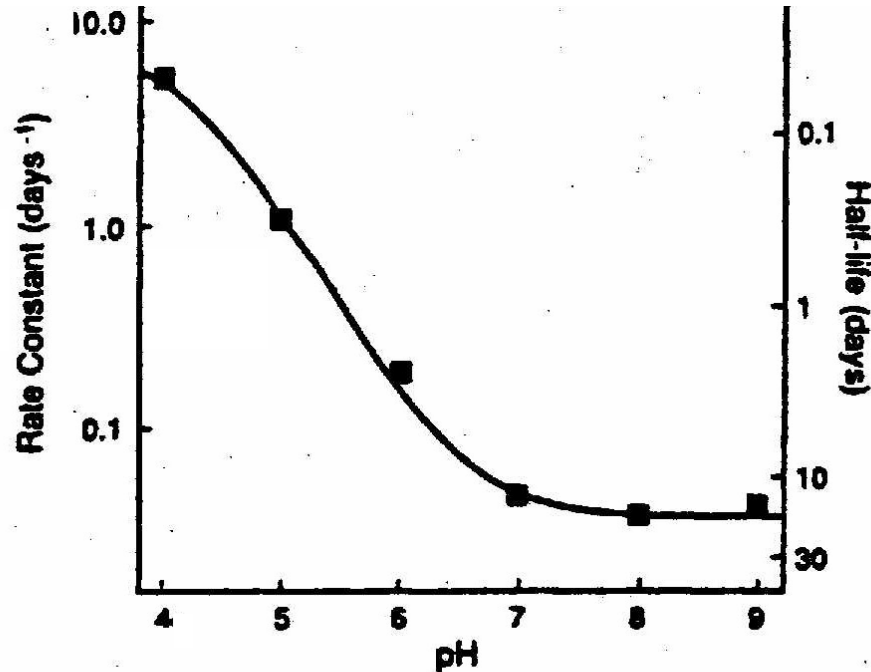


Gli erbicidi solfoniluree sono idrolizzate rapidamente in acque e terreni acidi.

# Idrolisi di solfoniluree



Chlorimuron-ethyl  
**Kloben<sup>®</sup>**  
Dupont  
erbicida



**Figure 2.11.** Chlorimuron-ethyl hydrolysis rate constant versus pH at 45°C in buffered aqueous solution. From Hay (1990). (Reprinted by permission of the Society of Chemical Industry).

In sistemi acquatici *basici* le solfoniluree saranno più persistenti e saranno trasportate lontano.

# Molecole presenti nell'ambiente con gruppi funzionali idrolizzabili

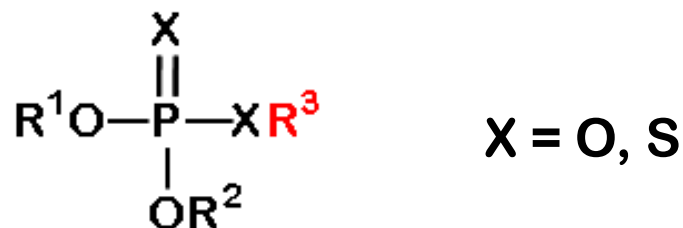
1. Alogenuri alchilici
2. Epossidi
3. Derivati di acidi carbossilici
  - a. Esteri
  - b. Anidridi
  - c. Ammidi
4. Carbammati
5. Uree e sulfoniluree
6. Esteri dell'acido fosforico e tiofosforico

# **Esteri fosforici e tiofosforici**



# Esteri fosforici e tiofosforici

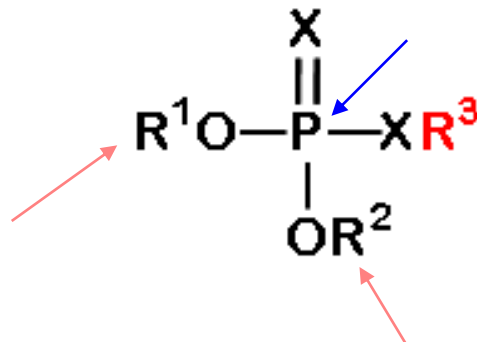
- Insetticidi, additivi per oli, ritardanti di fiamma, plastificanti.
- Come insetticidi hanno la struttura di:



- R<sup>3</sup>: gruppo elettron-attrattore necessario per l'attività biologica

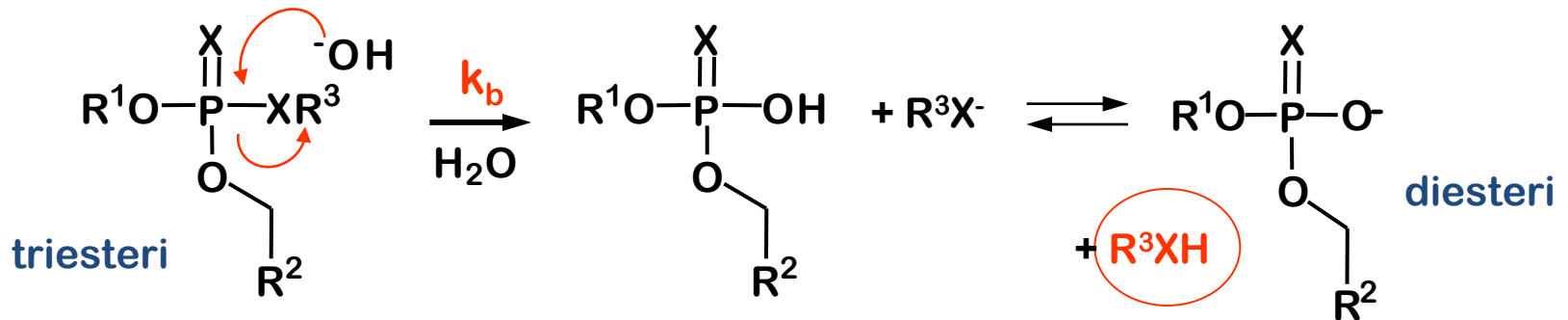
# Idrolisi di esteri fosforici

- Hanno due siti possibili di attacco da parte dell'acqua, il fosforo e il carbonio legato all'eteroatomo.
  - attacco al fosforo favorito da condizioni *basiche*
  - attacco al carbonio favorito da condizioni *acide* o *neutre*

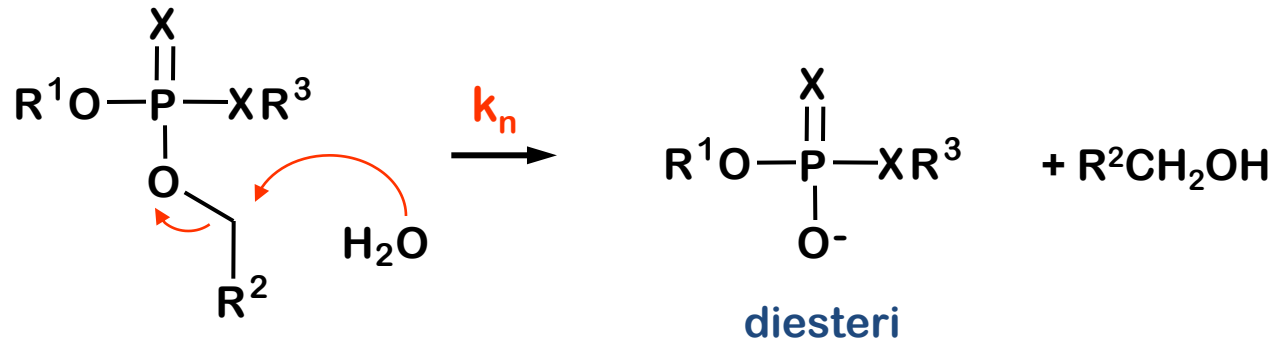


# Idrolisi di esteri fosforici

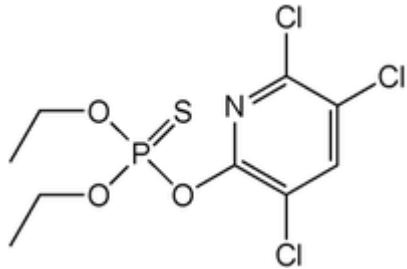
- Condizioni *basiche*: attacco al P e rottura del legame P–X:



- Condizioni *acide o neutre*: attacco a R e rottura del legame C–X

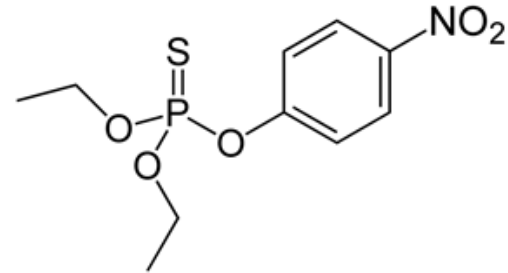


# Composti organofosforo



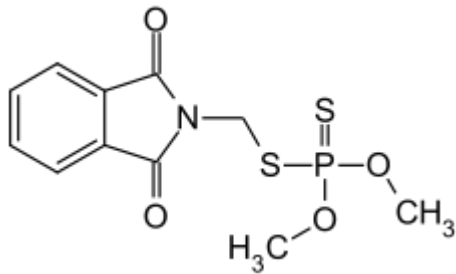
Chlorpyrifos

$t_{1/2} = 78$  giorni



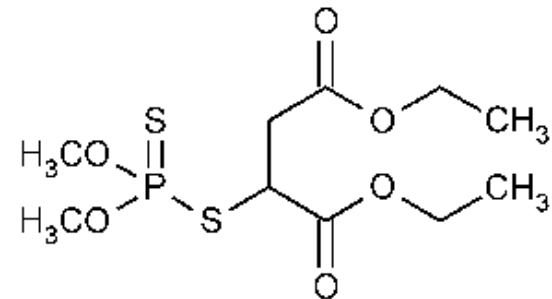
Parathion

$t_{1/2} = 130$  giorni



Phosmet

$t_{1/2} = 7.1$  ore



Malathion

$t_{1/2} = 10.5$  giorni

# Costanti cinetiche di idrolisi e tempi di semivita di alcuni composti organofosforici di interesse ambientale

Composto	Formula di Struttura	$K_A$ ( $M^{-1}s^{-1}$ )	$K_N$ ( $s^{-1}$ )	$K_B$ ( $M^{-1}s^{-1}$ )	$t_{1/2}$ (pH 7)
Trimethylphosphate		NI	$1.8 \times 10^{-8}$	$1.6 \times 10^{-4}$	1.2 yr
Triethylphosphate		NI	$\approx 4 \times 10^{-9}$	$8.2 \times 10^{-6}$	$\approx 5.5$ yr
Triphenylphosphate		NI	$< 3 \times 10^{-9}$	$2.5 \times 10^{-1}$	320 d
Paraoxon		NI	$7.3 \times 10^{-8}$	$3.9 \times 10^{-1}$	72 d
Parathion		NI	$8.3 \times 10^{-8}$	$5.7 \times 10^{-2}$	89 d
Methylparathion		NI	$1.2 \times 10^{-7}$	$1.1 \times 10^{-2}$	67 d
Thiometon		NI	$1.1 \times 10^{-7}$	$6.4 \times 10^{-3}$	73 d
Disulfoton		NI	$1.4 \times 10^{-7}$	$2.0 \times 10^{-3}$	57 d
Diazoxon		$6.5 \times 10^{-1}$	$2.8 \times 10^{-7}$	$7.6 \times 10^{-2}$	23 d
Diazinon		$2.1 \times 10^{-2}$	$4.3 \times 10^{-8}$	$5.3 \times 10^{-3}$	178 d


**$S_N$  con Nu diversi dall'acqua**

# Nucleofili


- Nucleofilicità relativa ( $n$ )
    - Basate sulla cinetica di reazione con metil bromuro
- $$\text{CH}_3\text{Br} + \text{Nu}^- \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{Nu} + \text{Br}^-$$
- Sono quasi tutti più nucleofili dell'acqua

Nu	$n$
$\text{ClO}_4^-$	<0
$\text{H}_2\text{O}$	0.0
$\text{NO}_3^-$	1.0
$\text{F}^-$	2.0
$\text{SO}_4^{2-}$	2.5
$\text{CH}_3\text{COO}^-$	2.7
$\text{Cl}^-$	3.0
$\text{HCO}_3^-$	3.8
$\text{HPO}_4^{2-}$	3.8
$\text{Br}^-$	3.9
$\text{OH}^-$	4.2
$\text{CN}^-$	5.0
$\text{I}^-$	5.0
$\text{HS}^-$	5.1

Più veloce



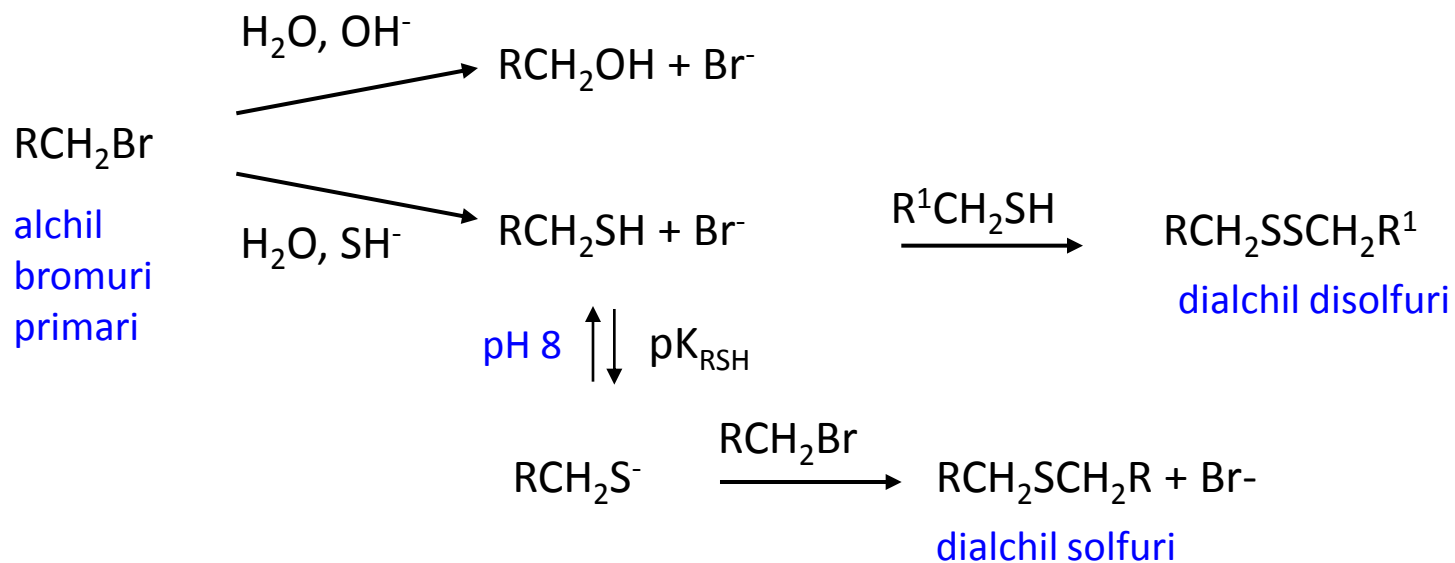
# Concentrazione di nucleofili necessaria per competere con l'acqua

Nucleofilo	conc. M
$\text{NO}_3^-$	6
$\text{F}^-$	0.6
$\text{SO}_4^{2-}$	0.2
$\text{Cl}^-$	0.06
$\text{HCO}_3^-$ , $\text{HPO}_3^{2-}$	0.009
$\text{Br}^-$	0.007
 $\text{OH}^-$	0.004
$\text{I}^-$	0.0006
$\text{CN}^-$	



# Tioli, solfuri, disolfuri

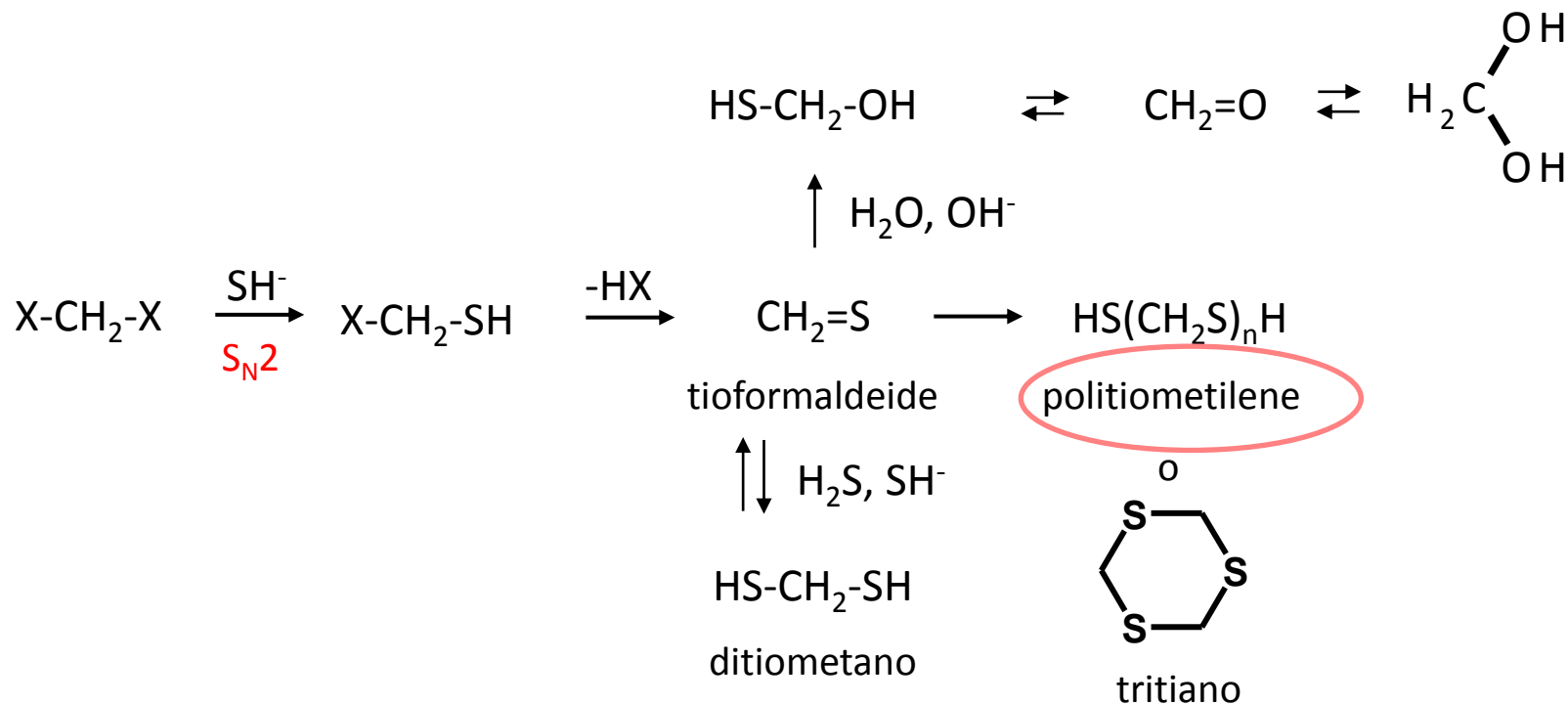
- Si formano dagli alogenuri alchilici per reazione con  $\text{SH}^-$ .



Alcoli, tioli, solfuri sono in rapporto 75%, 25%, 0.2%.

# Dialogenometani

- Ampiamente usati e quindi ubiquitari

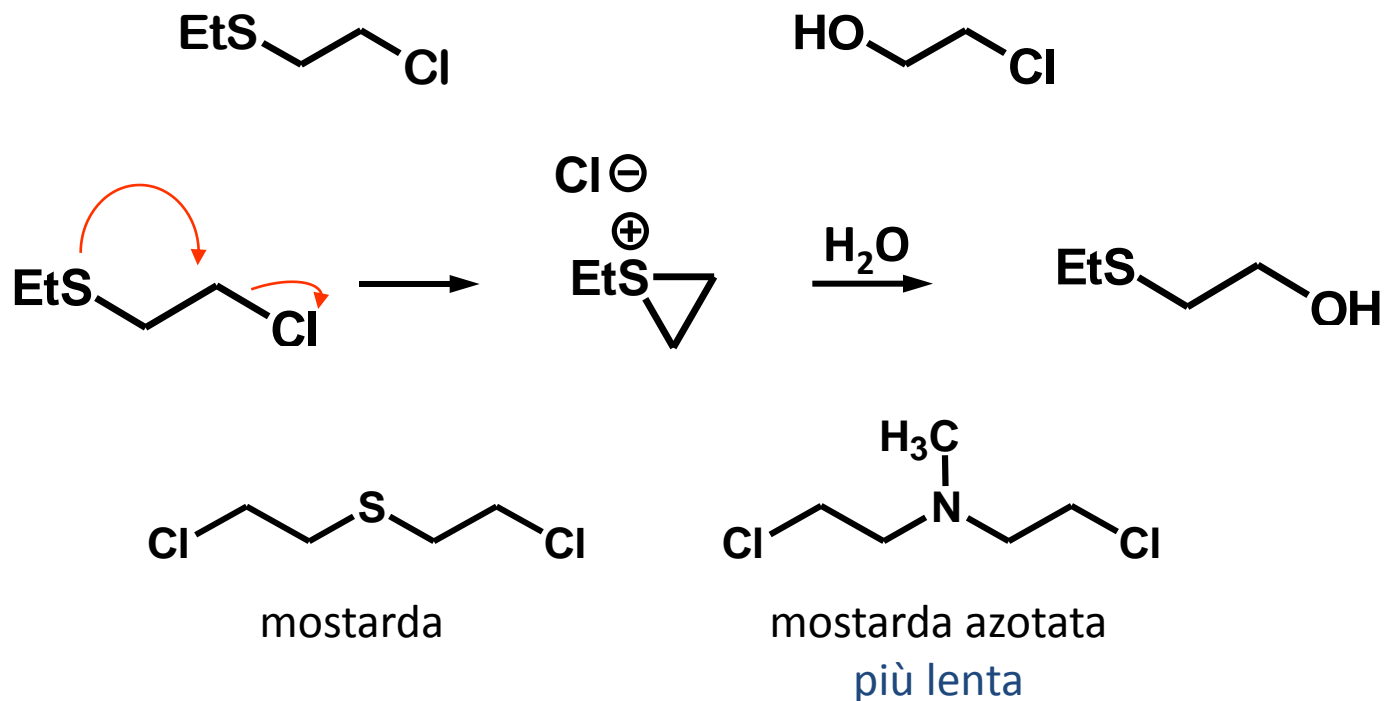


# $S_N$ con partecipazione del gruppo vicino

- Il nucleofilo che attacca al C elettrofilo fa parte della stessa molecola (reazione intramolecolare).
  - Il gruppo nucleofilo compete efficacemente con  $H_2O$  e  $OH^-$  perché vicino al centro di reazione.
- Sono più veloci delle  $S_N$  intermolecolari di parecchi ordini di grandezza.

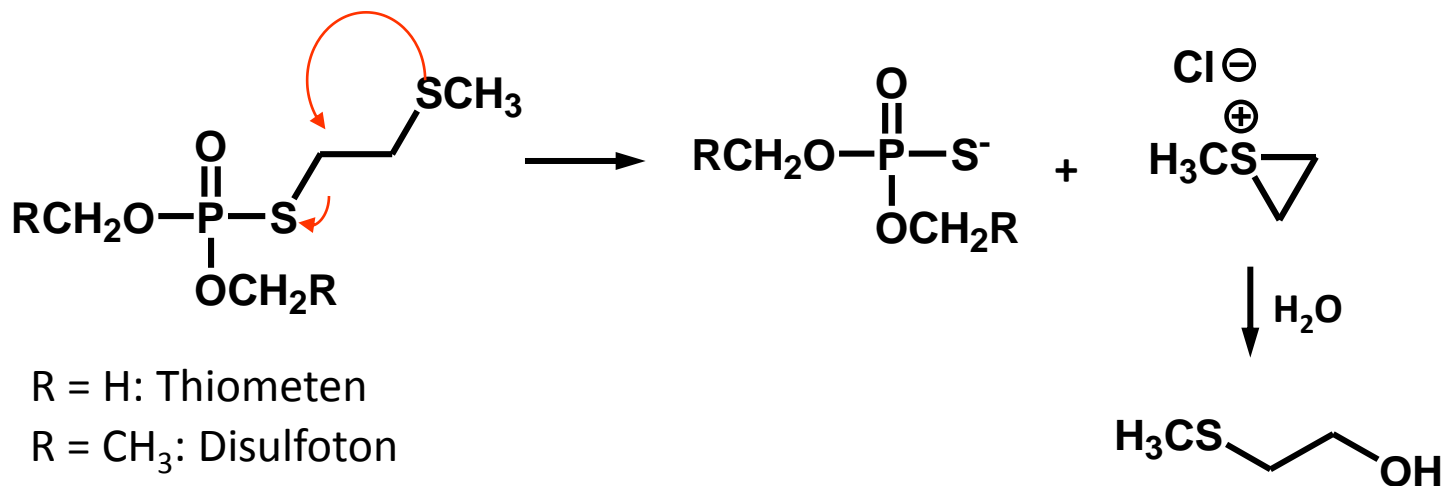
# Reazione S<sub>N</sub> interna

- Il 2-etiltio-1-cloroetano si idrolizza con velocità 10<sup>4</sup> volte più velocemente del 2-idrossi-1-cloroetano.



# Reazione S<sub>N</sub> interna

- Esteri organofosforici



# Ossidazioni e Riduzioni

# Reazioni di ossido-riduzione

- Sono reazioni nelle quali si ha trasferimento di elettroni da una specie chimica ad un'altra.
- Varia il n° di ossidazione delle specie coinvolte:
  - la specie che acquista elettroni *si riduce*, è un *ossidante*:  $Ox + ne^- \rightleftharpoons Red$
  - la specie che perde elettroni *si ossida*, è un *riducente*:  $Red \rightleftharpoons Ox + ne^-$
  - La forma ossidata e ridotta di ciascuna specie costituiscono una coppia redox

# Reazioni di ossido-riduzione

- Il potere ossidante o riducente viene espresso con una grandezza fisica chiamata potenziale redox, indicato con  $E$  e misurato in volt (V).
- Quando  $[Ox] = [Red]$  il potenziale di una coppia redox è detto potenziale normale,  $E^0$  (t 298 K, p 100 kPa, conc 1 M).
- In condizioni non standard si usa per il potenziale l'equazione di Nernst. (A 25 °C  $RT/F = 0.05916$ )

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \log \frac{[Ox]}{[Red]}$$



# Potenziali standard di riduzione

Agenti  
ossidanti  
fortissimi

Semireazione di riduzione	$E^0$ (V)	Semireazione di riduzione	$E^0$ (V)
$\text{F}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{F}^-$	+2,87	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0,00
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,77	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}(\text{s})$	-0,13
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,52	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}(\text{s})$	-0,14
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au}$	+1,50	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{s})$	-0,25
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	+1,36	$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co}(\text{s})$	-0,28
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33	$\text{Se} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{Se}(\text{g})$	-0,40
$\text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,28	$\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{2+}$	-0,41
$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23	$2\text{H}^+ (10^{-7}\text{M}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$	-0,41
$\text{Br}_2(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Br}^-$	+1,06	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{s})$	-0,44
$\text{AuCl}_4^- + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au}(\text{s}) + 4\text{Cl}^-$	+1,00	$\text{Ag}_2\text{S} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Ag}(\text{s}) + \text{S}^{2-}$	-0,69
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{NO}(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96	$\text{Te} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{Te}(\text{g})$	-0,72
$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ (10^{-7}\text{M}) + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+0,82	$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}(\text{s})$	-0,74
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s})$	+0,80	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{s})$	-0,76
$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg}(\text{l})$	+0,79	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^- + \text{H}_2(\text{g})$	-0,83
$\text{Hg}_2^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg}(\text{l})$	+0,78	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}(\text{s})$	-1,18
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{NO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$	+0,78	$\text{Al}^{3+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Al}(\text{s})$	-1,66
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0,77	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}(\text{s})$	-2,37
$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	+0,68	$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}(\text{s})$	-2,71
$\text{I}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-$	+0,53	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ca}(\text{s})$	-2,87
$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$	+0,52	$\text{Sr}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sr}(\text{s})$	-2,89
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$	+0,34	$\text{Ba}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ba}(\text{s})$	-2,90
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{SO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,17	$\text{Cs}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cs}(\text{s})$	-2,92
$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+$	+0,15	$\text{K}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{K}(\text{s})$	-2,92
$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}$	+0,15	$\text{Rb}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Rb}(\text{s})$	-2,92
$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{S}(\text{g})$	+0,14	$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}(\text{s})$	-3,00



Agenti  
riducenti  
fortissimi

# Potenziale e concentrazione

- Il potenziale di ossidoriduzione di una coppia redox varia:

- con la concentrazione degli ioni  $E = E^0 + \frac{0.05916}{n} \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$
- al variare del pH: ciò accade se nella reazione intervengono ioni  $\text{H}^+$  o ioni  $\text{OH}^-$

# Termodinamica e cinetica

- Le reazioni redox possono avvenire se esiste una differenza di potenziale fra le due semicoppie, ma la velocità può essere troppo bassa.
- In generale, le reazioni che avvengono solo con scambio di elettroni sono più veloci di quelle in cui devono rompersi legami.

# Potenziale redox del terreno

- Questo parametro è correlato alla disponibilità di ossigeno e, quindi, al grado di aerazione del suolo.
- La capacità delle specie chimiche di partecipare a reazioni redox dipende dallo stato di ossidazione-riduzione dell'ambiente.
  - limiti estremi:
    - completa sommersione (assenza d'aria) riduzione dello ione idrogeno ( $\text{H}^+/\text{H}_2$ ,  $E^0 = 0 \text{ V}$ )
    - completa aerazione (assenza d'acqua) riduzione dell'ossigeno molecolare ( $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ,  $E^0 = 1.23 \text{ V}$ ).

# Reazioni redox importanti per l'ambiente

Semireazione	$E_0$ (V)
$O_2(g) + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	+1.23
$MnO_2(s) + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Mn^{2+}(aq) + 2H_2O$	+1.23
$NO_3^-(aq) + 2H^+ + e^- \rightarrow NO_2(g) + H_2O$	+0.80
$Fe^{3+}(aq) + e^- \rightarrow Fe^{2+}(aq)$	+0.77
$O_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2(aq)$	+0.70
$Cu^+(aq) + e^- \rightarrow Cu(s)$	+0.52
$SO_2(aq) + 4H^+ + 4e^- \rightarrow S(s) + 2H_2O$	+0.50
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$	+0.34
$CO_2(g) + 4H^+ + 4e^- \rightarrow C(s) + 4H_2O$	+0.21
$SO_4^{2-}(aq) + 4H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O(l) + SO_2(aq)$	+0.17
$HSO_4^-(aq) + 3H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O(l) + SO_2(aq)$	+0.1
$S(s) + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2S(g)$	+0.14
$C(s) + 4H^+ + 4e^- \rightarrow CH_4(g)$	+0.13
$2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$	0,00

# Misurare E in natura

- Si inserisce un elettrodo di Pt nell'ambiente e si misura la carica in confronto con un elettrodo standard a idrogeno.
- Potenziale di ossidoriduzione può essere correlato allo sviluppo di H<sub>2</sub>, rilevato misurandone la concentrazione in termini di pressione parziale ([H<sub>2</sub>]).

$$rH = \log \frac{1}{[H_2]} \quad rH = 33,8 \cdot E + 2 \cdot pH$$

# Misurare E in natura

- Il grado  $rH$  è inoltre legato al pH e al potenziale di ossidoriduzione

$$rH = 33,8 \cdot E + 2 \cdot pH \quad rH = \log \frac{1}{[H_2]}$$

- scala  $rH$ : 0 – 42

- $rH = 0$ :  $[H_2] = 1$ ,  $[O_2] = 0$ : ambiente riducente  $E = -0.40$  V
- $rH = 42$ :  $[H_2] = 10^{-42}$ ,  $[O_2] = 1$ : ambiente ossidante
- $[H_2] = [O_2]$ :  $rH = 27.7 \rightarrow E = 0.40$  V (a pH 7)

- $rH$  misurati = 6.56 – 34.28:  $-0.22$  –  $0.60$  V

- $rH < 27.7$  ambiente riducente;  $rH > 27.7$  ambiente ossidante

# Attività di elettroni

- In soluzione non esistono elettroni liberi, ma è utile definire una quantità chiamata *attività elettronica*  $a_e$ :

$$pe = -\log a_e$$

- $pe$  indica la tendenza di una soluzione a donare o accettare un elettrone
  - $pe$  alto: la soluzione ha una grande tendenza ad accettare  $e^-$ , è ossidante.
  - $pe$  basso: la soluzione ha una grande tendenza a donare  $e^-$ , è riducente.



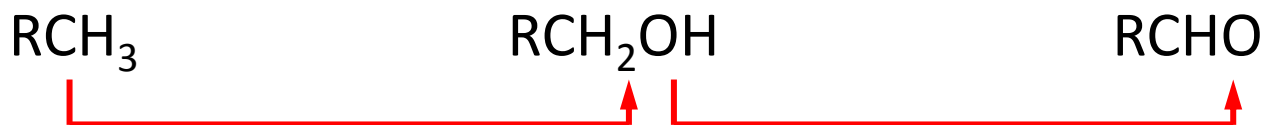
# Reazioni redox

- Riassumendo, la chimica acido-base (caratterizzata dal pH) e la chimica redox (caratterizzata dai potenziali redox o dai valori di pE) sono le pietre miliari che determinano le condizioni ambientali nei comparti contenenti acqua.
- Tuttavia nell'ambiente, in una reazione redox di un determinato composto spesso non si sa quali specie fungono da riducenti quali da ossidanti.

# Ossidazioni

# Ossidazione

- Perdita di elettroni
- Agenti ossidanti che acquistano elettroni sono per definizione elettrofili.
- In chimica organica l'ossidazione è:
  - acquisizione di ossigeno oppure
  - conversione ad un grado più alto di stato di ossidazione



acquisizione di O da un  
formale donatore di O

deidrogenazione: aumento di  
stato di ossidazione del C

# Ossidazioni

- Quasi tutte le ossidazioni sono cinetiche del 2° ordine:

$$-\frac{dA}{dt} = k[Ox][A]$$

- Ma in acqua poco si sa delle  $k$  e delle concentrazioni dell'ossidante.
- Le fonti di ossidanti sono molto variabili a seconda del comparto ambientale.

# Ossidanti

## Reactive Oxygen Species (ROS)

1. Ossigeno molecolare  $\cdot\text{O}-\text{O}\cdot$
2. Ione Superossido  $\cdot\text{O}_2^-$
3. Ossigeno di singoletto  $^1\text{O}_2$
4. Ozono  $\text{O}_3$
5. Acqua ossigenata  $\text{H}_2\text{O}_2$
6. Radicale ossidrile  $\cdot\text{OH}$
7. Radicali perossi  $\text{ROO}\cdot$
8. Ossidi di metalli  $\text{M}_x\text{O}_y$

# 1. Ossigeno Molecolare

# Ossigeno molecolare

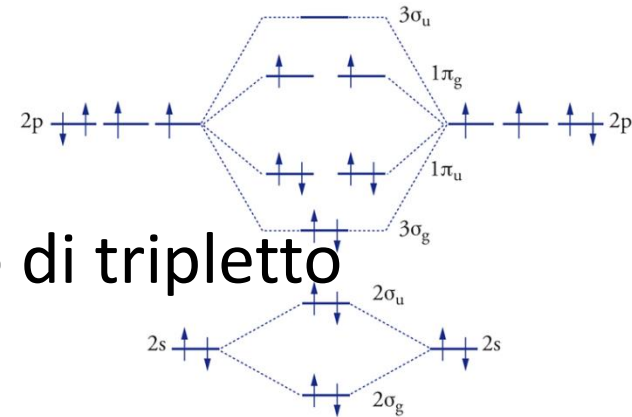
- In aria:
  - Bassa troposfera: conc. 21%
  - Sopra i 20 km, l'assorbimento di energia ( $\lambda < 240$  nm) provoca dissociazione omolitica.
    - $O_2 \rightarrow 2O$
    - $O + O_2 \rightarrow O_3$
  - Ad altezze minori, O reagisce con  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $SO_x$ ,  $NO_x$ , composti organici.

# Ossigeno molecolare

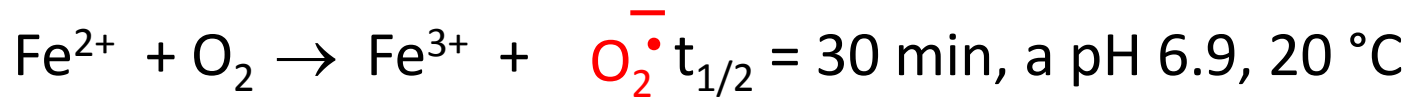
- In acqua:
  - La solubilità di  $O_2$  in acqua varia con  $t$  all'aumentare della temperatura:
    - $0^\circ\text{C}$ : 14.4 ppm
    - $25^\circ\text{C}$ : 8.3 ppm
  - La solubilità di  $O_2$  in acqua diminuisce all'aumentare di
    - concentrazione di sali (nel mare si riduce del 30%).
    - presenza di microorganismi



# Ossigeno molecolare



- O<sub>2</sub> è una specie biradicalica in stato di tripletto (elettroni a spin parallelo): <sup>3</sup>O<sub>2</sub>
- Agendo da ossidante con specie inorganiche l'O<sub>2</sub> *si riduce* a radical anione superossido



- La riduzione completa di O<sub>2</sub> ad H<sub>2</sub>O avviene attraverso stadi monoelettronici:

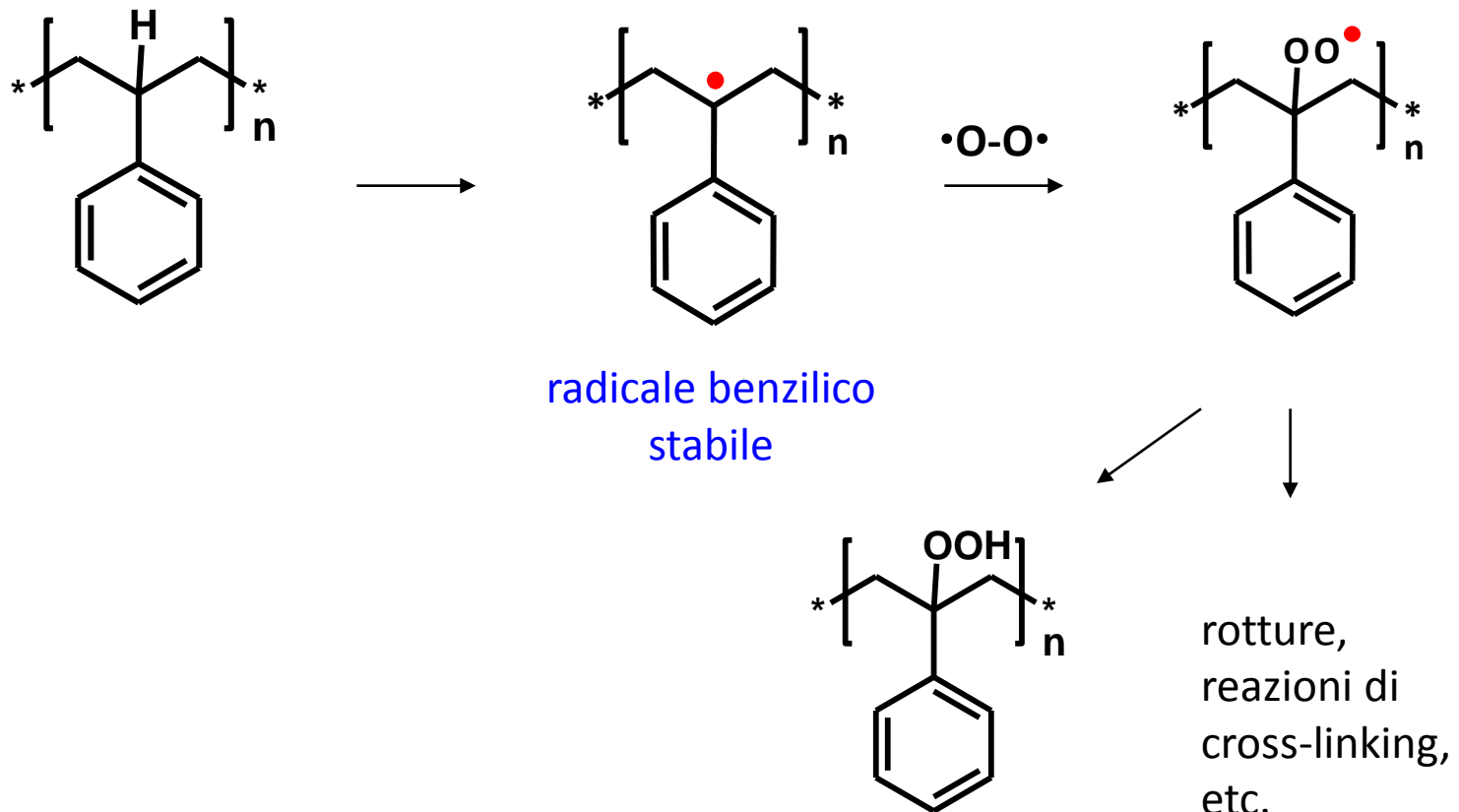


# Autoossidazione

- Con composti organici R-H, O<sub>2</sub> reagisce per via radicalica a più stadi:
  - 1) Inizio: formazione di radicali da una molecola AB ad opera di agenti chimici o fisici:  $A-B \rightarrow A\cdot$
  - 2) Propagazione:
    - $A\cdot + O_2 \rightarrow AOO\cdot$  radicale perossido
    - $AOO\cdot + R-H \rightarrow AOOH + R\cdot$  radicale *stadio lento*
    - $R\cdot + O_2 \rightarrow ROO\cdot$
    - $ROO\cdot + R-H \rightarrow R\cdot + ROOH \rightarrow RO\cdot + \cdot OH$
    - etc. etc.
  - 3) Terminazione:  $2 ROO\cdot \rightarrow$  prodotti o intrappolamento

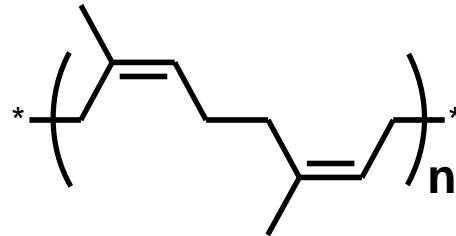
# Autoossidazione dei Polimeri

- Esempio: polistirene (il più ossidabile)



# Polimeri con doppi legami

- Gomma naturale



- Facile formazione di radicali allilici.
- Facile attacco di ozono al doppio legame → composti carbonilici
- Per proteggerla si usano antiossidanti o scavenger di radicali come carbone nero (particolato carbonioso), o la vulcanizzazione.

# Antiossidanti

- BHT, Butylated Hydroxy Toluene
- Vit E
- Vit C
- Flavonoidi
- Fenoli
- Acido urico
- Alcaloidi
- Composti solforati ridotti
- Carotenoidi
- Ossidi e Sali di Pb
- .....

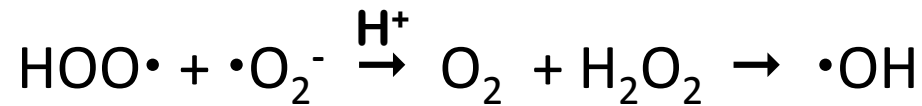
## **2. Ione Superossido**

# Superossido

- La riduzione di  $O_2$  molecolare a ione superossido  $\cdot O_2^-$  si verifica
  - in sistemi contenenti Fe(II) o Cu(II)
  - in materiali umici
  - in materiali biologici
- Nell'atmosfera, la cattura di H porta allo ione  $\cdot OOH$ , *idroperossido*, che è il suo acido coniugato ( $pK_a$  4.8)
  - La concentrazione di  $\cdot OOH$  nell'atmosfera è stimata di 1 su  $10^{10} - 10^{11}$ .

# Superossido

- Nell'acqua di mare la concentrazione di  $\cdot\text{O}_2^-$  è stimata essere di  $10^{-8}$  M perché il radical ione è stabilizzato da cationi bivalenti ( $t_{1/2}$  2-9 min).
- Idroperossido e superossido possono reagire insieme:

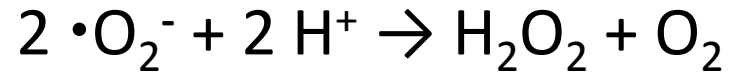


- In acqua dolce la reazione è abbastanza veloce da competere con altre reazioni.



# Superossido

- Per difendersi dal superossido, la natura ha sviluppato enzimi, le *superossido dismutasi* che proteggono la cellula dai danni degli agenti ossidanti.



# 3. Ossigeno di singoletto

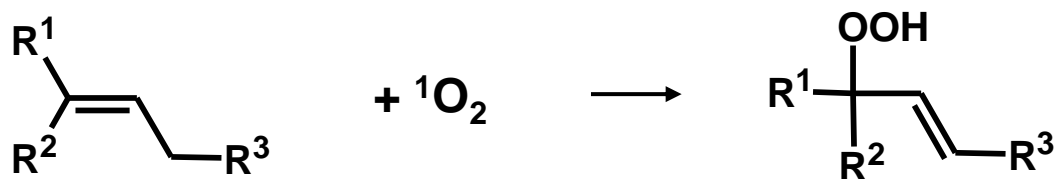
# $^1\text{O}_2$

- È una forma eccitata non biradicale con i 2 elettroni appaiati che si produce da:
  - $^3\text{O}_2$  e rad UV
  - $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{HCl} + ^1\text{O}_2$
- Ha  $t_{1/2}$  variabili:
  - In acqua  $4 \mu\text{s}$  .
  - In solventi organici  $700 \mu\text{s}$ .
  - In fase vapore parecchi sec.
- È un importante ossidante per le molecole organiche e si ritiene importante nella disattivazione dei pesticidi sui terreni.

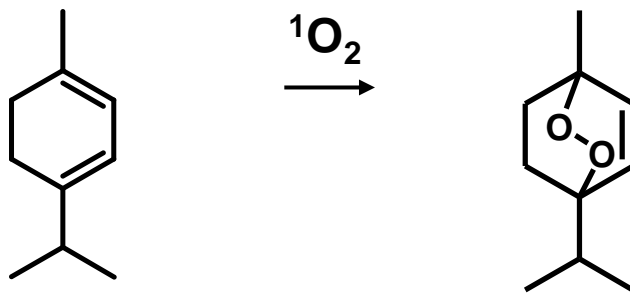
# Reazioni di $^1\text{O}_2$ con composti organici

## Olefine

- I doppi legami più sostituiti sono i più reattivi e si formano *idroperossidi*.



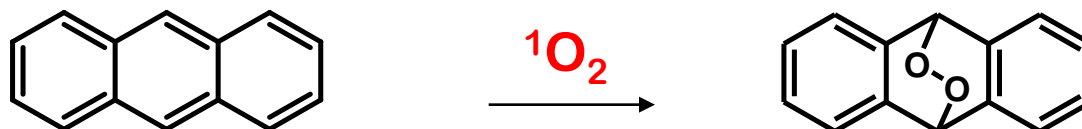
- Ascaridolo, perossido naturale, si pensa derivi dall' $\alpha$ -terpinene per addizione biologica di  $^1\text{O}_2$ .



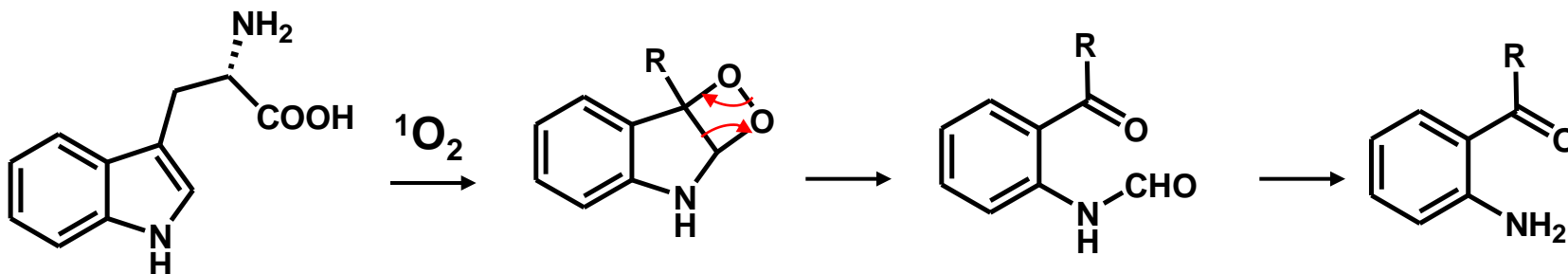
# Reazioni di $^1\text{O}_2$ con composti organici

## Aromatici

- PAH: antracene forma un endoperossido:



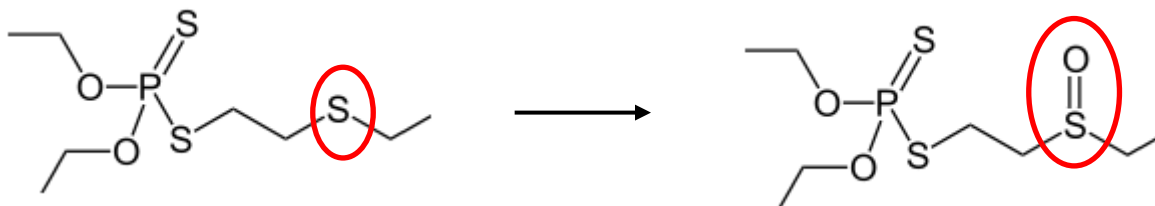
- Il triptofano è molto sensibile a  $^1\text{O}_2$ .
  - Si ha un'addizione di Diels-Alder [2+2] seguita da apertura d'anello.



# Reazioni di $^1\text{O}_2$ con composti organici

## *Composti solforati*

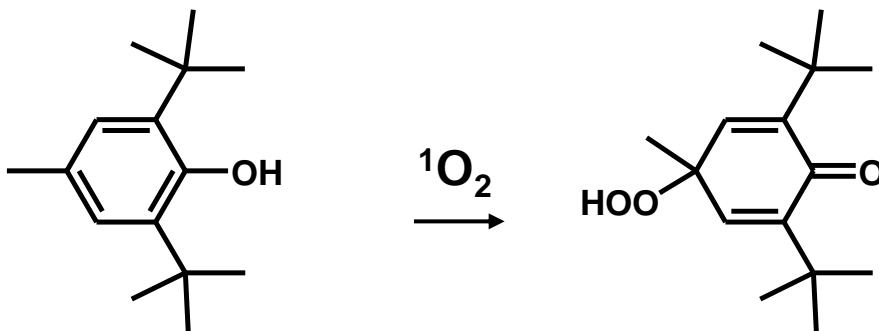
- Subiscono rapida ossidazione a solfossidi e disolfuri.
  - Es. il pesticida disulfoton in presenza di materiale umico acquatico si ossida a solfossido.



# Reazioni di $^1\text{O}_2$ con composti organici

## *Composti ossigenati*

- Soprattutto i fenoli ricchi di  $e^-$  danno cicloesadienone idroperossidi.
  - Es. BHT: Diels-Alder seguita da riarrangiamento.



## 4. Ozono

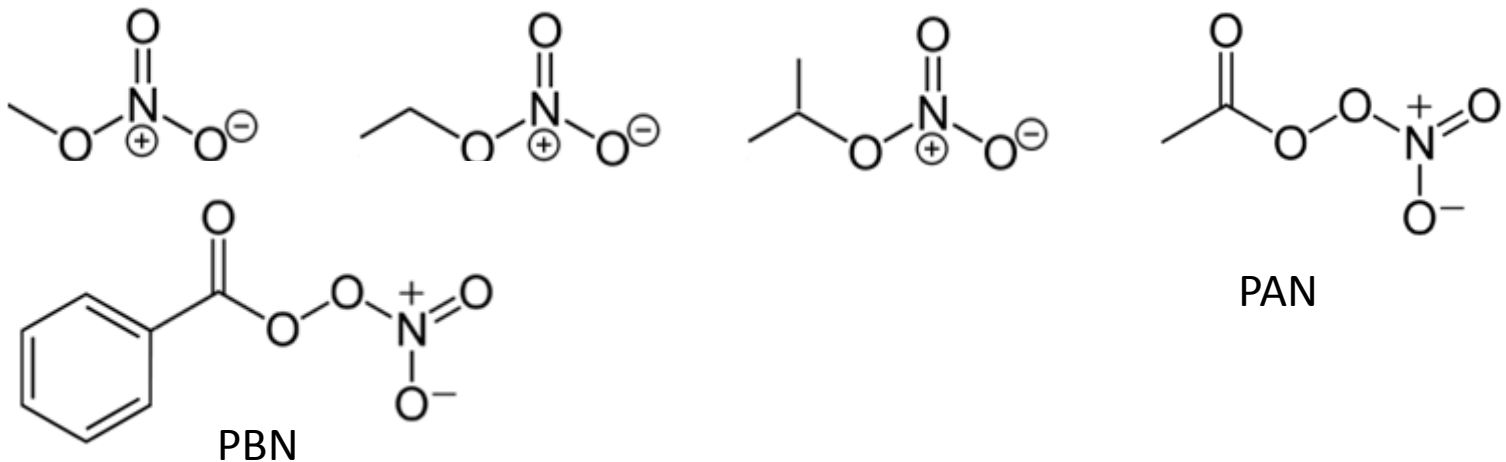


# Ozono

- Nell'atmosfera,  $O_3$  si distrugge reagendo con specie inorganiche e organiche.
  - $HSO_3^-$  o  $\cdot O_2^-$  (nelle goccioline di acqua delle nubi)
  - Olefine danno aldeidi e acidi carbossilici.
- Sulle superfici reagisce con PAH adsorbiti
  - Ad es. su cellulosa, benzoantracene e benzo[a]pirene spariscono in  $t_{1/2}$  0 – 4 min, mentre pirene, benzo[e]pirene e benzofluoranteni spariscono in  $t_{1/2}$  7 – 53 min.
  - Su altre superfici i tempi sono diversi.

# Ozono

- La combinazione di ossidi di azoto, HC alifatici e luce UV porta alla formazione di molti inquinanti (smog fotochimico)
  - Es. n-butano forma formaldeide, acetaldeide, metil etil chetone, metil, etil e isopropil nitrato, perossiacetil nitrato (PAN), perossibenzoil nitrato (PBN). Queste ultime sono irritanti per le vie respiratorie

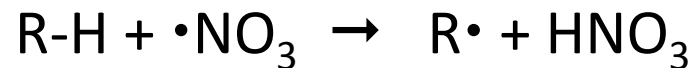


# Ozono

- L'ozono reagisce con  $\cdot\text{NO}_2$  per dare il *radicale nitrato*, importante nella chimica atmosferica notturna.



- Esso reagisce con alcani, alcheni, fenoli e altri aromatici, aldeidi, composti dello zolfo.



I radicali sono a loro volta reattivi.

## **5. Acqua ossigenata**

# Acqua ossigenata

- Si forma
  - nelle acque naturali per fotolisi dell'acqua
  - in troposfera per dismutazione di  $\cdot\text{OOH}$
  - Nell'atmosfera è un importante ossidante per  $\text{SO}_2$
  - In acqua, in assenza di luce e di ioni metallici, è un ossidante debole.

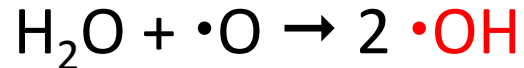
## 6. Radicale $\cdot\text{OH}$

# Formazione di $\cdot\text{OH}$

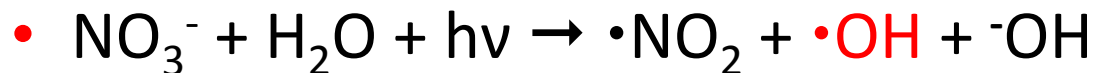
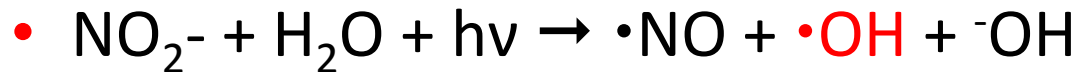
- Nella troposfera: fotolisi di ozono
  - $\text{O}_3 + h\nu (<310 \text{ nm}) \rightarrow \text{O}_2 + \text{O} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} 2 \cdot\text{OH}$
- Fotolisi di acquocomplessi:
  - $\text{Fe}(\text{OH})^{2+} + h\nu \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \cdot\text{OH}$
- Reazione di  $\cdot\text{NO}$  con  $\text{HOO}\cdot$ :
  - $\text{HOO}\cdot + \cdot\text{NO} \rightarrow \cdot\text{OH} + \cdot\text{NO}_2$
- Fotolisi di vapore d'acqua e di  $\text{H}_2\text{O}_2$ 
  - $\text{H}_2\text{O} + h\nu (<125 \text{ nm}) \rightarrow \cdot\text{OH} + \cdot\text{H}$
  - $\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu (<300 \text{ nm}) \rightarrow 2 \cdot\text{OH}$

# Formazione di $\cdot\text{OH}$

- Reazione di acqua con O atomico (da  $\text{O}_3$ ):



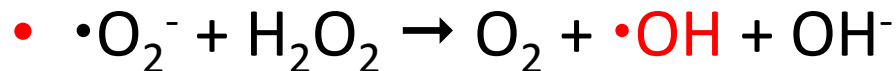
- Fotolisi di anioni nitrito e nitrato:



- Reazione del superossido con ozono:



- Reazione del superossido con  $\text{H}_2\text{O}_2$





# Radicale ossidrile

- Da misure dirette e indirette si ritiene che la concentrazione di  $\bullet\text{OH}$  nell'atmosfera sia di  $10^6$  molecole/cm<sup>3</sup> e nelle acque sorgive sia di  $10^{-15}$  –  $10^{-16}$  M.
- $\bullet\text{OH}$  è un agente ossidante straordinariamente potente e non selettivo.

# Reazioni di $\cdot\text{OH}$ con composti organici

Due sono i meccanismi principali:

- 1) estrazione di  $e^-$  o H atomico
- 2) addizione ai doppi legami

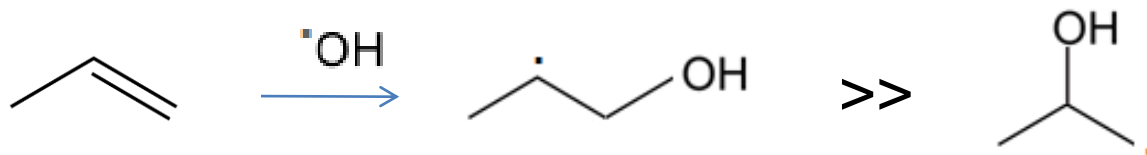
# Metano

- Il metano è il meno reattivo degli HC, i ramificati sono più reattivi perché formano radicali più stabili.
- In troposfera reazioni a catena:
  1.  $\text{CH}_4 + \cdot\text{OH} \rightarrow \cdot\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
  2.  $\cdot\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{-O-O}\cdot$
  3.  $\text{CH}_3\text{-O-O}\cdot + \text{RH} \rightarrow \text{CH}_3\text{-O-OH} + \text{R}\cdot$  oppure
  4.  $\text{CH}_3\text{-O-O}\cdot + \text{NO} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}\cdot + \text{NO}_2$
  5.  $\text{CH}_3\text{-O-OH} + h\nu \rightarrow \text{CH}_3\text{O}\cdot + \text{HO}\cdot$
  6.  $\text{CH}_3\text{O}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HOO}\cdot$
  7.  $\text{CH}_2\text{O} + \text{HO}\cdot \rightarrow \cdot\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$
  8.  $\cdot\text{CHO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{HOO}\cdot$
  9.  $\text{CO} + \text{HO}\cdot \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}\cdot$

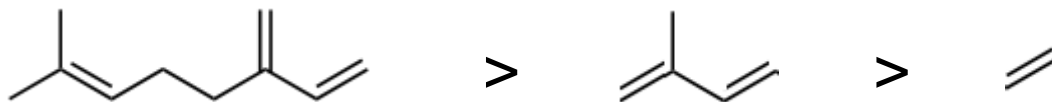
Tempo di permanenza del metano nell'atmosfera: 4 anni

# Olefine

- Reagiscono rapidamente con  $\cdot\text{OH}$ .

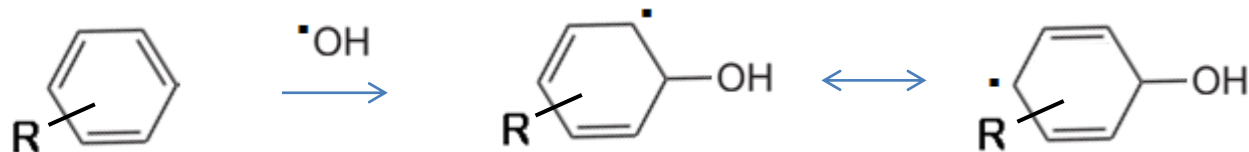


- Si forma preferibilmente il radicale più stabile.
- L'olefina più reattiva è il mircene.

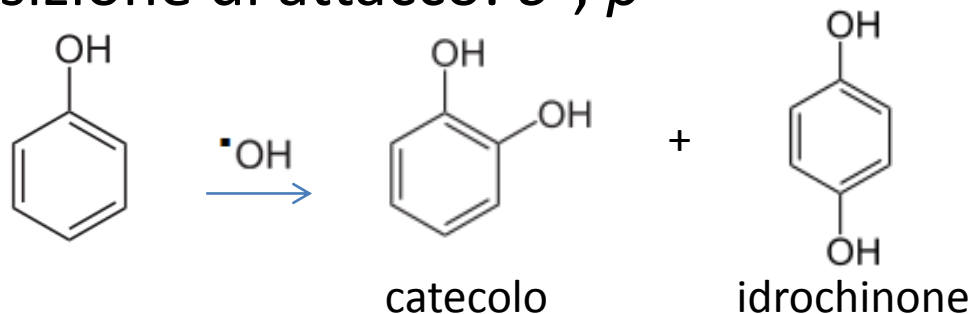


# Aromatici

- Due meccanismi:
  - addizione (predomina)
  - estrazione di un H



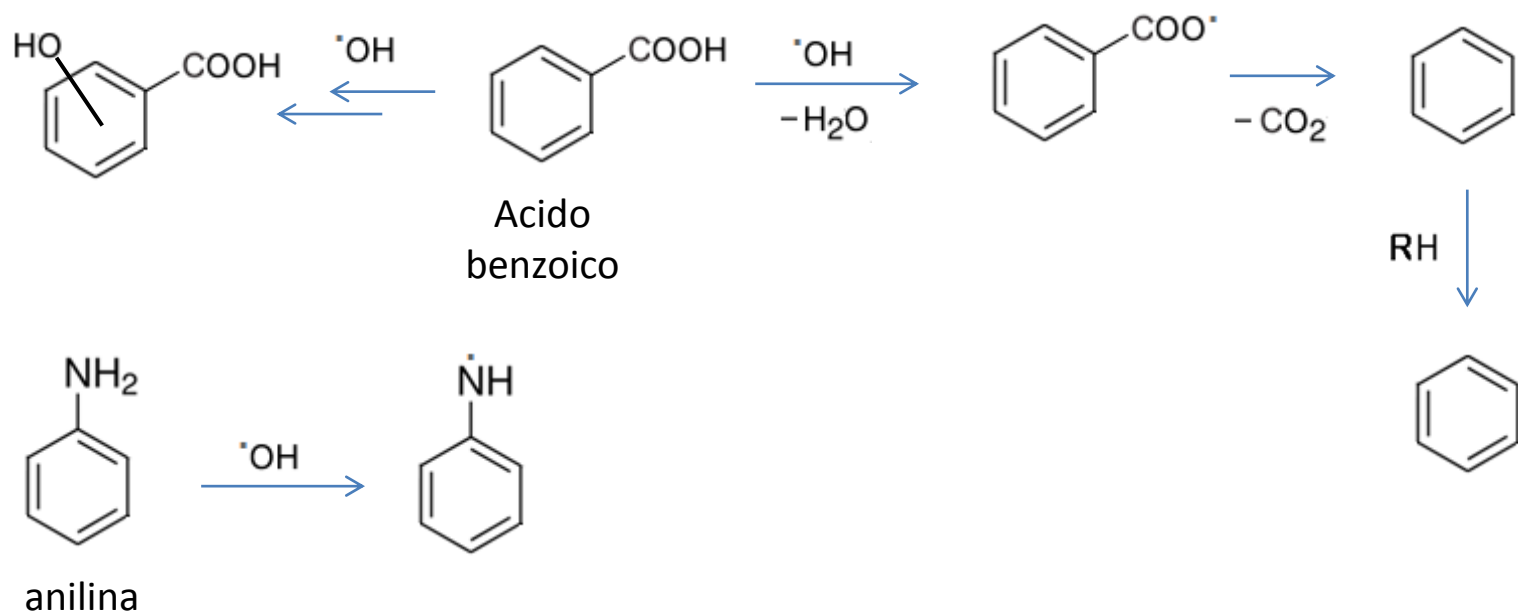
- Posizione di attacco: *o*-, *p*-



- Gli alogenofenoli addizionano  $\cdot\text{OH}$  e rilasciano  $\text{X}\cdot$

# Aromatici

- OH reagisce con gli acidi benzoici sia per addizione che estrazione di un H, le aniline preferibilmente per estrazione di H.





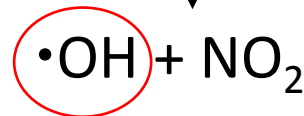
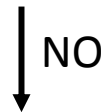
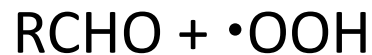
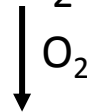
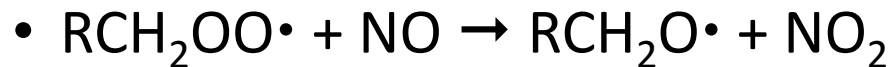
# 7. Radicali perossidi



# Radicali perossidi

- La loro concentrazione nell'atmosfera sembra essere dell'ordine delle ppb (0.05 – 0.3) ed è maggiore quando l'irraggiamento UV è maggiore.

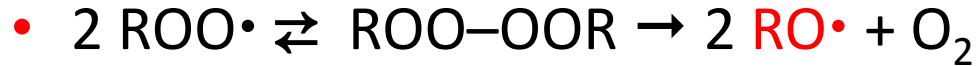
- I radicali  $\text{RCH}_2\text{OO}\cdot$  sono scavengers di NO:



# Radicali alcossi e fenossi

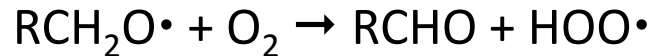
# Radicali alcossi

- Nella degradazione degli alchilperossidi si formano i tetrossidi e poi gli **alcossidi**:



- Essi reagiscono in molti modi:

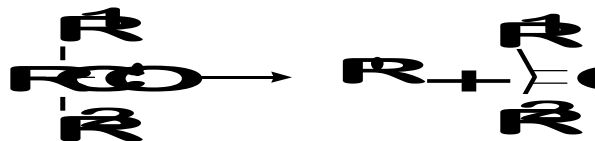
1. Con  $\text{O}_2$  a dare aldeidi (formaldeide!):



2. Con  $\text{NO}$  e  $\text{NO}_2$  per dare alchil nitriti e alchil nitrati  $\text{RONO}$  e  $\text{RONO}_2$

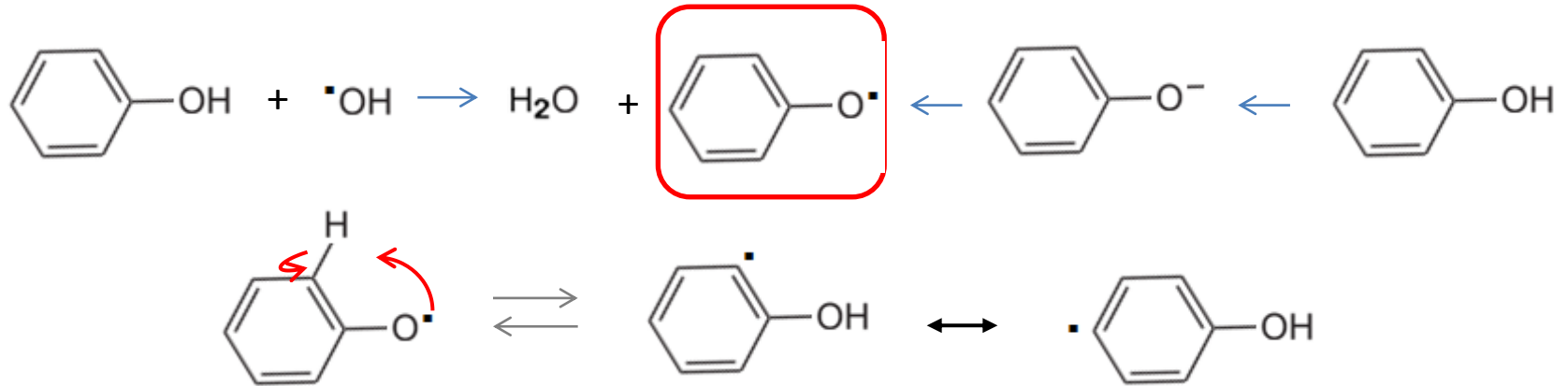
3. Estraendo un H dalla propria catena

4. Degradandosi a dare radicali alchili:

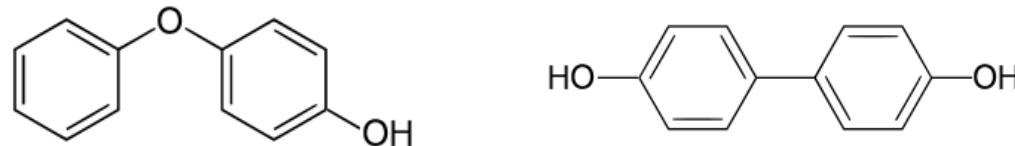


# Radicali fenossi

- Formazione:



- Essi facilmente dimerizzano:



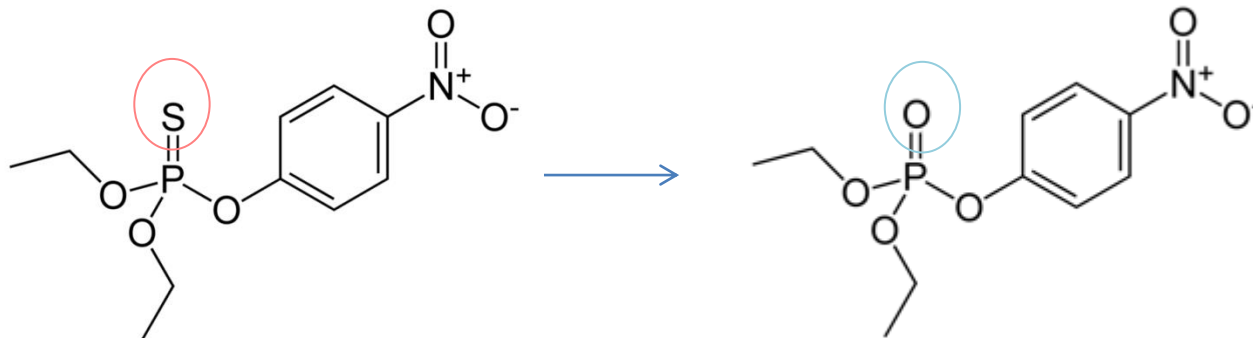
# 8. Superfici solide

# Superfici solide

- Gli ossidanti sono ossidi di metalli, le reazioni sono in fase eterogenea, e dipendono dall'adsorbimento del substrato sulla superficie.
- Anche i meccanismi sono molteplici.

# Argille

- Argille e alluminosilicati catalizzano le ossidazioni degli aromatici sostituiti (e *non* quelle degli alifatici) via ioni metallici.
  - Es. parathion si ossida a paraoxon



# Ossidi di ferro e manganese

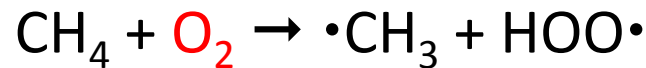
- In condizioni aerobiche a pH ordinario il  $\text{Fe}^{3+}$  è ossidante di materiali umici e di polifenoli a specie polimeriche.
- $\text{MnO}_2$  catalizza l'ossidazione dei fenoli, soprattutto attivati.



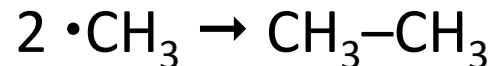
# Ossidazioni termiche

## *Combustione e incenerimento*

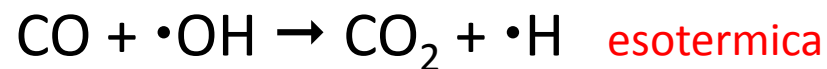
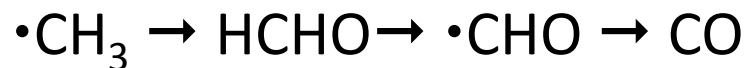
- Prodotti molteplici e meccanismi incerti.
- Esempio metano:



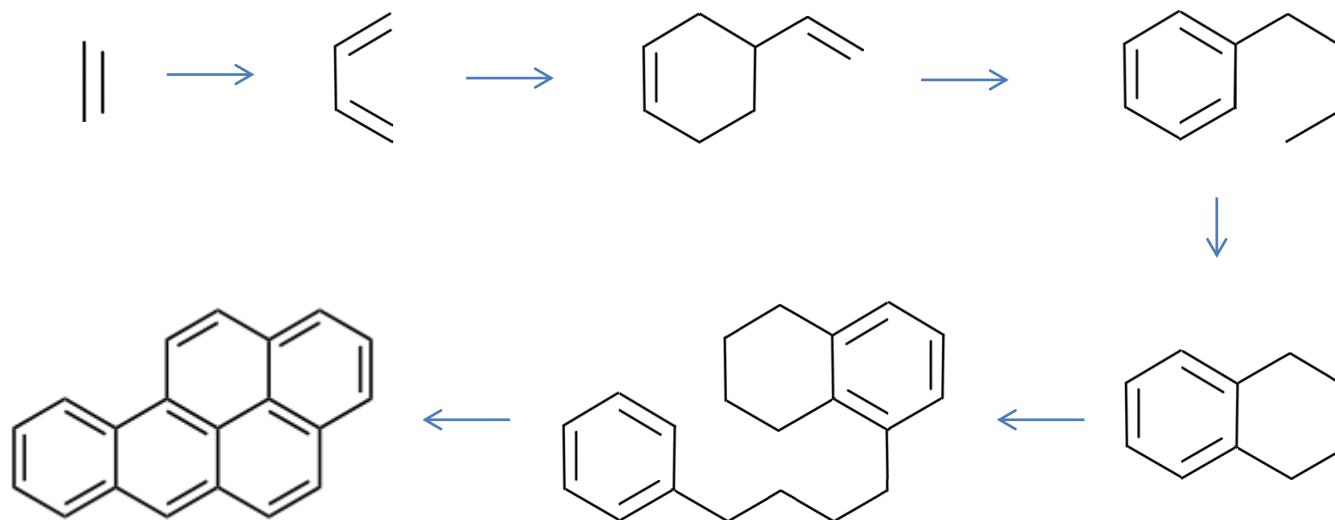
- $\cdot\text{CH}_3$  può dare etano



- $\cdot\text{CH}_3$  può ossidarsi fino a  $\text{CO}_2$

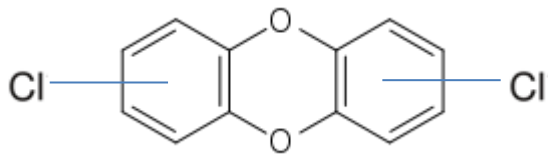
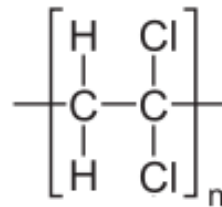
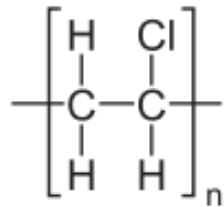


# PAH

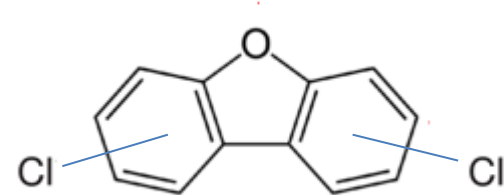


# Benzodiossine e furani clorurati

- In un combustibile la presenza di composti clorurati porta alla formazione di HCl, acidi clorurati, composti organocloro.



PCDD



PCDF

# Riduzioni

# Riduzioni

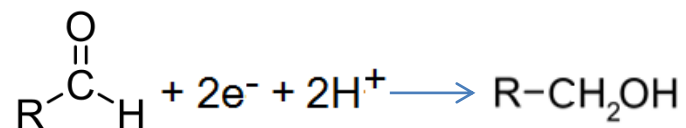
- Riduzione è acquisto di elettroni.
  - Si ha trasferimento di  $e^-$  da un donatore (riducente) a un accettore (ossidante).
  - L'ossidante è l'inquinante.
- Riduzione e ossidazione si riconoscono da altre reazioni perché è avvenuta una variazione nello stato di ossidazione degli atomi coinvolti.

# Trasformazioni riduttive

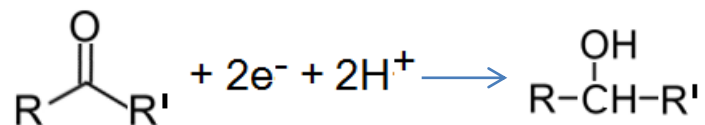
- Vi sono gruppi funzionali che nell'ambiente *non* vengono ridotti anche se in laboratorio la reazione è facile.
- Vi sono gruppi funzionali che nell'ambiente vengono ridotti.
  - Le reazioni di trasformazione vengono catalogate secondo il gruppo funzionale che viene ridotto.

# Trasformazioni riduttive che **non** avvengono nel comparto ambientale naturale

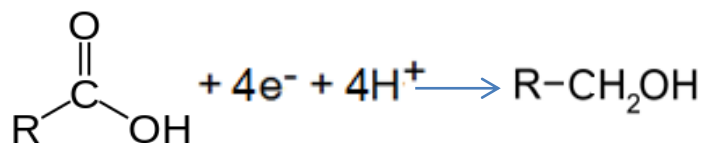
## 1. Da aldeide a alcool



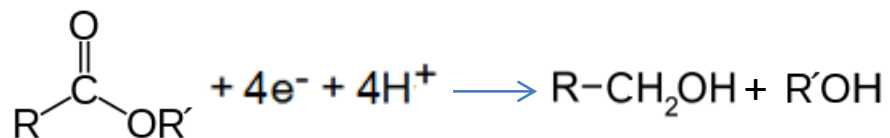
## 2. Da chetone ad alcool



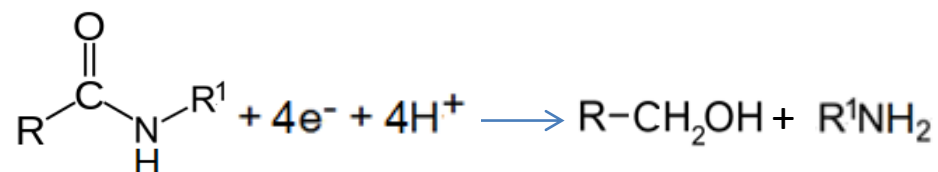
## 3. Da acido ad alcool



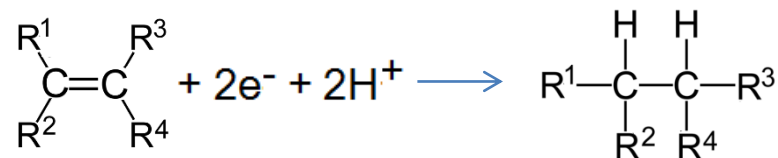
## 4. Da estere ad alcool



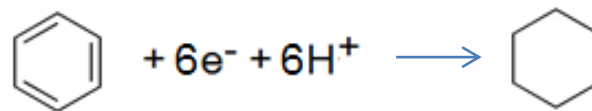
## 5. Da ammidie ad ammina



## 6. Da alchene ad alcano



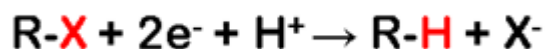
## 7. Da HC aromatici a HC alifatici



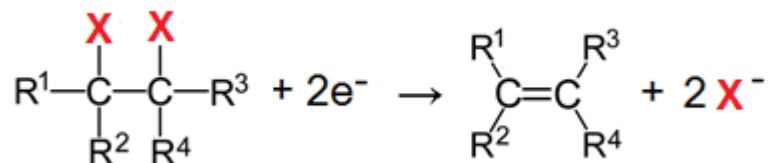
# Trasformazioni riduttive note in ambienti naturalmente riducenti

## 1. Dealogenazione riduttiva

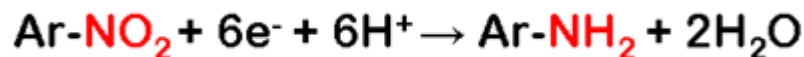
### a. Idrogenolisi



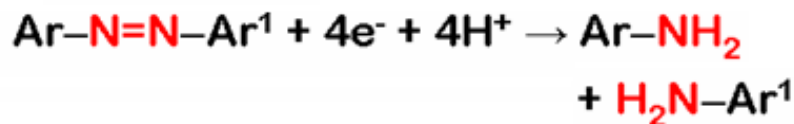
### b. Dealogenazione vicinale



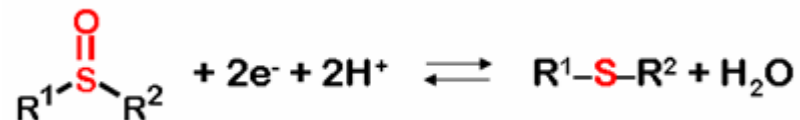
## 2. Riduzione di nitroaromatici



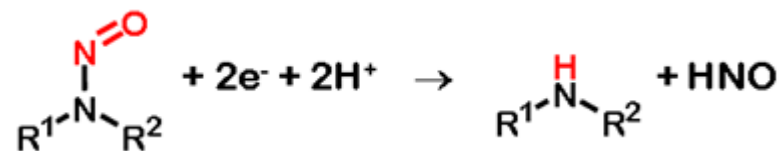
## 3. Riduzione di azocomposti aromatici



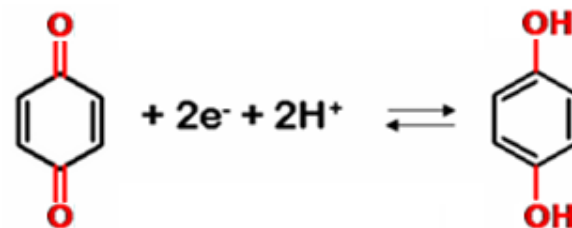
## 4. Riduzione di solfossidi



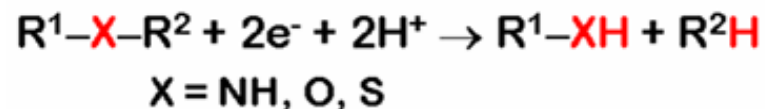
## 5. Riduzione di N-nitrosoammine



## 6. Riduzione di chinoni



## 7. Dealchilazione riduttiva



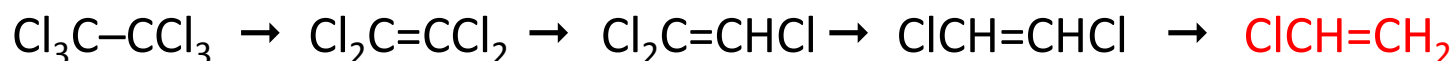


# Riducenti e ossidanti

- Sono spesso noti i gruppi funzionali che si riducono ma non il meccanismo di riduzione.
  - Conseguenza: non si può predire la velocità di riduzione né come variano le velocità in relazione ai comparti.
- Riducenti naturali, fonti di elettroni: coprono un range complesso, da minerali di S a metalli ridotti a materiale organico, a popolazioni microbiche.

# 1) Dealogenazione riduttiva

- Composti alogenati *alifatici* e *aromatici* subiscono nell'ambiente una dealogenazione riduttiva ad opera di moltissimi riducenti.
- *Non* è una detossificazione.
  - Si formano molecole che possono essere più pericolose.

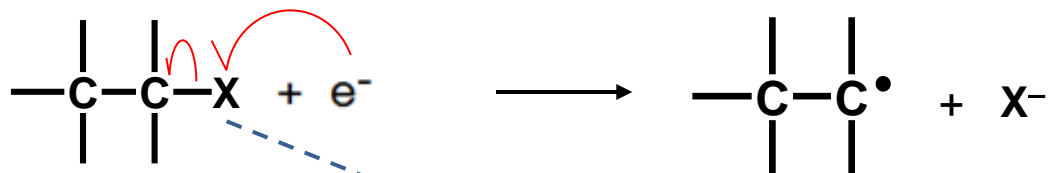


vinil cloruro  
cancerogeno

# Alogenuri alifatici

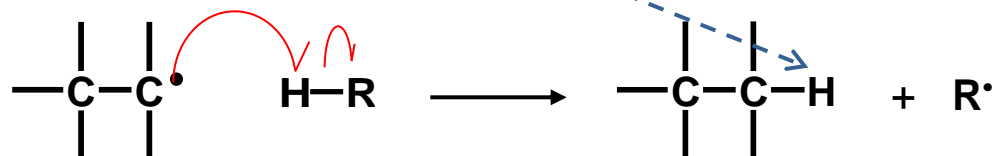
*Dealogenazione riduttiva: meccanismi*

1. Trasferimento  $e^-$  che porta a un radicale.

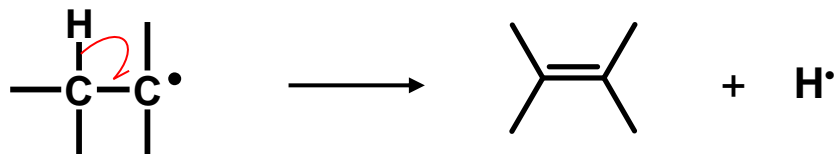


2. Il radicale può:

- a. Estrarre un H da un donatore (**idrogenolisi**)

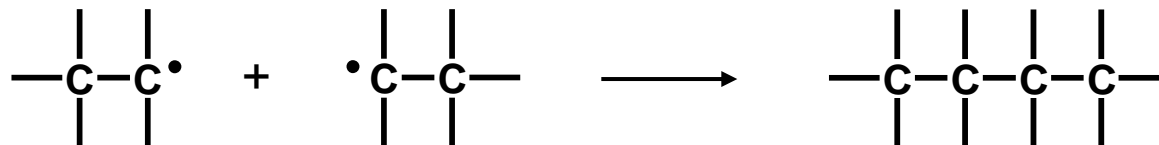


- b. Estrarre un H da un C adiacente (**deidroalogenazione**)

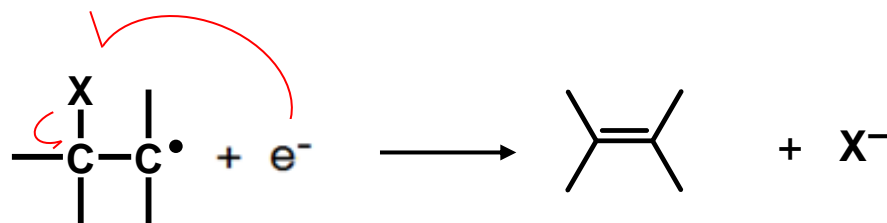


# Alogenuri alifatici

c. Dimerizzare (poco probabile)



d. Perdere un alogeno adiacente (dealogenazione)



**Table 3.3. Relative Rates for the Vicinal Dehalogenation of Halogenated Ethanes in a Reducing Sediment-Water Slurry<sup>a,b</sup>**

Compound	$k_{\text{obs}}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$t_{1/2}$	Bond Dissociation Energy (C-X; kcal/mol)
<u>Hexachloroethane</u>	$1.9 \times 10^{-2}$	36 min	72
<u>1,2-Diiodoethane</u>	$2.9 \times 10^{-2}$	24 min	74.3
<u>1,2-Dibromoethane</u>	$2.1 \times 10^{-4}$	55 h	77.9
<u>1,1,2,2-Tetrachloroethane</u>	$7.3 \times 10^{-5}$	6.6 d	69.8
<u>1,2-Dichloroethane</u>	$< 1.4 \times 10^{-5}$	735 d	$< 47$

<sup>a</sup>Eh of the sediment-water slurry was  $-140$  mV; pH = 6.5; sediment-to-water ratio = 0.075.

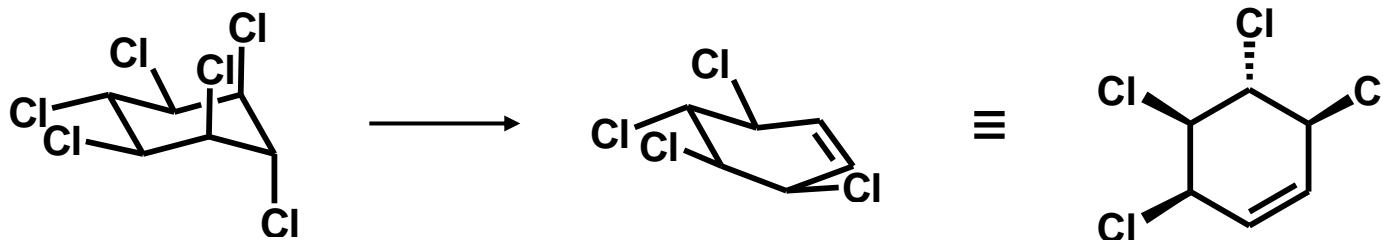
<sup>b</sup>Data taken from Jafvert and Wolfe (1987).



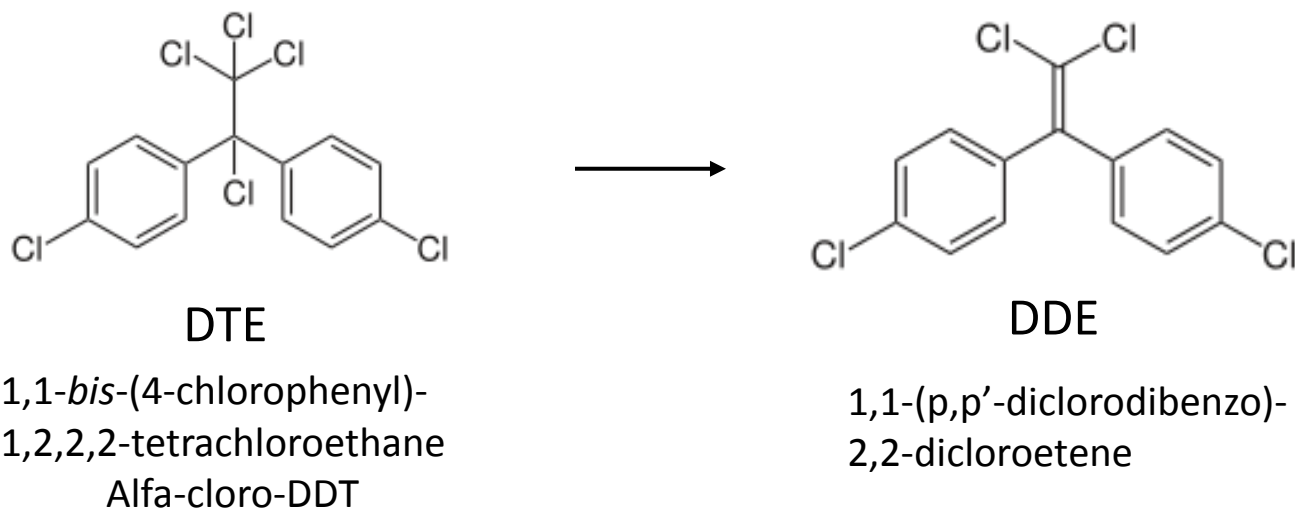
Esacloroetano:  $t_{1/2}$  idrolisi:  $1.8 \times 10^9$  anni

# Inquinanti che danno dealogenazione riduttiva

- $\gamma$ -BHC lindano, nelle risaie e nei fanghi anaerobici

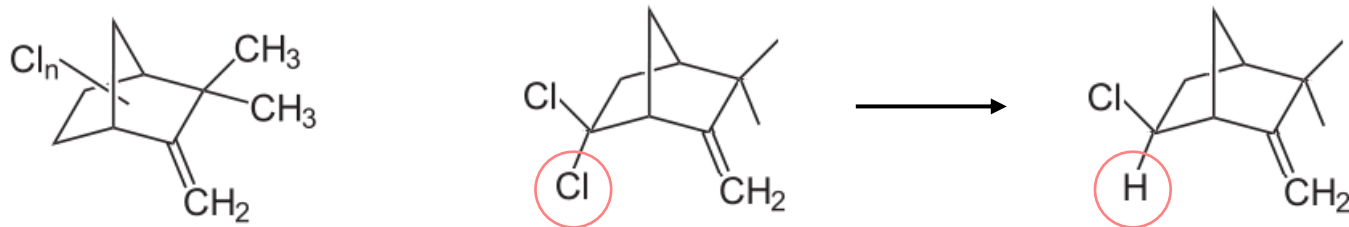


- DTE

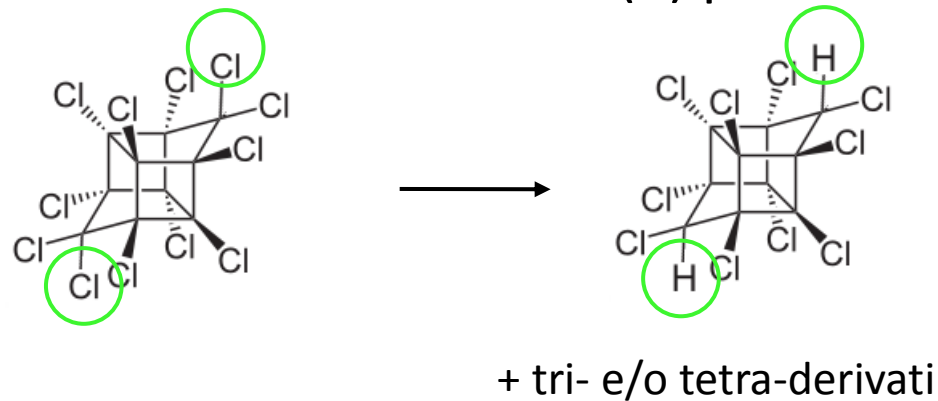


# Inquinanti che danno idrogenolisi

- Toxafene: miscela di composti tra i quali canfeni policlorurati



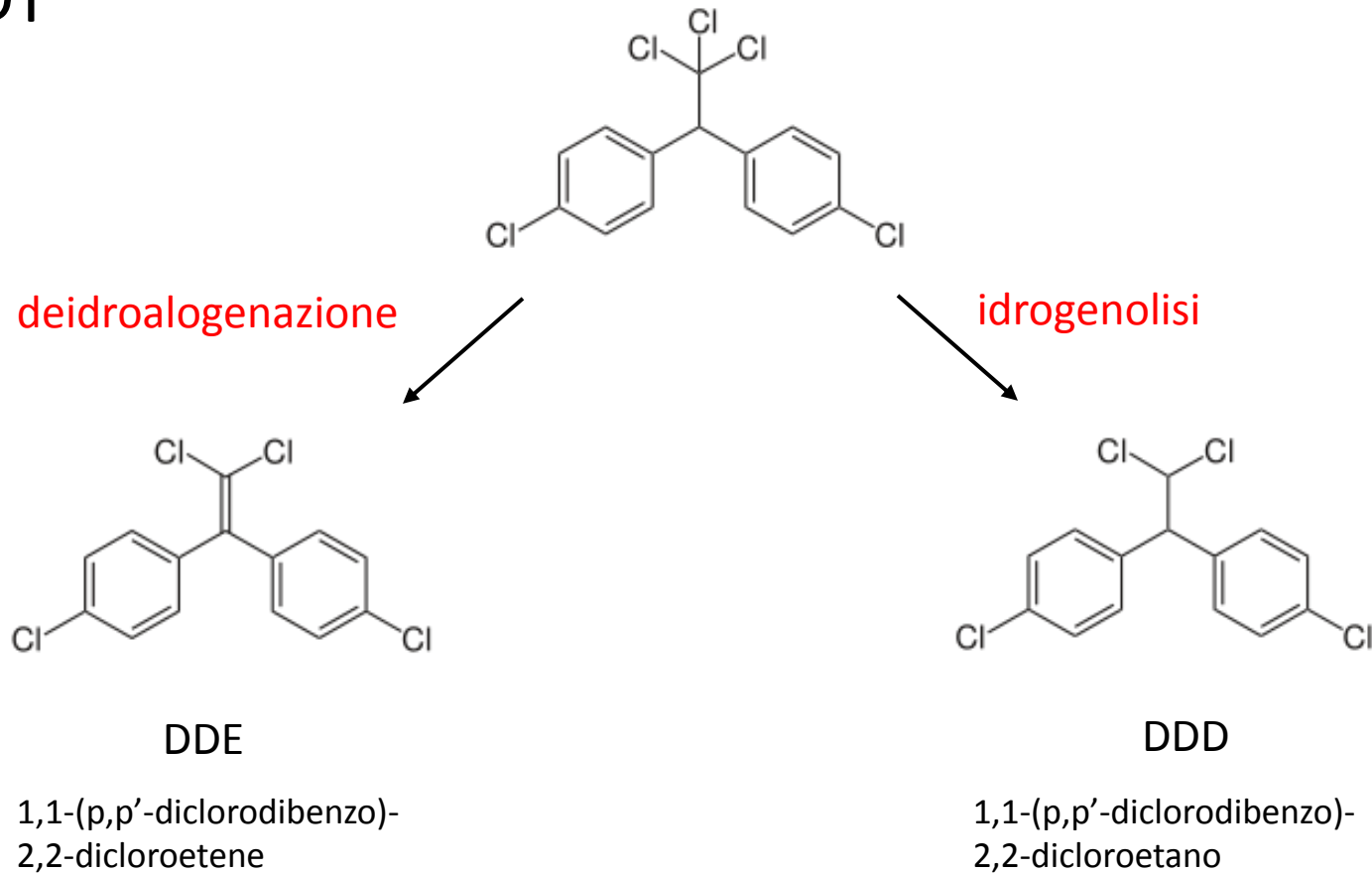
- Mirex (in un sistema contenente Fe(II) porfirinico)



- I composti sono molto persistenti in ambiente aerobico

# Declorurazione riduttiva [Fe(II)]

- DDT



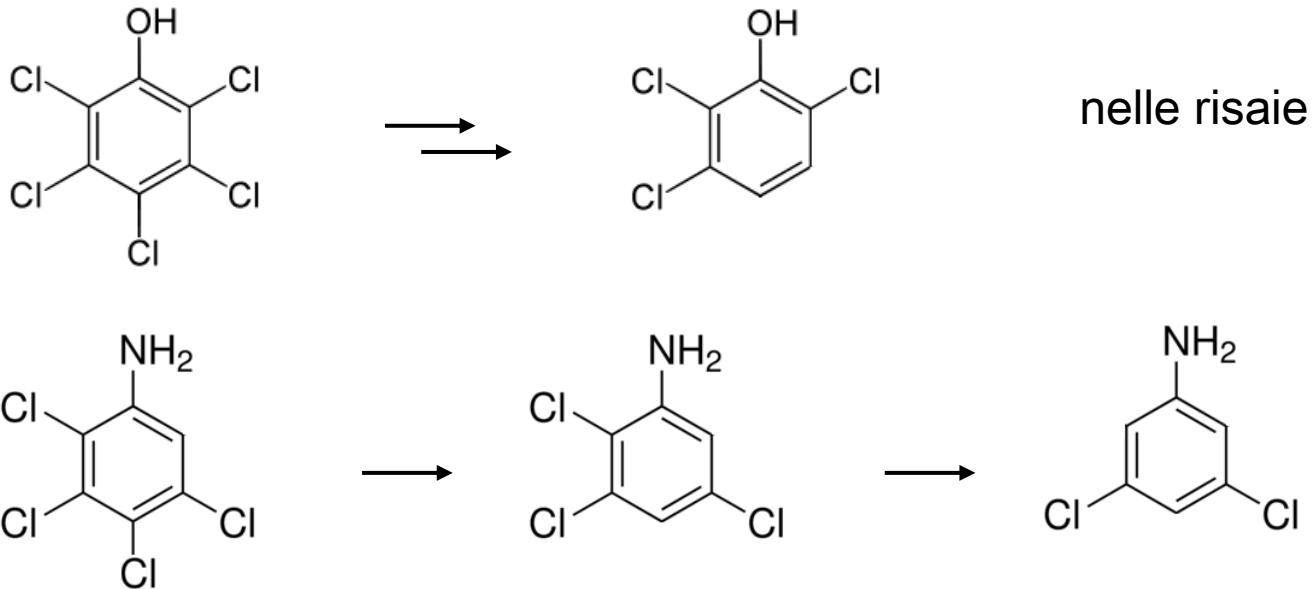


# Alogenuri aromatici

- La riduzione degli aromatici ha luogo
  1. via idrogenolisi (X sostituito da H)
  2. La dealogenazione riduttiva è lenta rispetto agli alifatici e sembra richiedere la presenza di microorganismi.
    - Sono noti tuttavia casi di dealogenazione riduttiva abiotica.

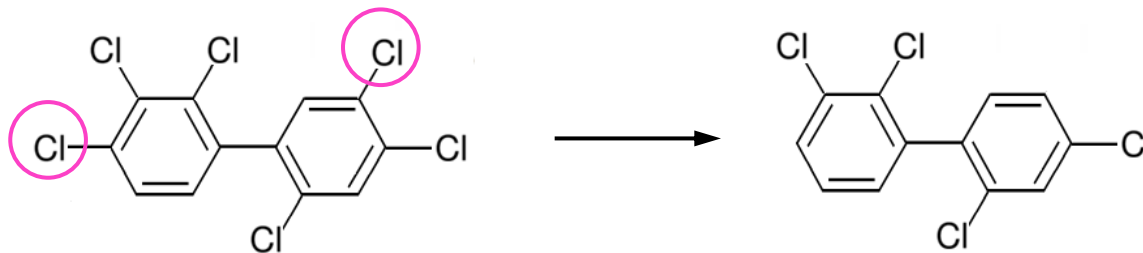
# Fenoli e aniline

- La dealogenazione riduttiva di fenoli e aniline in fanghi di sedimenti è *regioselettiva*.



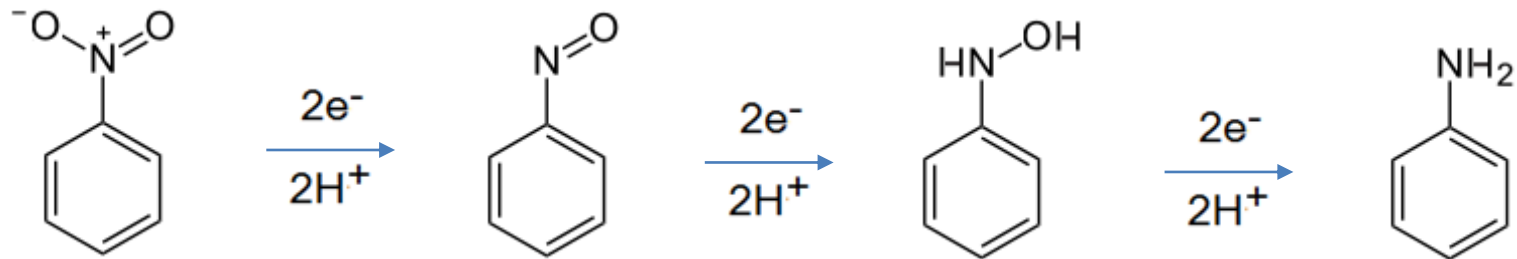
# Bifenili policlorurati

- La dechlorurazione riduttiva dei PCB avviene in sedimenti anaerobici di laghi e fiumi in presenza di microorganismi.
- La velocità aumenta all'aumentare del numero di atomi di cloro.
- Avviene preferibilmente alle posizioni *m*- e *p*-.



## 2) Riduzione di Nitroaromatici

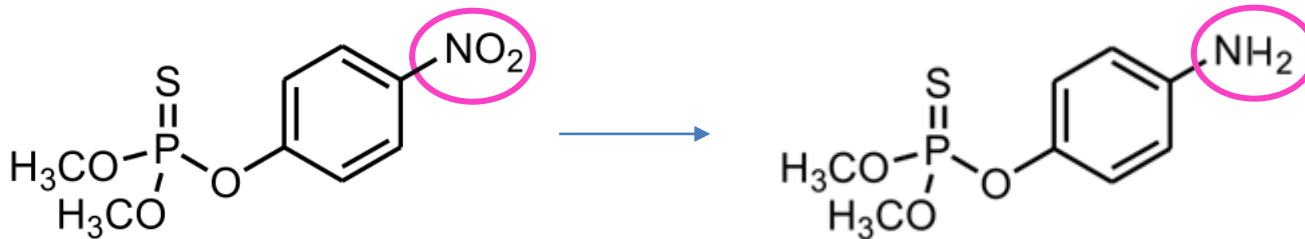
- Presenti in agrochemicals, coloranti tessili, munizioni, intermedi per coloranti, etc.
- In condizioni anaerobiche sono ridotti ad ammine aromatiche, attraverso intermedi reattivi, con  $t_{1/2}$  da minuti a ore.



- Le riduzioni sono mediate da solfuri, coppie redox chinone-idrochinone, C organico disciolto, etc.

# Nitroaromatici

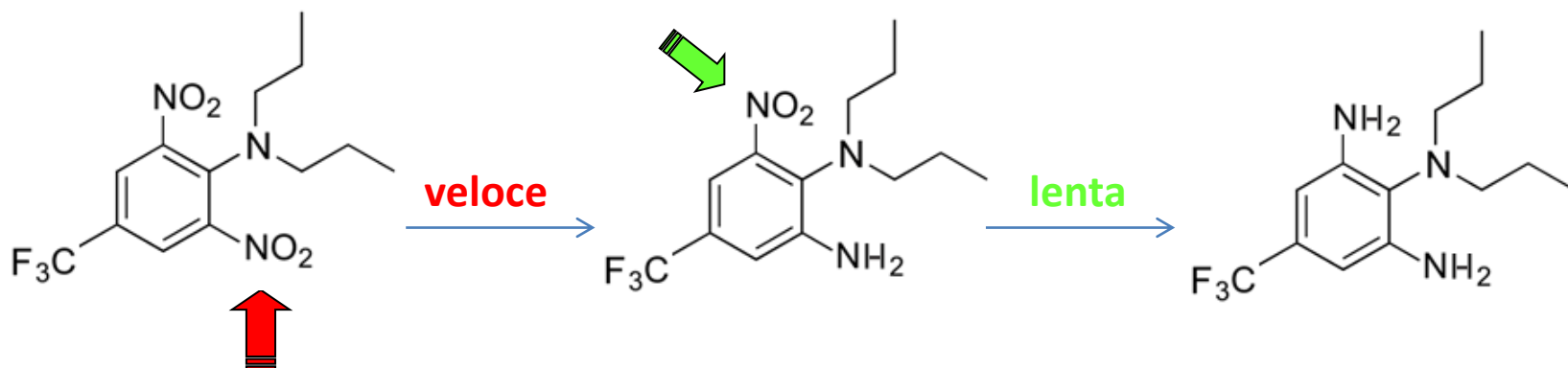
- Es. Metil parathion



- Notare che i tempi sono notevolmente minori delle idrolisi ( $t_{1/2}$  idrolisi 89 giorni a pH 7)

# Polinitroaromatici

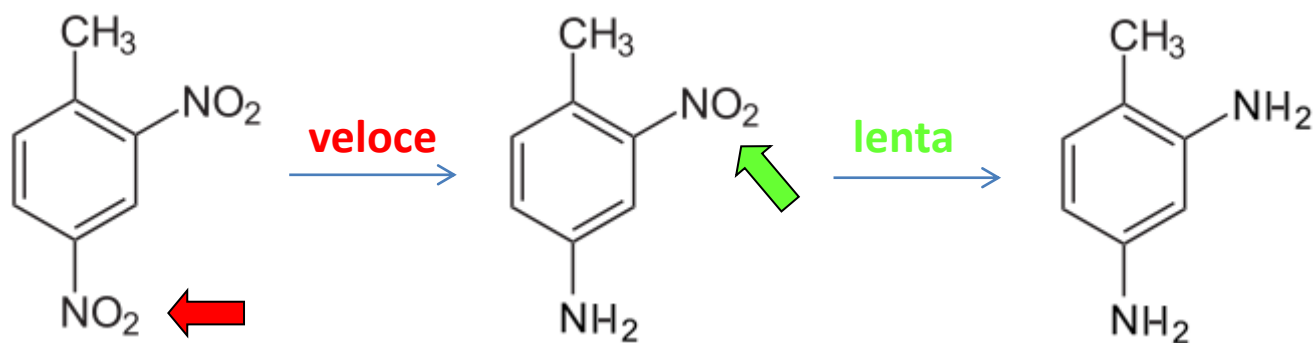
- Contengono gruppi  $\text{NO}_2$  uguali:
  - Es. trifuralina (erbicida)



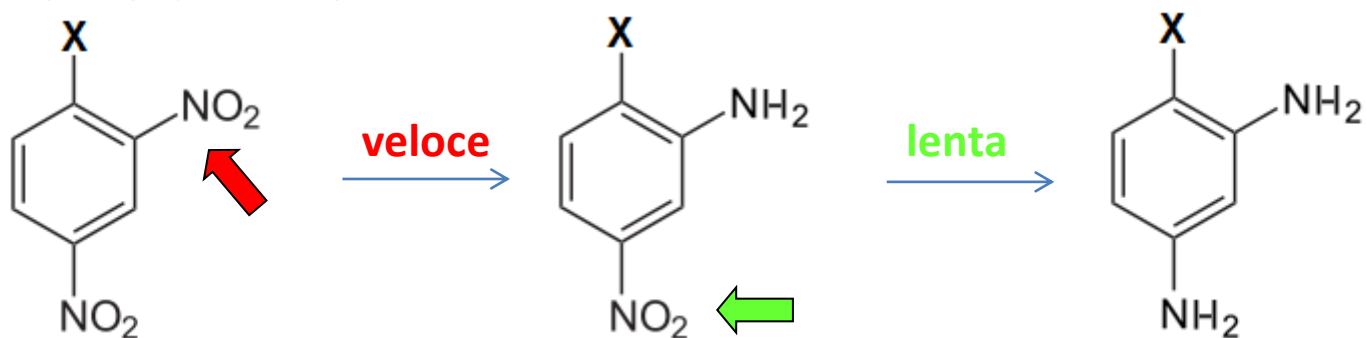
- La presenza di due  $\text{NO}_2$  elettron-attrattori facilita l'acquisizione di elettroni, ossia la riduzione.

# Polinitroaromatici

- Contengono gruppi  $\text{NO}_2$  diversi: *regioselettività*
  - 2,4-DNT e 2,4,6-TNT



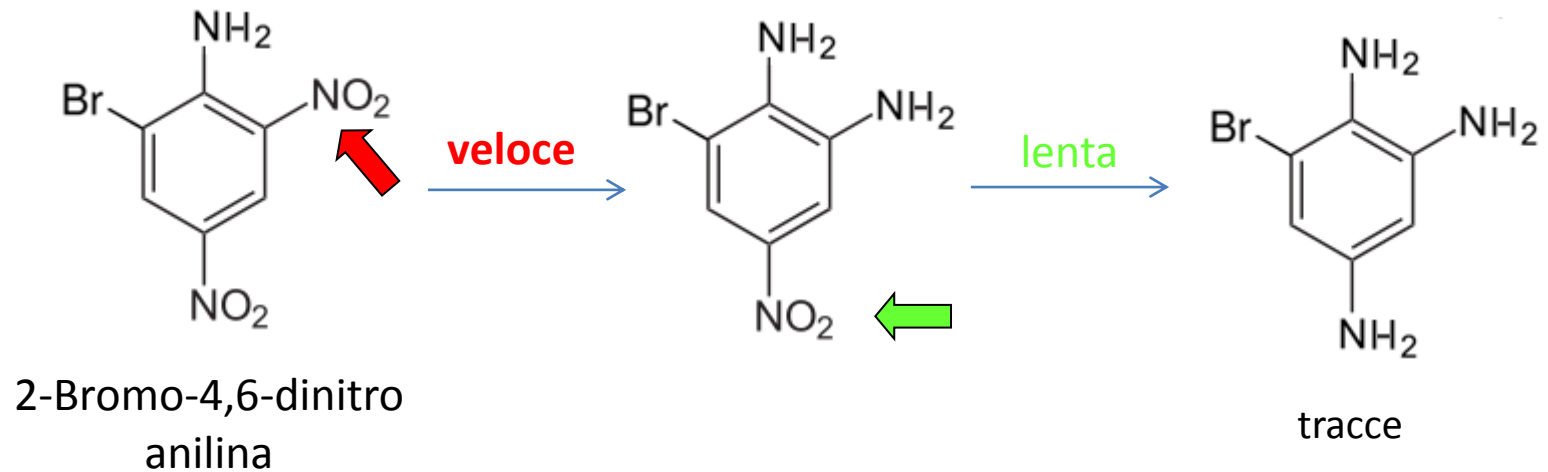
- Fenoli e aniline



X = OH, NH<sub>2</sub>

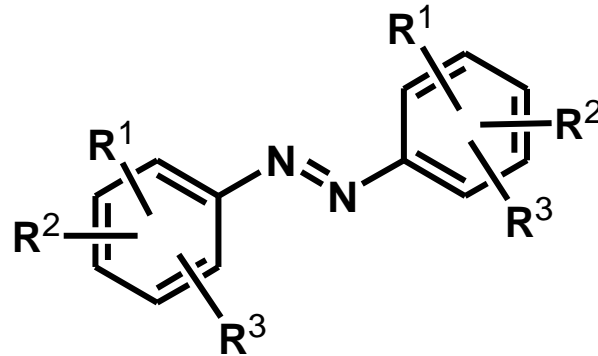
# Polinitroaromatici

- BDNA intermedio per la sintesi di coloranti per tessuti





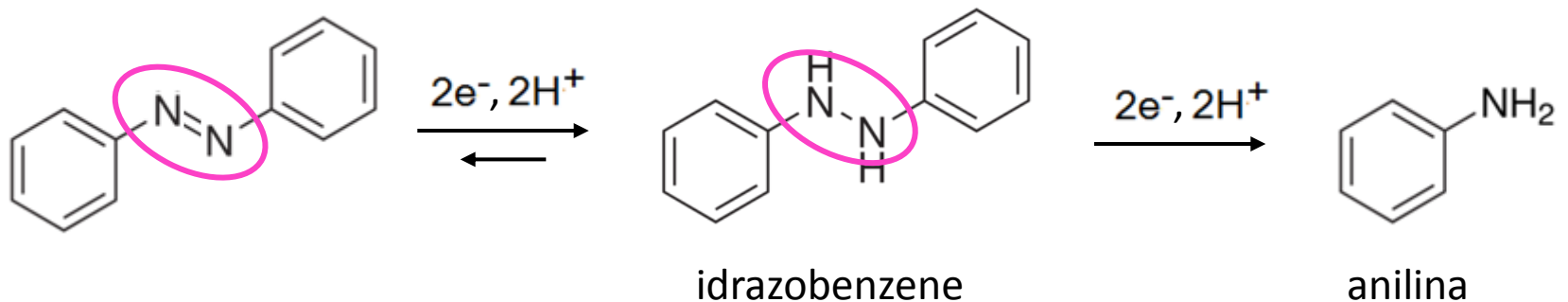
### 3) Riduzione di azocomposti aromatici



- Costituiscono circa il 50% del mercato dei coloranti tessili.
- La rottura riduttiva del legame N=N genera ammine aromatiche.
- $t_{1/2}$  va da minuti a giorni.

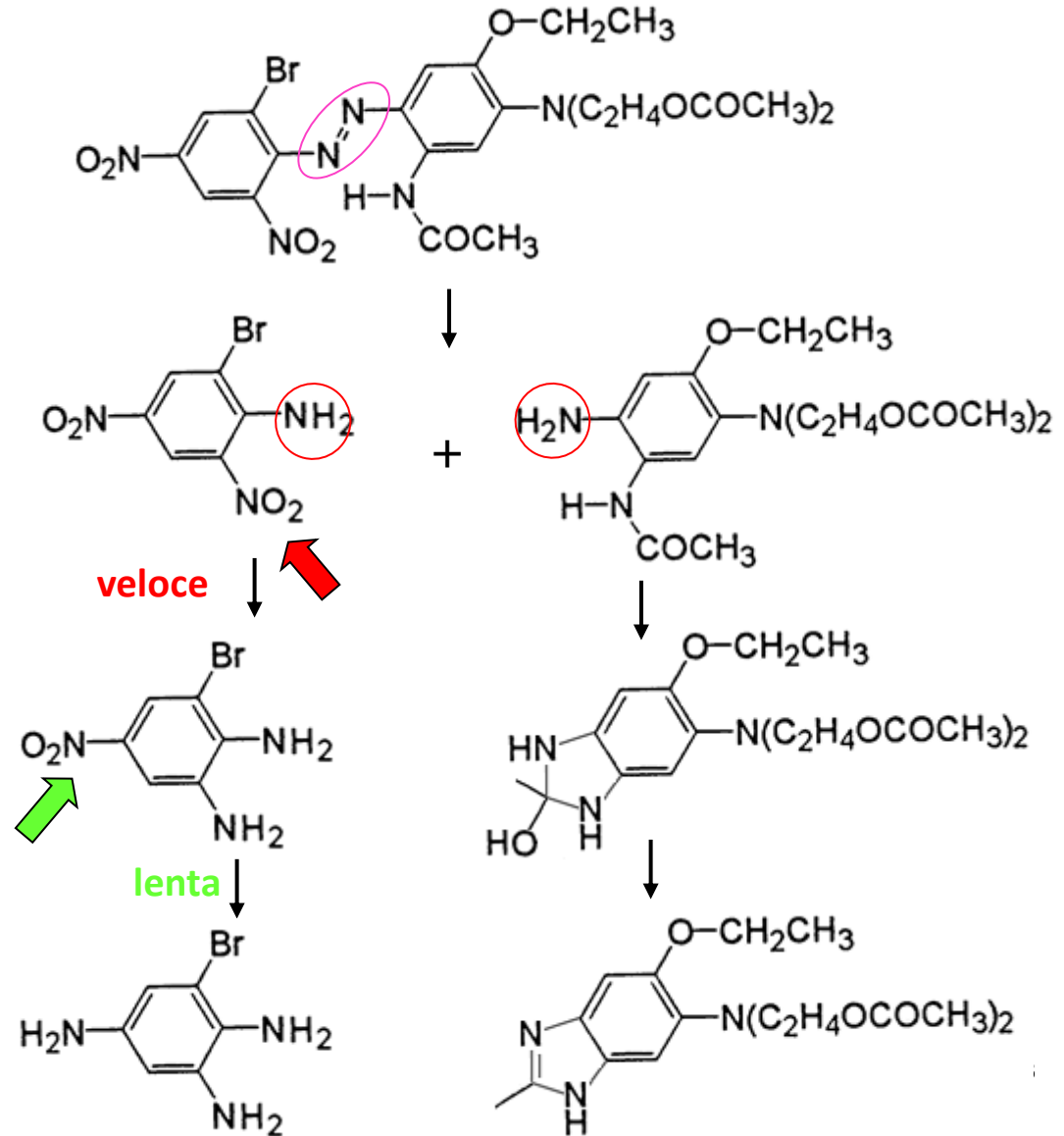
# Azocomposti aromatici

- La riduzione dell'azobenzene avviene *solo* nei sedimenti, dove vi sono riducenti.
  - anche nei sedimenti acquosi sterili: concorrenza di riducenti abiotici?



# Riduzione di azocomposti *insolubili* in acqua

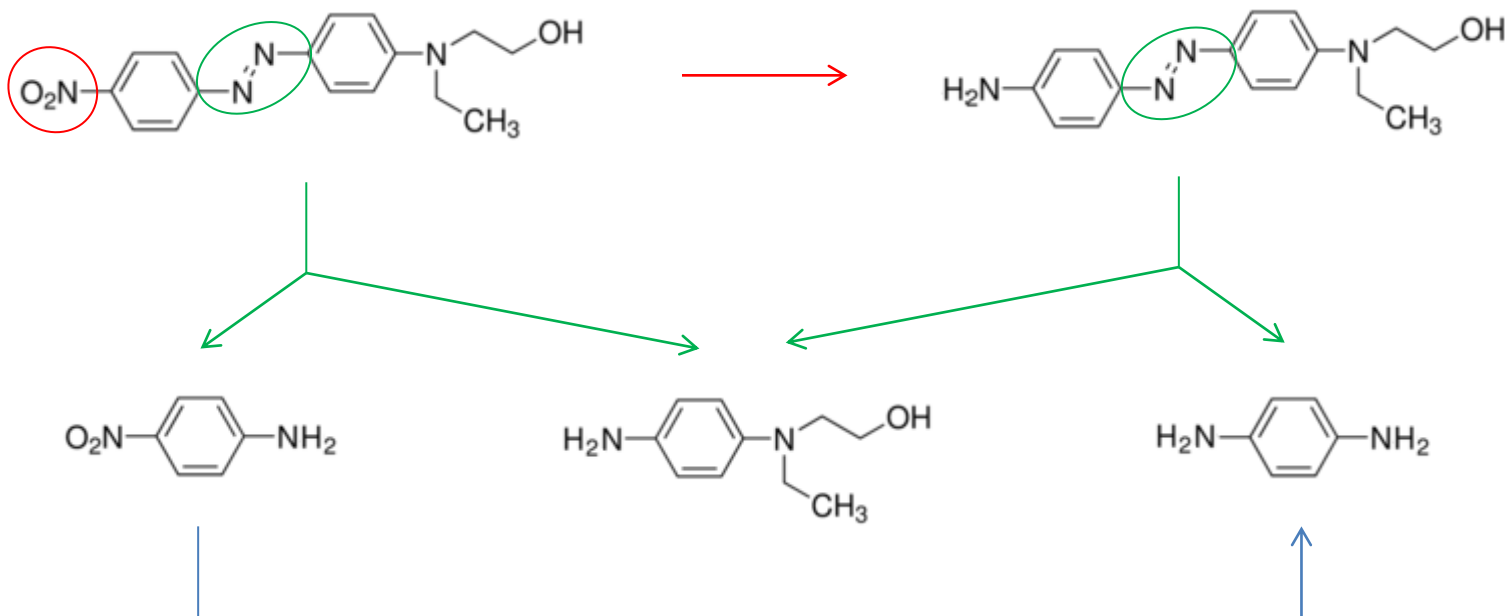
- Disperse Blu 79 si riduce in fanghi anossici con  $t_{1/2}$  da 1 h a 5 h.



Tutti i prodotti sono solubili in acqua

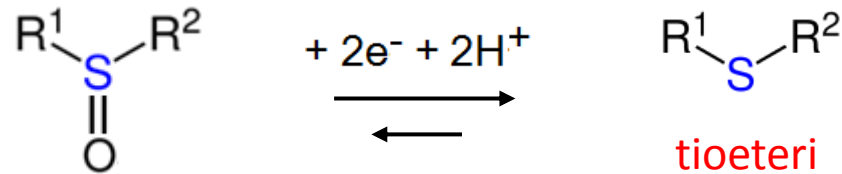
# Riduzione di azocomposti aromatici

- La riduzione del nitro gruppo può avvenire prima di quella dell'aza gruppo
  - Es. Colorante Disperse Red 1



## 4) Riduzione di Solfossidi

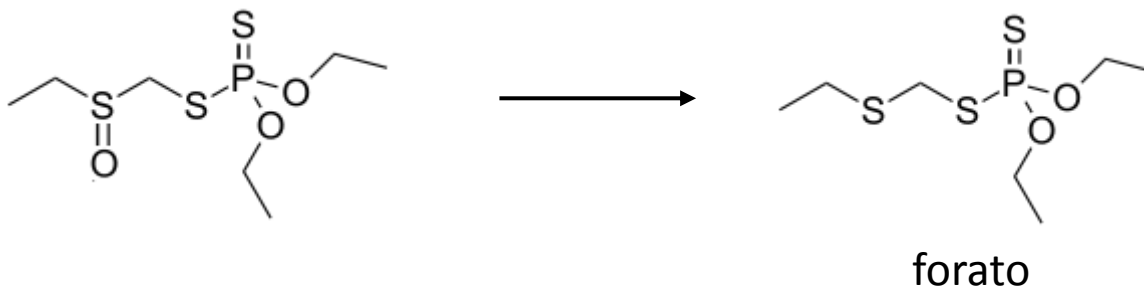
- In terreni anaerobici, acquitrinosi, acque profonde si ha riduzione sia abiotica che biotica:



- In ambiente aerobico la reazione può essere reversibile.

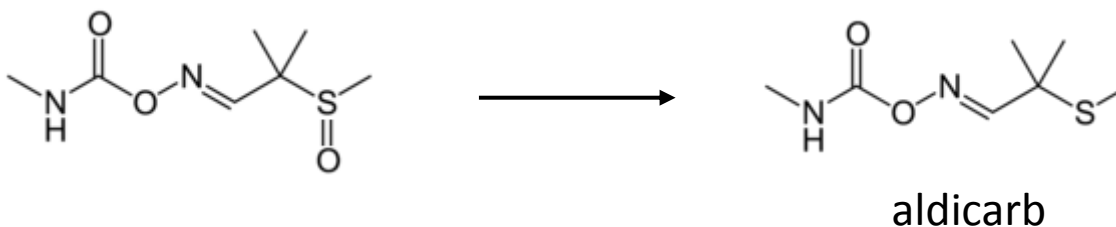
# Riduzione di Solfossidi

- Es. Insetticida forato solfossido



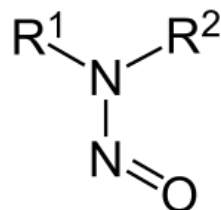
$t_{1/2}$  2 - 41 gg

- Es. Aldicarb solfossido, metabolita di aldicarb nelle acque profonde.



- La riduzione è più veloce dell'idrolisi.

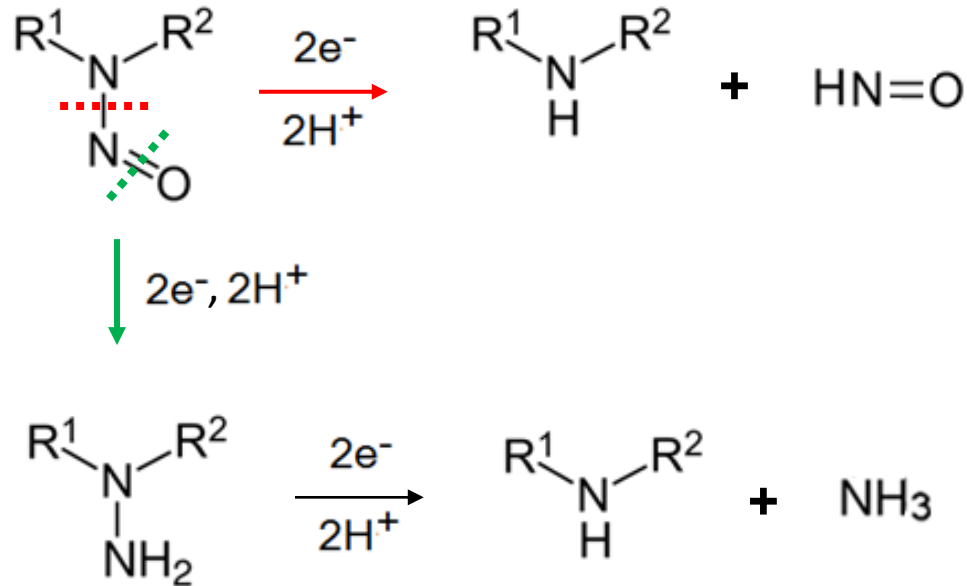
## 5) Riduzione di N-nitrosammine



- Mutagene e cancerogene.
- Si formano nei cibi trattati con nitriti e nitrati e nei suoli trattati con agrochemicals e fertilizzanti azotati.
- Alcune sono utili industrialmente.
  - Es. N-nitrosodifenilammina è un ritardante la vulcanizzazione della gomma.

# Riduzione di N-nitrosammine

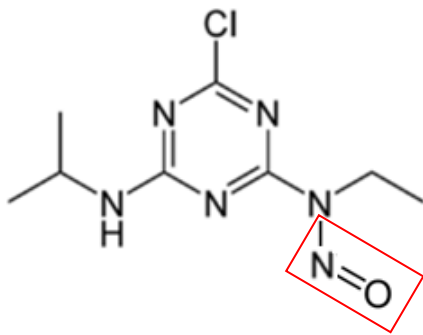
- La riduzione può avvenire per rottura del legame N–N o del legame N–O.



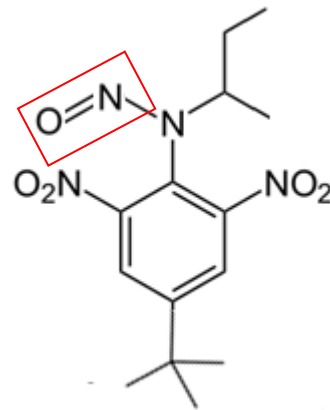
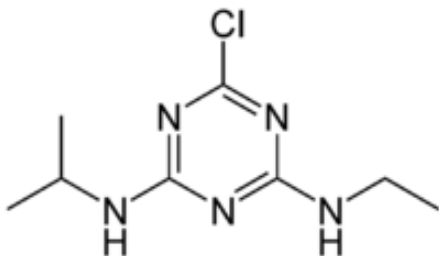


# Riduzione di N-nitrosammine

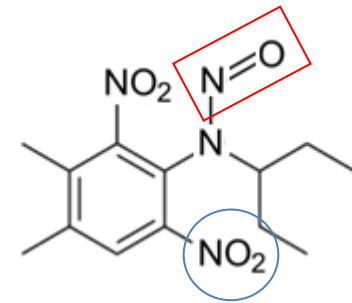
- Esempi di erbicidi nitrosati studiati in sistemi ambientali:



N-nitrosoatrazina

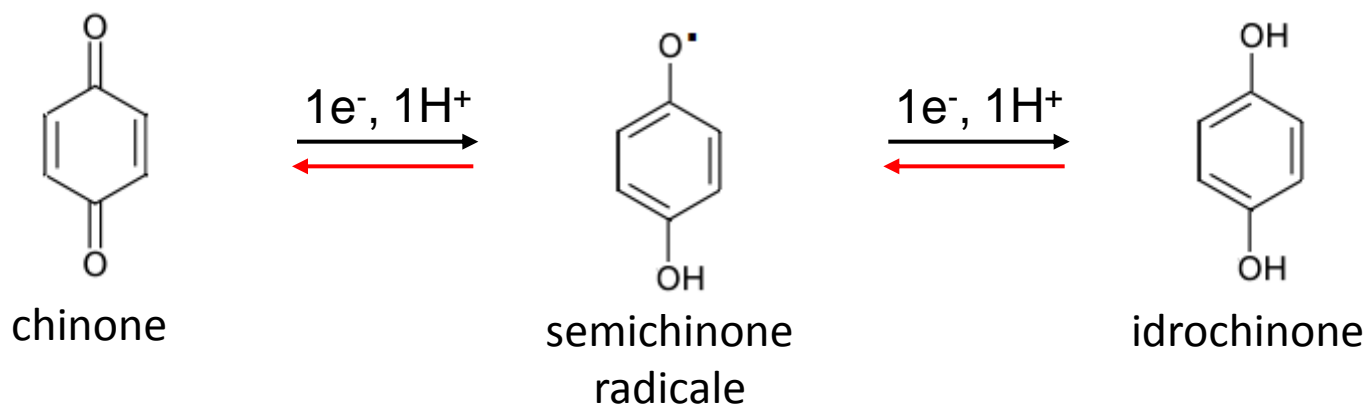


N-nitrosobutralina  
persistente nei suoli



N-nitrosopendimetalina

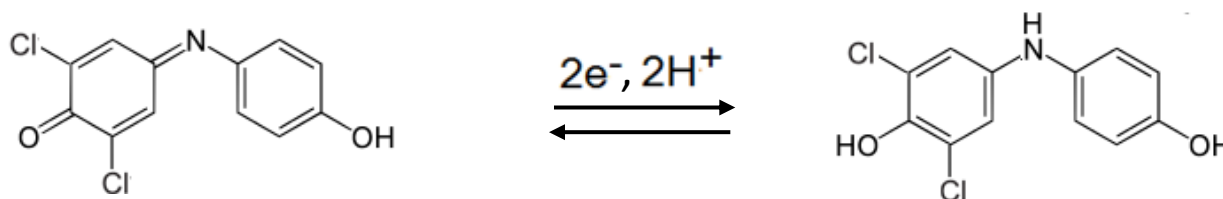
## 6) Riduzione di Chinoni



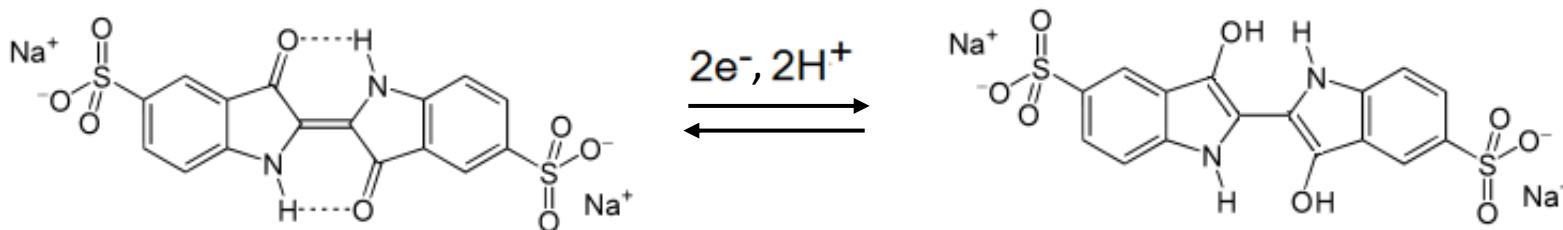
- Sono mediatori di elettroni nella riduzione di altri inquinanti.
  - Vi sono strutture chinoniche nella materia organica naturale.

# Riduzione di Chinoni

- Gli indofenoli subiscono rapida riduzione ( $t_{1/2}$  min) in sedimenti anossici.



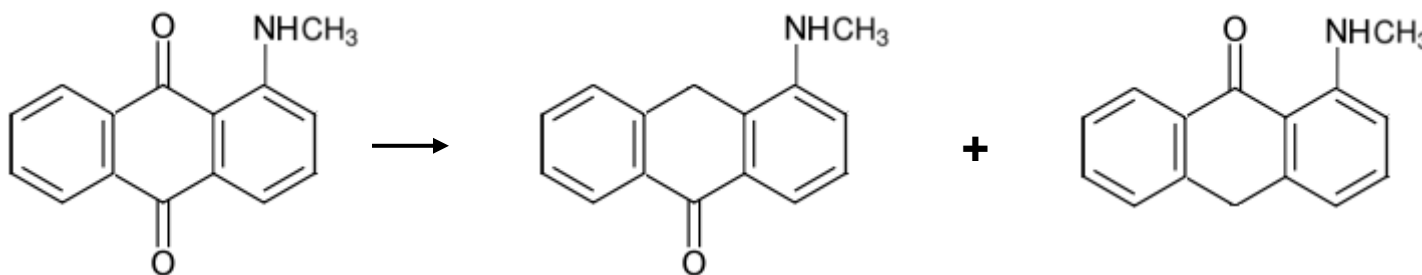
- Invece gli indaco solfonati sono molto più stabili ( $t_{1/2}$  1 o più gg).



# Riduzione di Chinoni

- Es. Coloranti antrachinonici

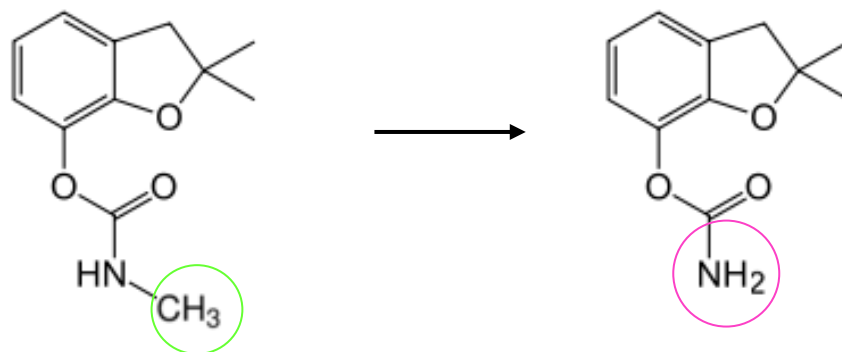
- Disperse Red 9



$t_{1/2}$  1 – 10 giorni

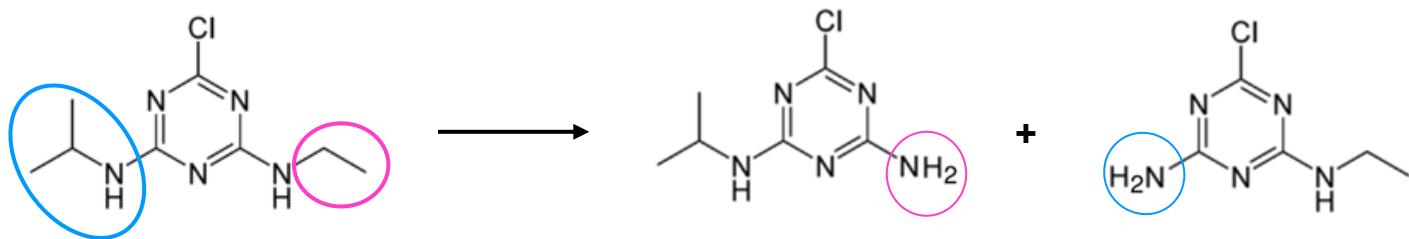
## 7) Dealchilazione riduttiva

- È la sostituzione di R con H su un eteroatomo (N o O).
- È una reazione comune che sembra avvenire ad opera di microorganismi (non si verifica in ambienti sterili).
  - Es. dealchilazione carbofurano

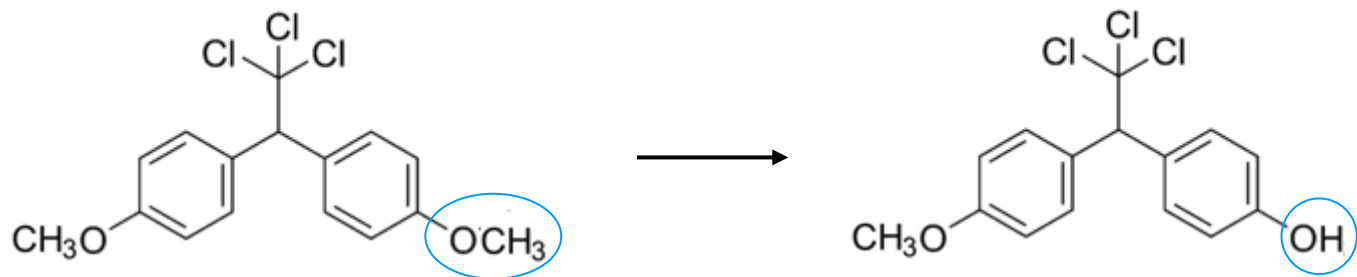


# Dealchilazione riduttiva

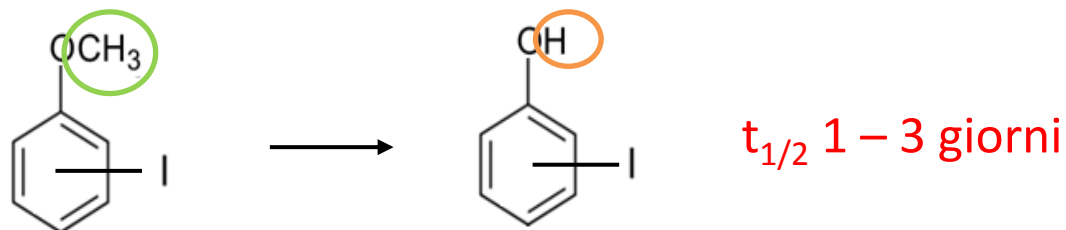
- Dealchilazione dell'atrazina



- Dealchilazione del methoxychlor



- Dealchilazione di iodoanisoli



$t_{1/2}$  1 – 3 giorni

# Reazioni fotochimiche

Reazioni causate da radiazione solare

# Luce del sole

- Flusso solare: 1.3 kW/m<sup>2</sup> (19 kcal/min).
- Il massimo dell'intensità è intorno a 500 nm
  - **UV-A** (400-315 nm), **UV-B** (315-280 nm) e **UV-C** (280-100 nm)
  - **Visibile**: 400 – 780 nm
  - **IR**: 780 – 2000 nm

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

$h$  = costante di Planck =  $6.63 \times 10^{-34}$  Js

$\lambda$  = lunghezza d'onda in nm =  $10^{-9}$  m

$c$  = velocità della luce =  $3 \times 10^8$  ms<sup>-1</sup>

- Una mole (n° Avogadro) di fotoni ha l'energia di

$$E(kJ / mol) = \frac{120000}{\lambda(nm)}$$



# Reazioni fotochimiche

- Molti composti possiedono gruppi in grado di assorbire energia solare.

Table 6.1. Typical Chromophoric Values for Selected Organic Groupings

Chromophore	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon$ (approx)	Transition
C-H or C-C	< 180	1000	$\sigma \rightarrow \sigma^*$
C = C	180	10,000	$\pi \rightarrow \pi^*$
C = C-C = C	220	20,000	$\pi \rightarrow \pi^*$
Benzene	260	200	$\pi \rightarrow \pi^*$
Naphthalene	310	200	$\pi \rightarrow \pi^*$
Anthracene	350	10,000	$\pi \rightarrow \pi^*$
Phenol	275	1500	$\pi \rightarrow \pi^*$
Aniline	290	1500	$\pi \rightarrow \pi^*$
RS-SR	300	300	$n \rightarrow \sigma^*$
C = O	280	20	$n \rightarrow \pi^*$
Benzoquinone	370	500	$n \rightarrow \pi^*$
C = C-C = O	320	50	$n \rightarrow \pi^*$
C = N	< 220	20	$n \rightarrow \pi^*$
N = N	350	50	$n \rightarrow \pi^*$
N = O	300	100	$n \rightarrow \pi^*$
Ar-NO <sub>2</sub>	280	7000	$\pi \rightarrow \pi^*$
Indole	290	5000	$\pi \rightarrow \pi^*$

Source: Scott (1964) and Turro (1978).

# Destino della specie eccitata

“C” omposto



“C\*”



## Processi fisici:

- perdita di energia vibrazionale (trasferimento di calore)
- perdita di energia per emissione di luce (luminescenza)
- *trasferimento di energia con promozione di un elettrone a un'altra specie (fotosensibilizzazione)*

↓  
“C”

## Reazioni chimiche:

- frammentazione
- riarrangiamento intramolecolare
- isomerizzazione
- estrazione di H atomico
- dimerizzazione
- trasferimento elettronico *dal o al* composto chimico

↓  
Prodotti diversi da  
“C”

Resa quantica:  $\Phi_{r(\lambda)}$

*frazione della specie passata allo stato eccitato che subisce una trasformazione*

dipende dalla struttura chimica, dal solvente, dal pH, dalla forza ionica, ecc.

# Processi fotochimici

- Il processo fotochimico può essere composto da più reazioni fotochimiche ciascuna con la propria resa fotolitica.
  - Per la  $i$ -esima reazione si definisce una resa quantica  $\Phi_{r(\lambda)}$  che rappresenta la frazione delle molecole eccitate del composto che reagiscono attraverso quella specifica reazione

$$\Phi_{r(\lambda)} = \frac{n^{\circ} \text{ di molecole che reagiscono via } i}{n^{\circ} \text{ totale di molecole attivate da } \lambda}$$

- $\Phi_{r(\lambda)}$  deve essere determinata sperimentalmente

# Rese quantiche per alcuni composti chimici di interesse ambientale

Composto	Lunghezza d'onda <sup>a</sup>	solvente	Resa quantica <sup>c</sup>
Naphthalene	313		$1.5 \times 10^{-2}$
Phenanthrene	313		$1.0 \times 10^{-2}$
Anthracene	313		$3.0 \times 10^{-3}$
1,2-Benzanthracene	313, 366, sun	1% AN <sup>b</sup>	$3.2 \times 10^{-3}$
Benzo(a)pyrene	313, 366, sun	1–20% AN	$8.9 \times 10^{-4}$
3,4-Dichloroanilina	313, polychr.	pH 7–10	$4.4 \times 10^{-2}$
3,5-Dichloroanilina	313, sun	pH 4–10	$5.2 \times 10^{-2}$
Pentachlorophenolate	314, polychr.	pH 8–10	$1.3 \times 10^{-2}$
4-Nitrophenolo	313, polychr.	pH 2–4	$1.1 \times 10^{-4}$
4-Nitrophenolato	365, polychr.	pH 9–10	$8.1 \times 10^{-6}$
Nitrobenzene	313		$2.9 \times 10^{-5}$
4-Nitrotoluene	366		$5.2 \times 10^{-3}$
2,4-Dinitrotoluene	313		$2.0 \times 10^{-3}$
2,4,6-Trinitrotoluene	313, 366, sun		$2.1 \times 10^{-3}$

<sup>a</sup>Wavelength or wavelength range at which  $\Phi_f$  has been determined, sun = sunlight, polychr = polychromatic artificial light (> 290 nm).

<sup>b</sup>AN = acetonitrile.

<sup>c</sup>Moles of compound converted per moles of photons absorbed.

<sup>d</sup>(1) Zepp and Schlotzhauer (1979); (2) Mill et al. (1981); (3) Lemaire et al. (1985); (4) Simmons and Zepp (pers. comm.). (5) Mabey et al. (1983)

# Processi fotochimici

- Le reazioni fotochimiche ambientali sono di due tipi: **dirette ed indirette**.
  - *Diretta*: l'energia luminosa è assorbita direttamente dal composto chimico: aldeidi, chetoni, nitroaromatici, azoaromatici, PAH, ammine aromatiche.
  - *Indiretta*: l'assorbimento fotonico avviene per opera di un altro componente il sistema (es. acidi umici (HA) o sostanza organica disciolta (DOM)) che è capace di trasferire energia al composto interessato.
    - Queste sostanze sono dette *sensitizers*.

# Fotochimica nell'atmosfera

- Dipende solo dalla luce solare.
- Le reazioni che avvengono sono *ossidazioni*.
- Cromofori importanti
  - Troposfera: NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, HC aromatici, composti carbonilici, complessi ioni Me.
  - Stratosfera: O<sub>3</sub>, O<sub>2</sub>, organoalogeni.
- Agenti ossidanti principali: •OH, •OOH, O<sub>3</sub>.

# Fotochimica indiretta nell'atmosfera

Ossidanti atmosferici	Concentrazioni medie
HO·	0.01 – 0.4 ppt
O <sub>3</sub>	0.02 – 0.5 ppm
NO <sub>3</sub>	1 – 400 ppt
NO <sub>2</sub>	20 – 500 ppb

---

Composti	t <sub>1/2</sub>	
	HO·	O <sub>3</sub>
Alcani	200 h	>10 <sup>6</sup> anni
Alcoli	60 h	>10 <sup>6</sup> anni
Aromatici	60 h	ca 10 <sup>3</sup> anni
Olefine	20-60 h	<20 anni

# Fotochimica nell'acqua

- I processi fotochimici nei corpi d'acqua sono legati alla quantità di energia che raggiunge le sostanze disperse nel mezzo acquoso.
- La trasmissione della luce nell'acqua è maggiore per  $\lambda$  400-500 nm (blu) e può arrivare fino a 140 m nelle acque oceaniche pure.
- Processi di scattering e di riflessione e materiali disciolti riducono percentualmente la disponibilità dell'energia.



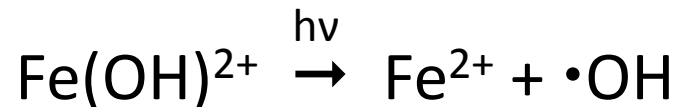
# Fotochimica indiretta in acqua

Ossidanti in acqua di superficie	Conc., M
$^1\text{O}_2$	$1 \times 10^{-13}$
$\text{RO}_2\cdot$	$1 \times 10^{-10}$
$\text{HO}\cdot$	$1 \times 10^{-16}$

Composti	$t_{1/2}$		
	$\text{HO}\cdot$	$\text{RO}_2\cdot$	$^1\text{O}_2$
Fenoli	<10 h	20 h	5 h
Ammine aromatiche	<100 h	20 h	10 h
Furani	250 h	100 h	10 h
Idroperossidi	250 h	20 h	10 h

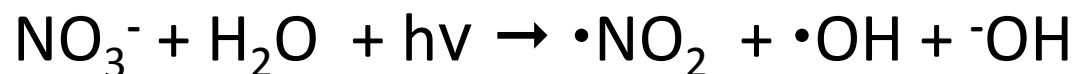
# Cromofori inorganici

- Acque marine: anioni e cationi sono trasparenti alla luce solare, ad eccezione di alcuni cationi metallici, i nitriti, i nitrati.
- Alcuni complessi del Fe(III) assorbono significativamente e quelli contenenti Cl possono rilasciare  $\cdot\text{Cl}$ .
  - Ad esempio  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  presente in acque leggermente acide rilascia  $\cdot\text{OH}$  con alta resa quantica.



# Cromofori inorganici

- La fotolisi di nitrati ( $\lambda_{\text{max}}$  303 nm) e nitriti ( $\lambda_{\text{max}}$  355 nm) è il processo dominante per la formazione di  $\cdot\text{OH}$  nelle acque profonde.



- I radicali nitrito e nitrato danno reazioni radicaliche, nitrando o nitrosando anelli aromatici.

# Cromofori organici

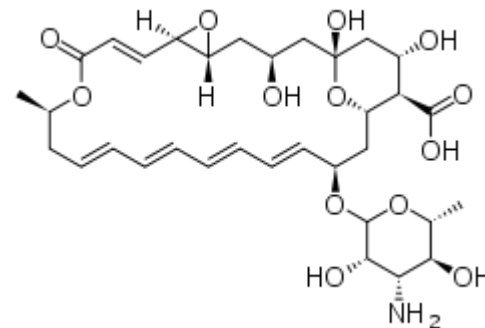
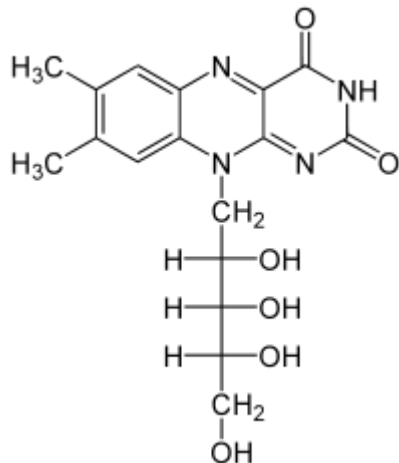
- La materia organica disciolta (principalmente acido umico e acido fulvico, ma anche pigmenti colorati) ha due funzioni:
  1. Assorbe luce UV (in modo crescente da 600 a 300 nm) e filtra i raggi UV vicino alla superficie, rallentando possibili reazioni dirette.
  2. Funge da sensitizer promuovendo reazioni di composti disciolti.

# Cromofori organici

- Le flavine, pigmenti colorati, sono importanti per la fotochimica acquatica delle acque sorgive.
  - Assorbono a 440 nm con alta resa quantica.
  - Gli stati eccitati partecipano a molti processi redox, come la rigenerazione di  $\text{H}_2\text{O}_2$ , la fotoossidazione di amino acidi e la formazione di radicali organici liberi, ulteriormente ossidabili da  $\text{O}_2$ .

# Riboflavina

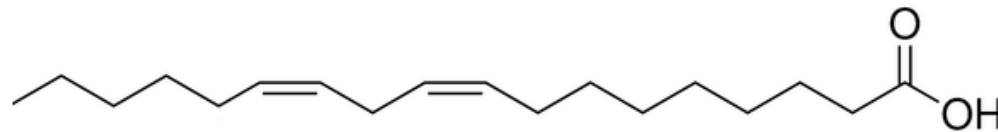
- La riboflavina subisce fotolisi diretta con perdita parziale o totale della catena ribitilica.
  - Le riboflavine allo stato eccitato attivano composti ricchi di  $e^-$  (fenoli, aniline).
    - La riboflavina degrada il fungicida polienico primaricina in soluzione acquosa



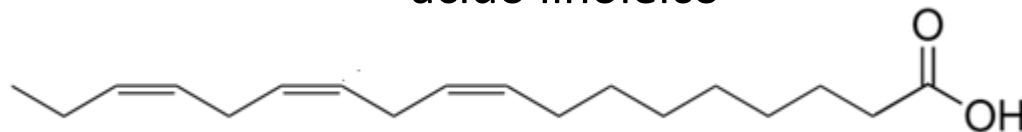
Primaricina  
o Natamycin

# Interfaccia aria-acqua

- Vi è sempre uno strato superficiale organico esposto alla radiazione solare.
- Gli acidi grassi insaturi, comuni costituenti degli organismi acquatici vengono ossidati.
  - direttamente dall'ozono
  - indirettamente via idroperossidi, con catalisi di  $\text{Fe}^{2+}$ .



acido linoleico



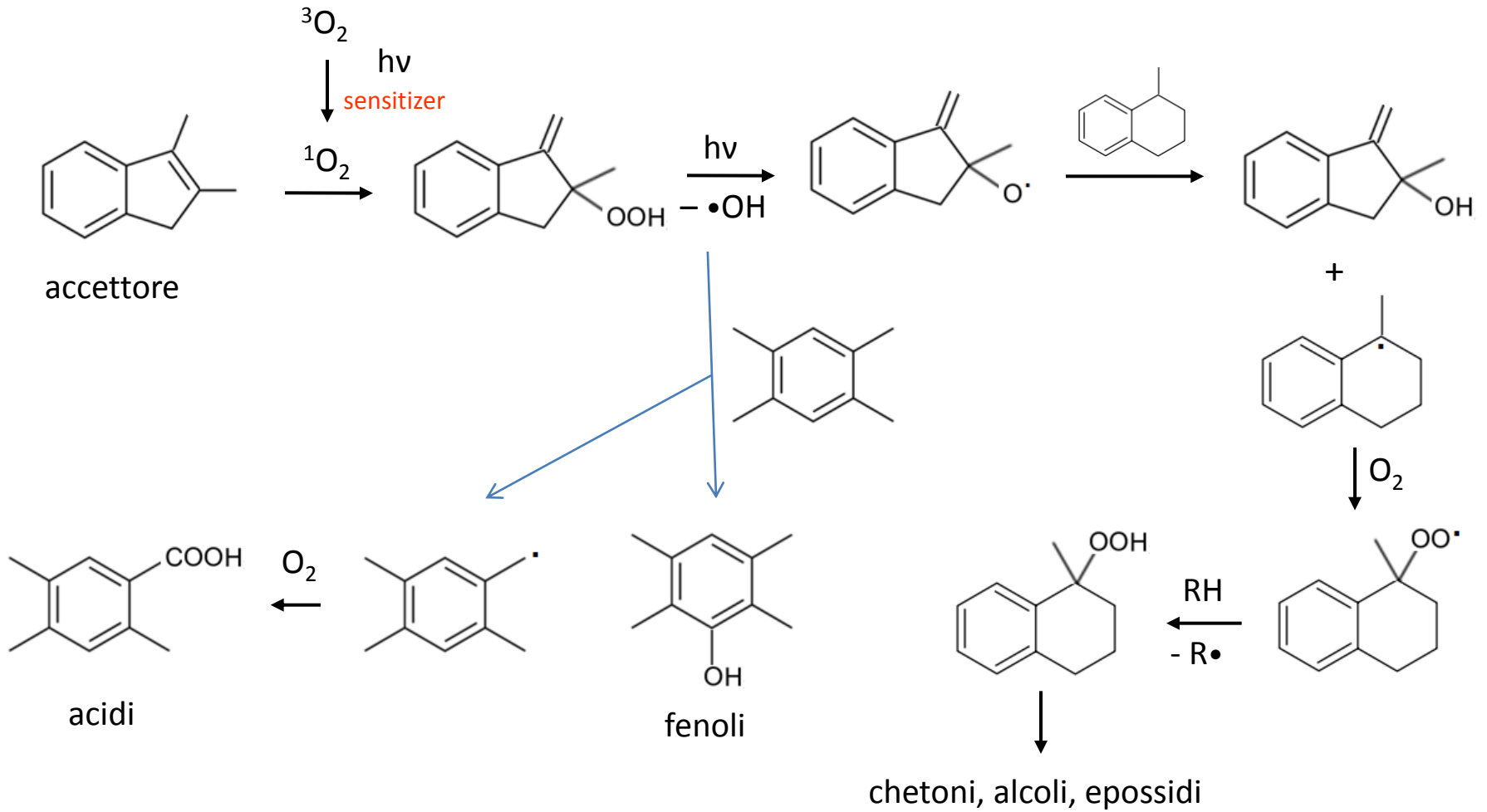
acido linolenico

# Fotoossidazione del Petrolio

- Sulla superficie acquosa il petrolio subisce trasformazioni dei suoi componenti ossigenati (fenoli, perossidi e acidi).
- Il petrolio contiene HC aromatici come alchilbenzeni, indeni, tetraidronaftaleni che hanno attività sensibilizzante.



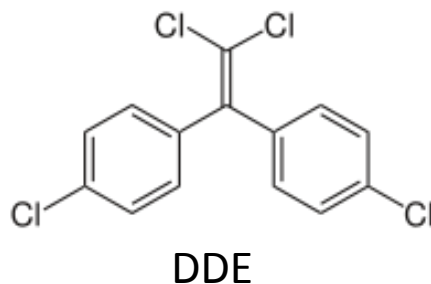
# Esempio



# Interfaccia solido-acqua, solido-aria

## *Suoli*

- Nel suolo e nei sedimenti la penetrazione della luce arriva fino a 0.2 mm circa, sufficiente a dare in superficie reazioni veloci.
  - Es. DDE adsorbito reagisce più velocemente che in acqua dando prodotti diversi che in acqua.



# Adsorbimento

- L'adsorbimento di un composto organico su una superficie ne cambia
  - le proprietà chimiche
  - le proprietà fisiche
    - tempi di vita degli stati eccitati
    - spettri (HC aromatici, composti carbonilici, composti azotati, etc.)

# Particelle sospese

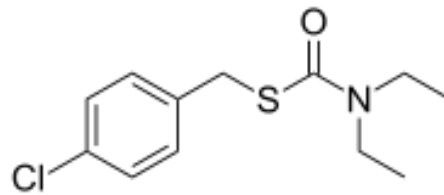
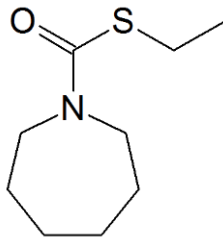
- Possono ridurre la possibilità di reazioni fotochimiche attenuando per scattering la luce incidente.
- Possono favorire reazioni fotochimiche che avvengono sulla loro superficie, soprattutto se vi sono ossidi metallici.

# Ossidi metallici

- ZnO, MnO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sono semiconduttori.
  - Assorbendo la luce del sole a  $\lambda >$  della loro energia di banda, emettono un e<sup>-</sup> dalla banda di conduzione creando una *vacanza* (sito con carica positiva).
    - L'e<sup>-</sup> può trasferirsi all'ossigeno riducendolo:
$$\text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{O}_2^-$$
    - Il sito positivo può ossidare substrati ricchi di e<sup>-</sup> accettando un e<sup>-</sup> oppure prendendo un H dall'H<sub>2</sub>O e producendo •OH.

# Ossidi metallici

- ZnO ossida alcani ad alcanoni.
  - È in grado di degradare gli erbicidi Molinate e Thiobencarb nelle acque reflue agricole.



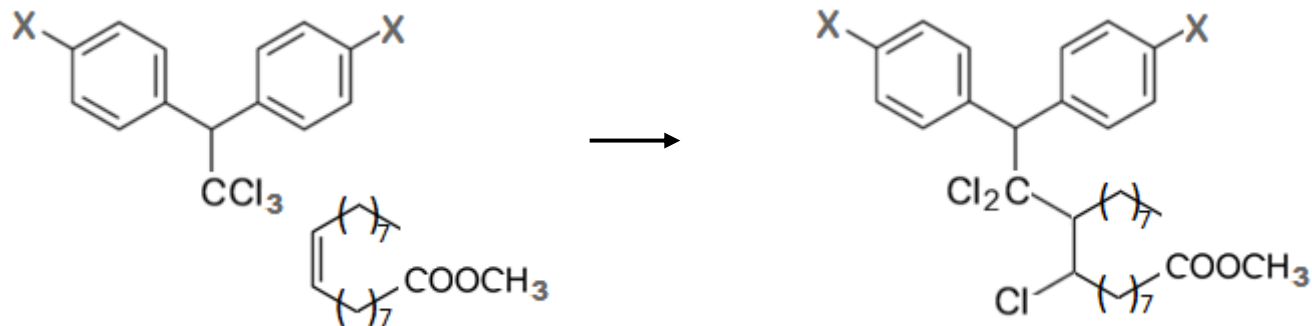
- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ossida  $\text{I}^-$  a  $\text{I}_2$ ,  $-\text{S}-$  a  $\text{SO}$  e  $\text{SO}_2$
- $\text{FeO}(\text{OH})$  (goethite) può decarbossilare acidi carbossilici lasciando radicali  $\text{R}\cdot$  che possono reagire ulteriormente.

# Ossidi metallici

- $\text{TiO}_2$  è un potente semiconduttore e electron transfer.
  - Stabile all'irradiazione.
  - Declorura ossidativamente i PCB a 365 nm in 30 min.
  - Trasferisce un  $e^-$  a  $\text{O}_2$ :
$$\text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{O}_2^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{OH}$$
  - È in grado di mineralizzare molti composti organici.

# Superfici di organismi

- La superficie delle piante è idrofoba.
  - Contiene alcani a catena lunga, alcoli e acidi grassi, steroli, cere, polimeri come le cutine, pigmenti e alcaloidi capaci di catalizzare reazioni fotochimiche.
  - Il DDT e il methoxychlor, sotto l'azione della luce, si addizionano ai doppi legami dei residui di acidi grassi, legandosi ai tessuti delle piante.



metil estere  
dell'acido oleico



# Alghe

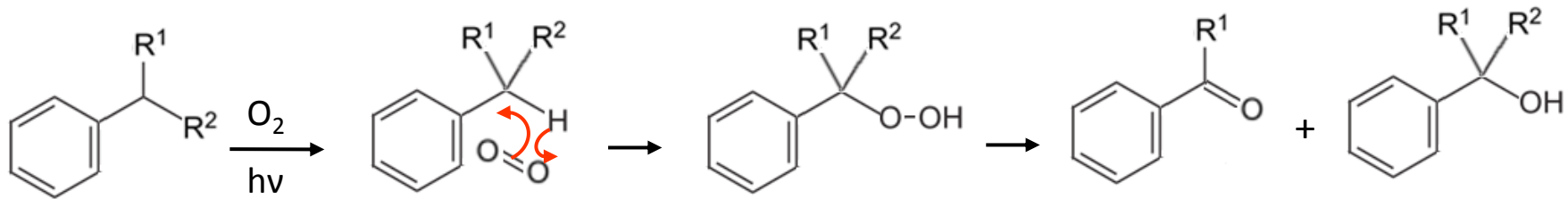
- Sono ritenute importanti agenti di promozione di reazioni fotochimiche.
- Infatti la loro pigmentazione assorbe molta luce e la clorofilla è un potente electron-transfer sia in vivo che in vitro.
  - Ad es. l'alga verde *Chlamydomonas reinhardtii* trasforma anilina in azobenzene in 11 min.



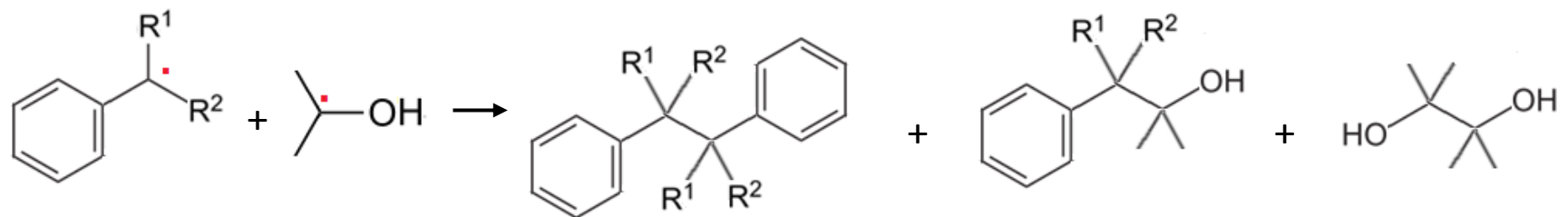
# Fotoreazioni di composti organici

# HC aromatici

- In presenza di ossigeno formano complessi che subiscono fotolisi:

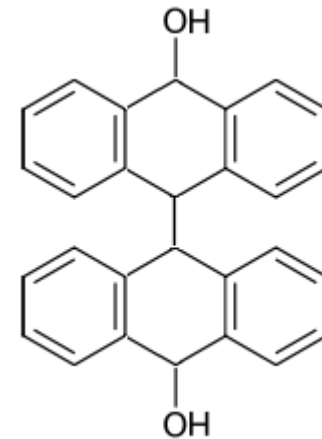
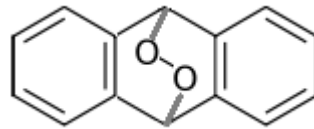
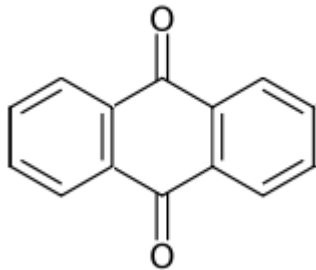


↓  $h\nu$ ,  $O_2$ , acetone



# PAH

- In acqua assorbono fortemente la radiazione UV solare subendo fotolisi.
- La presenza di ossigeno *disciolto* ha scarsa rilevanza, ossia le specie  $^1\text{O}_2$  e  $\bullet\text{OH}$  contano poco.
  - Antracene dà antrachinone + endoperossido + dimero:



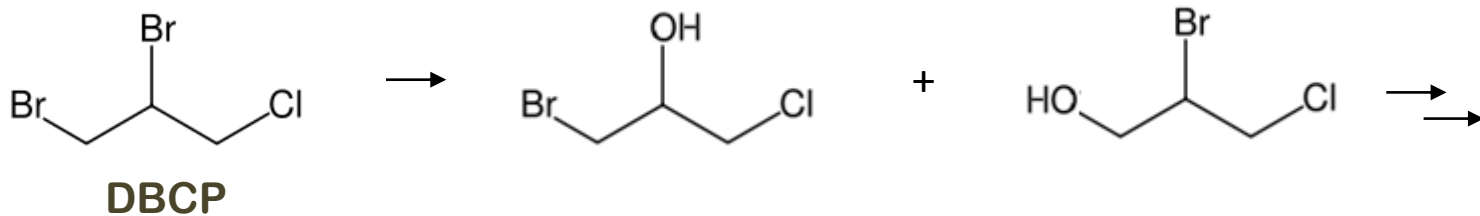
# HC alifatici alogenati

- Monoalogenati: non assorbono radiazione UV.
- Dialogenati e trialogenati geminali assorbono ( $n \rightarrow \sigma^*$ ) e si può avere omolisi del legame C-Cl.
  - $\text{CCl}_4$  e  $\text{CHCl}_3$  sono instabili alla fotodecomposizione
    - quelli commerciali contengono metanolo come scavenger di radicali.



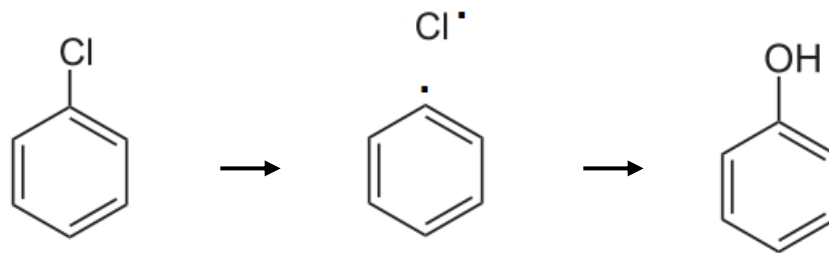
# CFC

- Assorbono poco a 254 nm.
- Subiscono fotolisi nella stratosfera.
  - Es. DBCP (1,2-dibromo-3-cloropropano) in H<sub>2</sub>O dà due alcoli che subiscono fotodealogenazione.



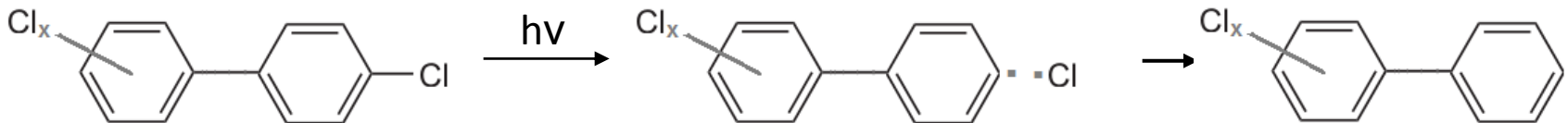
# Benzeni clorurati

- Sono poco solubili in H<sub>2</sub>O.
- Assorbono poca radiazione UV.
- Clorobenzene omolizza a Cl atomico e radicale fenile, il quale reagisce con H<sub>2</sub>O a dare fenolo. Non si forma benzene.



# PCB

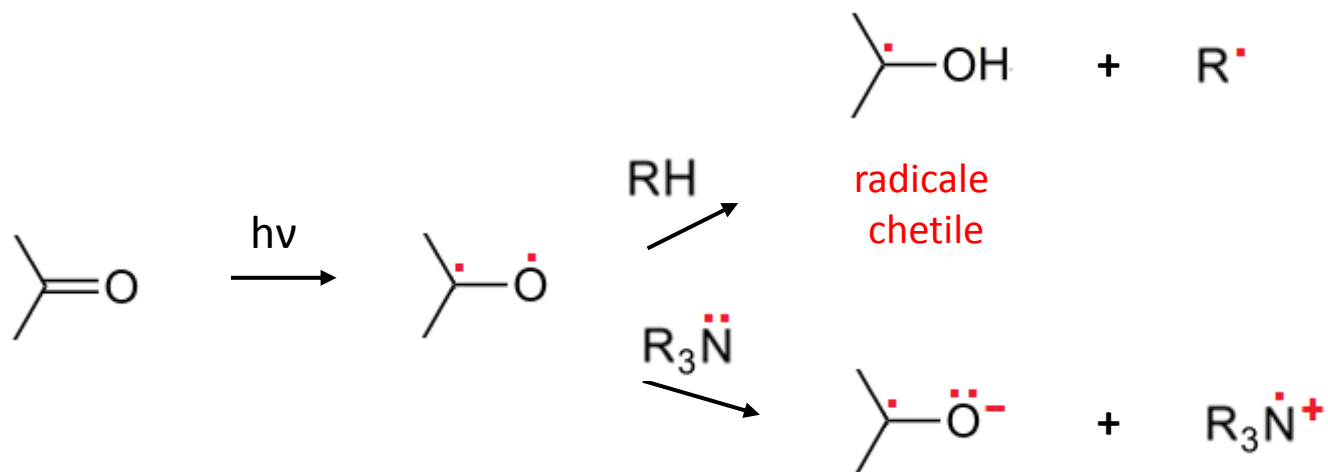
- A  $\lambda > 290$  nm l'assorbimento è sufficiente a provocare alcune reazioni.
- In acqua le reazioni sono lente, in solventi HC si ha la fotolisi del legame C-Cl e l'estrazione di H dal solvente.





# Composti carbonilici

- Allo stato eccitato il carbonile ha l'ossigeno elettrofilo e può assumere un H da cicloesano, da alcoli, o può ricevere un e<sup>-</sup> da amine, da derivati solforati.
  - Si forma un radicale R<sup>•</sup>, iniziatore di reazioni.



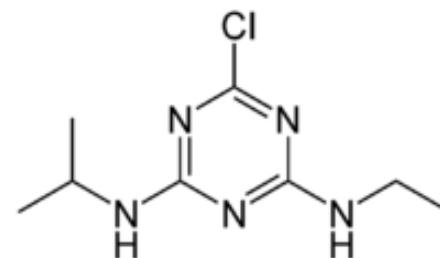
# Composti carbonilici

- Il gruppo carbonilico nello stato eccitato può quindi iniziare reazioni radicaliche.
- Es. fotoossidazione di atrazina e di altri erbicidi triazinici.

- In H<sub>2</sub>O è stabile alla fotolisi
- In presenza di acetone

$$t_{1/2} = 5 \text{ h}$$

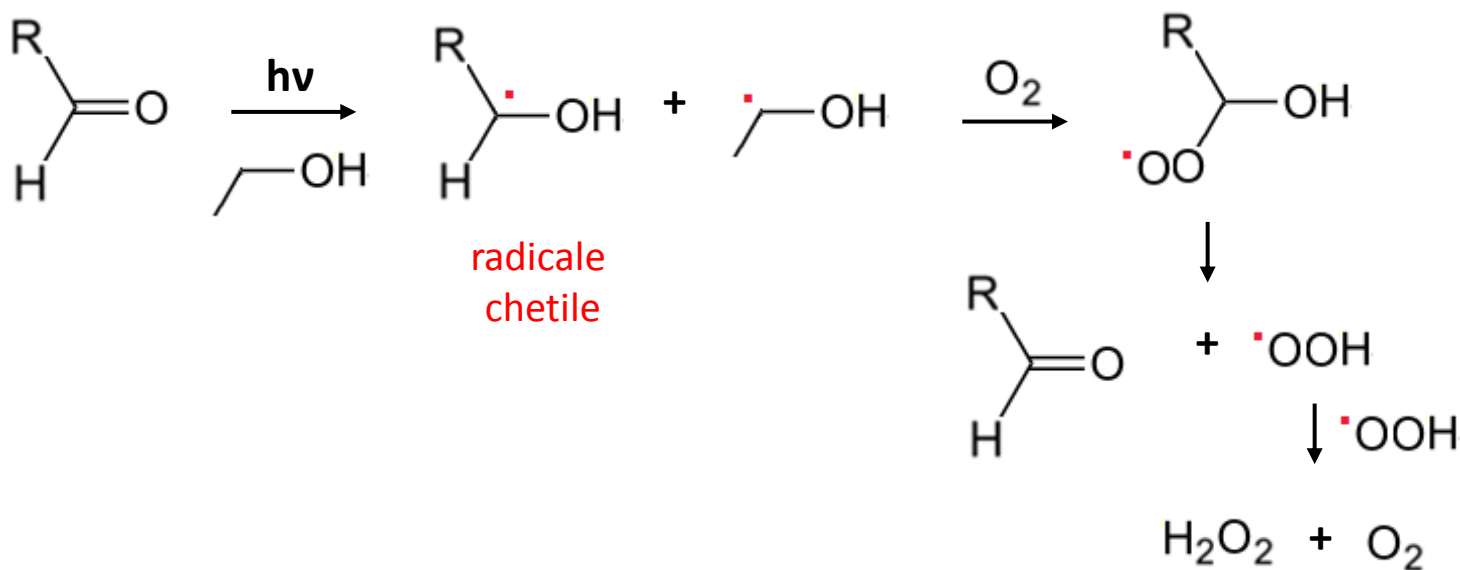
- Si formano prodotti di N-dealchilazione e triazine idrossilate.



atrazina

# Composti carbonilici

- Il radicale chetile può reagire con  $O_2$  per dare radicali perossidi.

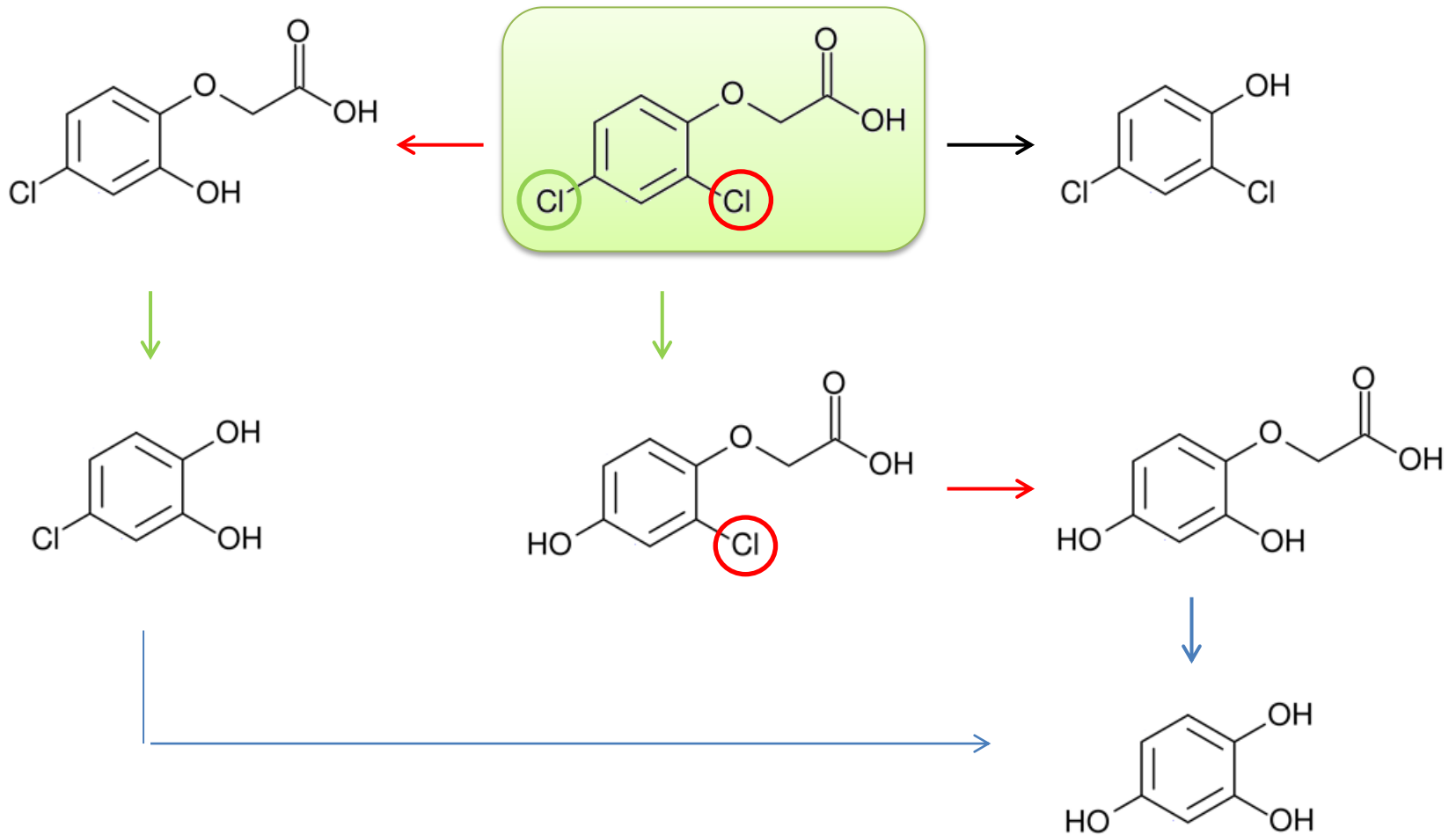


# Fenoli

- Fenoli e clorofenoli in acque soleggiate:  $t_{1/2}$  da <1h a >100h.
- La  $v$  di degradazione cresce con il pH perché il fenato ha un maggiore assorbimento della radiazione e maggiore  $v$  di fotolisi.
- I prodotti sono vari.

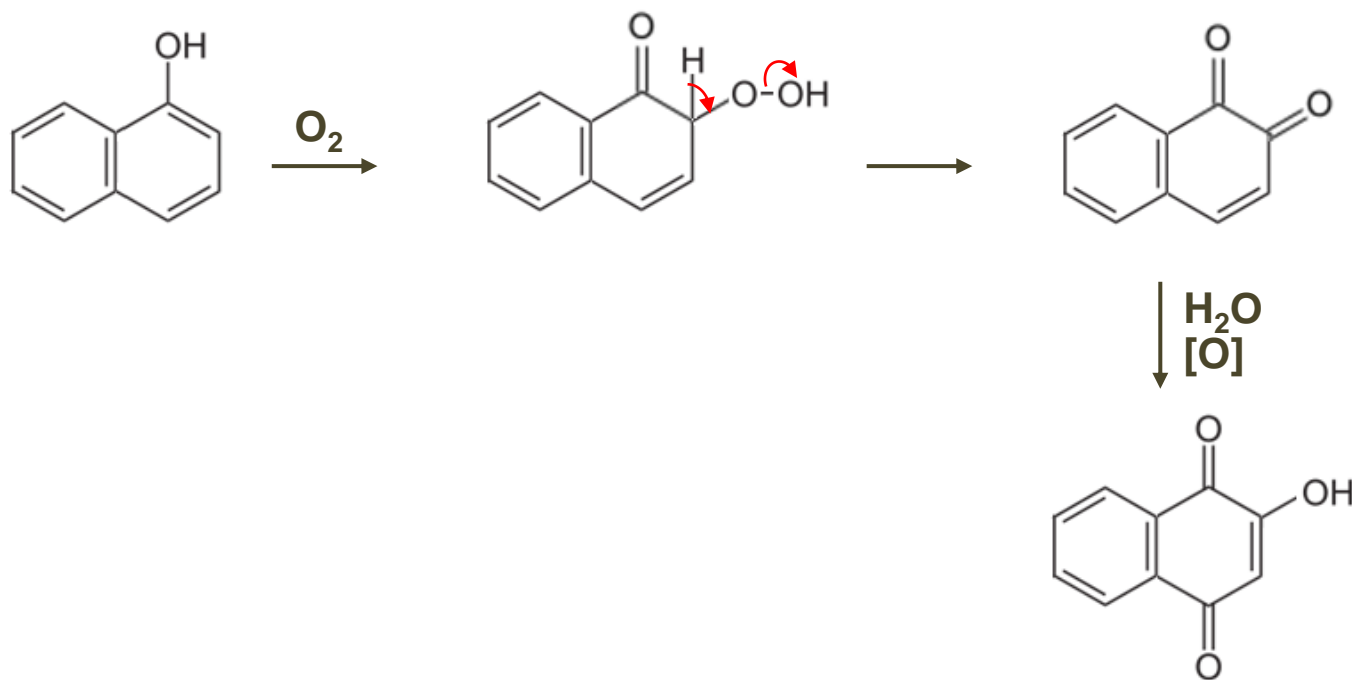
# Fenoli

- Es. erbicida 2,4-D



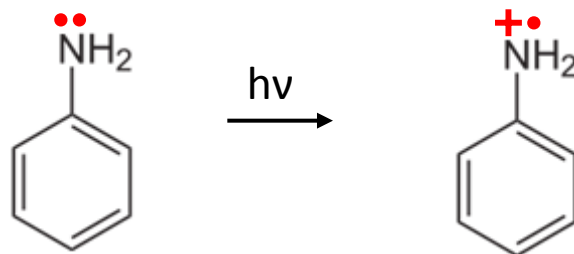
# Fenoli

- L'1-naftolo in acqua ha un tempo di degradazione 6 volte maggiore a pH 8 che a pH 5 ( $t_{1/2}$  1h).

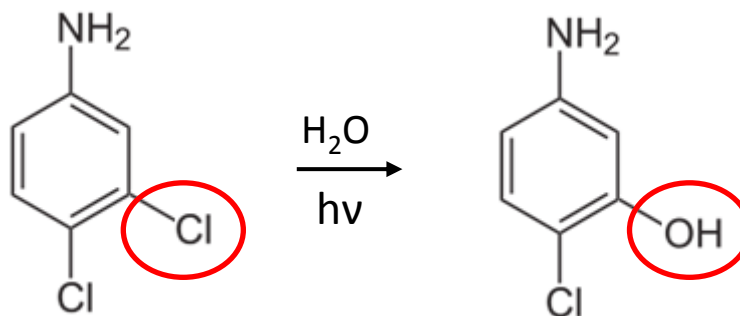


# Aniline

- L'assorbimento di radiazione (ca. 290 nm) è accompagnato da espulsione di 1 e<sup>-</sup> e formazione di un radical catione.

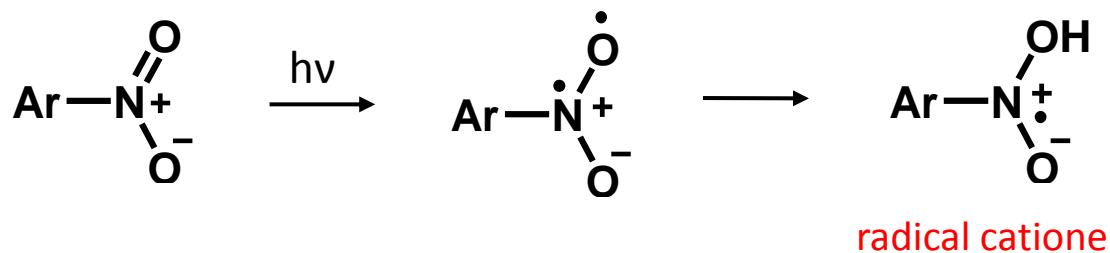


- Come i clorofenoli, le cloroaniline fotoidrolizzano



# Nitrocomposti

- Il nitro gruppo è un potente cromoforo.
- I nitrocomposti aromatici sono colorati, assorbono a 260 e 350 nm e sono quindi suscettibili di fotolisi.
  - Il nitro gruppo eccitato estrae 1 H.



- Si formano aniline, nitroso derivati, idrossilammine, azocomposti.



# Nitrocomposti

- Nitrocomposti aromatici *non molto disattivati* (contenenti alchili e alcossili) hanno  $t_{1/2}$  di meno di 1 giorno.
- Nitrocomposti aromatici *molto disattivati* (contenenti più nitro gruppi) hanno tempi di settimane o mesi.
- La presenza di materiali umici come sensibilizzanti fa aumentare la velocità.

# Reazioni biotiche

# Reazioni biotiche

- Le reazioni che coinvolgono organismi sono molto importanti per il destino e la persistenza dei composti organici nei sistemi terra e acqua.
- Si dividono in:
  - Trasformazioni microbiche
  - Trasformazioni ad opera di organismi superiori

# Trasformazioni microbiche

- I microorganismi sono ubiquitari.

---

Ambiente	N° di batteri per ml
Laghi montani	50 – 300
Laghi torbidi, ricchi di nutrienti	2000 – 12000
Sedimenti di laghi	$8 \times 10^{10}$
Sedimenti di correnti	$10^7 - 10^8$

---

- In generale ad un aumento di materiale organico corrisponde un aumento di popolazione microbica.

# Biotrasformazioni e Biodegradazioni

- Biodegradazione
  - Condizioni aerobiche: mineralizzazione
  - Condizioni anaerobiche: formazione di  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  e solfuri
- Biotrasformazione
  - Lo scheletro della molecola rimane intatto, si modificano solo alcuni gruppi funzionali

# Classi di microorganismi

- I microorganismi includono batteri, funghi, alghe, protozoi, virus.
  - Procarioti – Hanno una struttura cellulare semplice priva di nucleo.
    - Sono ampiamente distribuiti nell'ambiente sia superficiale che sotterraneo. Includono batteri e cianobatteri (alghe verdi-blu).
  - Eucarioti – Hanno una struttura più complessa e posseggono nucleo.
    - Nei terreni sono meno abbondanti dei procarioti. Includono alghe, funghi e protozoi.

# Classi di microorganismi

	Procarioti	Eucarioti
Organismi	Batteri e cianobatteri	Protisti, Funghi, Piante e Animali
Dimensioni cellulari	Generalmente da 1 a 10 $\mu\text{m}$ di dimensioni lineari	Generalmente da 5 a 100 $\mu\text{m}$ di dimensioni lineari
Metabolismo	Anaerobio o aerobio	aerobio
Organelli	Pochi o nessuno	Nucleo, mitocondri, cloroplasti, reticolo, endoplasmatico, ecc..
DNA	DNA circolare nel citoplasma	Molecole molto lunghe di DNA lineare contenenti molte regioni non codificanti; circondato da un involucro nucleare
RNA e proteine	RNA e proteine sintetizzate nello stesso compartimento	RNA sintetizzato ed elaborato nel nucleo; proteine sintetizzate nel citoplasma
Citoplasma	Assenza di citoscheletro: niente flussi citoplasmatici, endocitosi ed esocitosi	Citoscheletro composto da filamenti proteici; flussi citoplasmatici; endocitosi e esocitosi
Divisione cellulare	Cromosomi separati mediante attacco alla membrana plasmatica	Cromosomi separati da un fuso di citoscheletro
Organizzazione cellulare	In genere unicellulare	In genere multicellulare, con differenziamento di molti tipi cellulari

# Processi metabolici

- Microorganismi autotrofi – Hanno la capacità di procurarsi il nutrimento e/o l'energia, come ad es. gli organismi fotosintetici.
- Microorganismi eterotrofi – Ricavano carbonio e energia dall'esterno, da composti naturali e non.

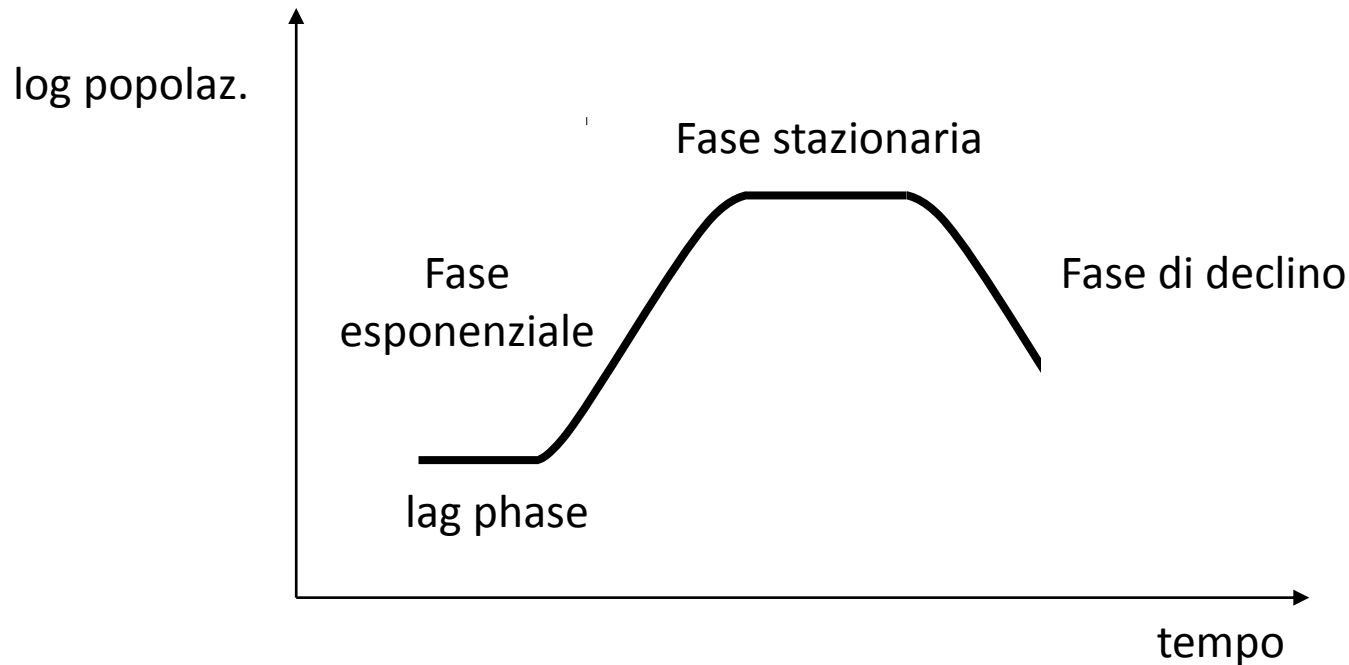


# Microrganismi ambientali

- Comportamento di una cultura di microrganismi ambientali nei confronti di una sostanza xenobiotica:
  - Immediata utilizzazione come fonte di energia
  - Utilizzazione dopo un certo periodo (lag-phase)
  - Utilizzazione come cometabolismo (Il microorganismo non ricava né energia né sostanze dalla biodegradazione, ma utilizza normali processi metabolici per trasformare le sostanze inquinanti)
  - Nessuna utilizzazione

# Azione microbica

- Periodo di adattamento dei microrganismi:
  - fase iniziale: 2 – 50 gg: spesso necessari enzimi specifici per la degradazione.



# Azione microbica

- Il periodo di induzione è breve se
  - i microbi erano già stati esposti al composto xenobiotico
  - se le comunità microbiche sono grandi.
- Il periodo di induzione è lungo se vi sono altre fonti di carbonio.
- Concentrazione dello xenobiotico.

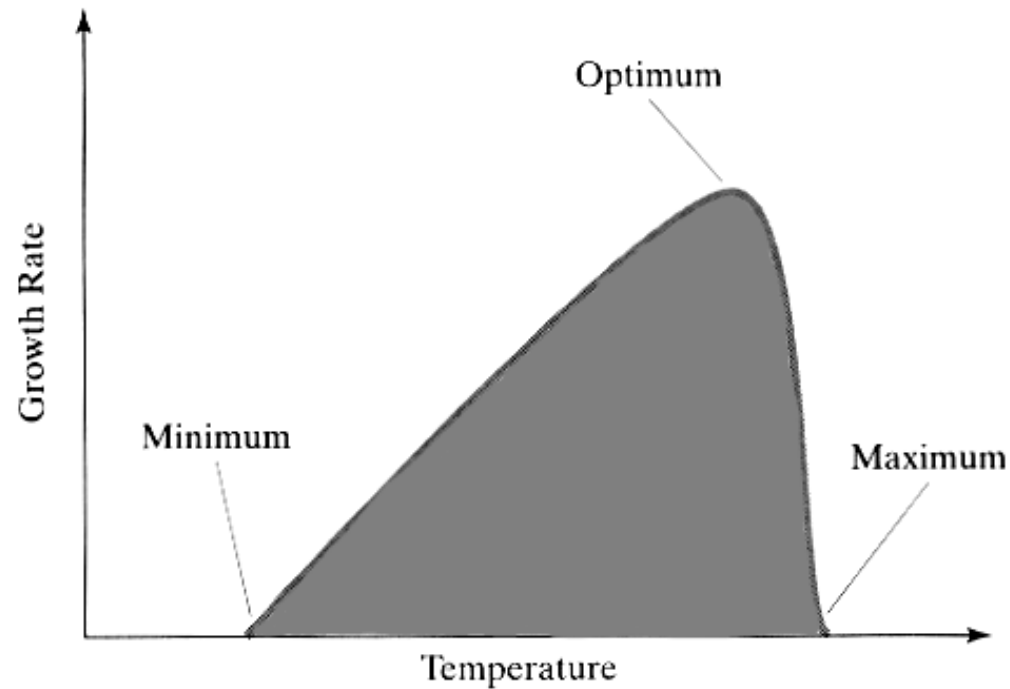
# Cometabolismo

- Si verifica quando, nel degradare un substrato, l'enzima degrada incidentalmente anche un'altra molecola che si lega al medesimo sito attivo.
- Enzimi di bassa specificità degradano un composto a dare prodotti che vengono poi eventualmente degradati da enzimi ad alta specificità.

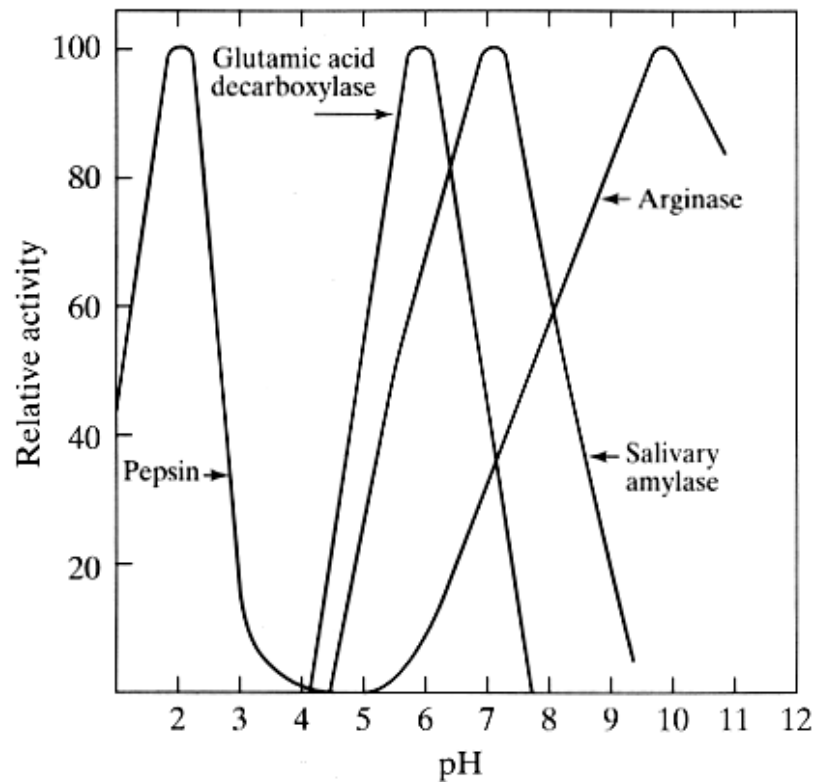
# HABITAT microbico

- La richiesta maggiore dei microrganismi, oltre alla presenza di nutrienti, è la presenza di acqua.
- I microrganismi sono variamente distribuiti:
  - Liberi o sospesi nell'acqua
  - Adsorbiti alla materia organica
  - Adsorbiti alle particelle di sedimento o suolo

# Relazione temperatura – crescita



# Microorganismi e pH



- In generale i microorganismi sono adattati a vivere da pH <2 (acque acide delle miniere) a >10 (laghi alcalini).
- Ceppi individuali di batteri tollerano range di pH relativamente stretti.
- Il pH influenza essenzialmente la attività.

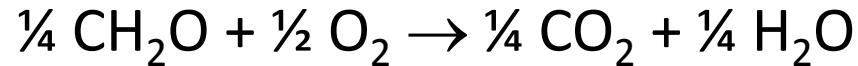
# Microorganismi e ossigeno

- *Aerobi obbligati* – Microorganismi per i quali la presenza di ossigeno è essenziale. L'ossigeno è il solo elettrone accettore che possono utilizzare.
- *Aerobi facoltativi* – Possono usare ossigeno se disponibile, ma possono spostarsi su altri accettori di elettroni se non vi è ossigeno.
- *Anaerobi Obbligati* – Usano elettrone accettori diversi dall'ossigeno che è tossico.
- Aerobi e Anaerobi possono trovarsi nello stesso comparto acquifero (micro-ambiente).



# Enzimi

- L'ossidazione di materiale organico fornisce energia per gli organismi viventi perché sono reazioni termodinamicamente favorite.



$$\Delta G^\circ = -119.98 \text{ kJ/elettrone equivalente}$$

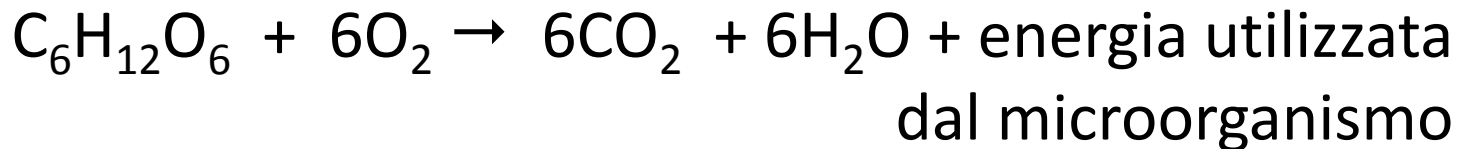
- Tuttavia le velocità sono molto basse a temperatura ambiente.
- I microorganismi utilizzano *enzimi* per superare la barriera energetica.

# Processi redox nelle acque naturali

- In acque aerobiche i microorganismi utilizzano ossigeno per degradare composti organici.

- la concentrazione di  $O_2$  varia da 0 a 10 mg/l.

- Es. carboidrati

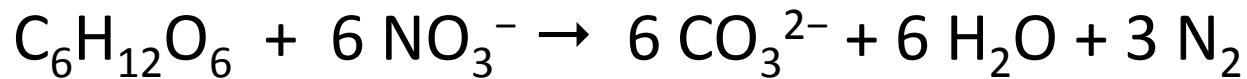


ossigeno si riduce addizionando H e  $2 e^-$

- Se la molecola contiene azoto, si forma  $NH_3$  e ione nitrato (da ossidazione di ammoniaca da parte di microorganismi diversi).

# Processi redox nelle acque naturali

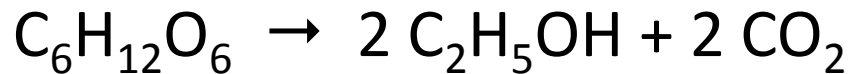
- Al diminuire di DO, i processi degradativi rallentano.
- Quando DO scende a valori troppo bassi (0.5 – 1 mg/l), è il nitrato a fungere da ossidante:



Se la molecola contiene azoto, esso diventa  $\text{NH}_3$ .

# Processi redox nelle acque naturali

- Quando il nitrato scende a valori troppo bassi, è lo ione solfato a fungere da ossidante. Si producono  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ .
- Quando vi è mancanza di ossigeno disciolto, la degradazione può ancora procedere:



# Attività dei microorganismi

- Oltre che di carbonio, i microorganismi necessitano per il metabolismo anche di nutrienti (N, P) e di micronutrienti essenziali (fattori di crescita, metalli in tracce).
  - Es. il petrolio viene degradato più velocemente se si aggiunge Fe che agisce da cofattore per alcuni enzimi responsabili dell'ossidazione di HC.

# Sistemi terrestri

- I microorganismi del suolo sono adsorbiti al materiale solido.
  - Suoli ben drenati sono aerobici.
  - Diventano anaerobici quando i livelli di umidità sono troppo alti.
- La velocità di degradazione si riduce se l'umidità è troppo bassa o troppo alta.

# Organismi superiori

- Operano in modo endogeno.
- MFO, mixed function oxidase – citocromo P450.
  - Poco specifico
  - Induzione per esposizione a diossina, DDT, PAH, barbiturici, e altri.
  - Fase I: Introduce O<sub>2</sub> nei legami C-H:
$$\text{R-H} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{R-OH} + \text{H}_2\text{O}$$
  - Fase II: Lega i prodotti della fase I a composti naturali.

# Cinetica

- Velocità di degradazione di un inquinante: si valuta misurando la domanda di ossigeno dei microorganismi.
  - BOD (biochemical oxygen demand): è una misura dell'O<sub>2</sub> disciolto consumato in 5 gg dai microorganismi nella degradazione in acqua del composto.
  - La cinetica è del 2° ordine:

$$-\frac{d[C]}{dt} \propto [C][O_2] \text{ o } [H_2O] \quad \text{riconcucibile al 1°} \quad -\frac{d[C]}{dt} \propto [C]$$



# Cinetica

- Nel caso della degradazione microbica la cinetica può essere complessa.

- Si usa spesso la seguente relazione:

$$-\frac{d[C]}{dt} \propto [B][C] \quad \text{B popolazione dei microrganismi}$$

- Dato che [B] è relativamente costante,

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

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k} = \text{cost}$$

# Cinetica

$$t_{1/2} = \text{cost}$$

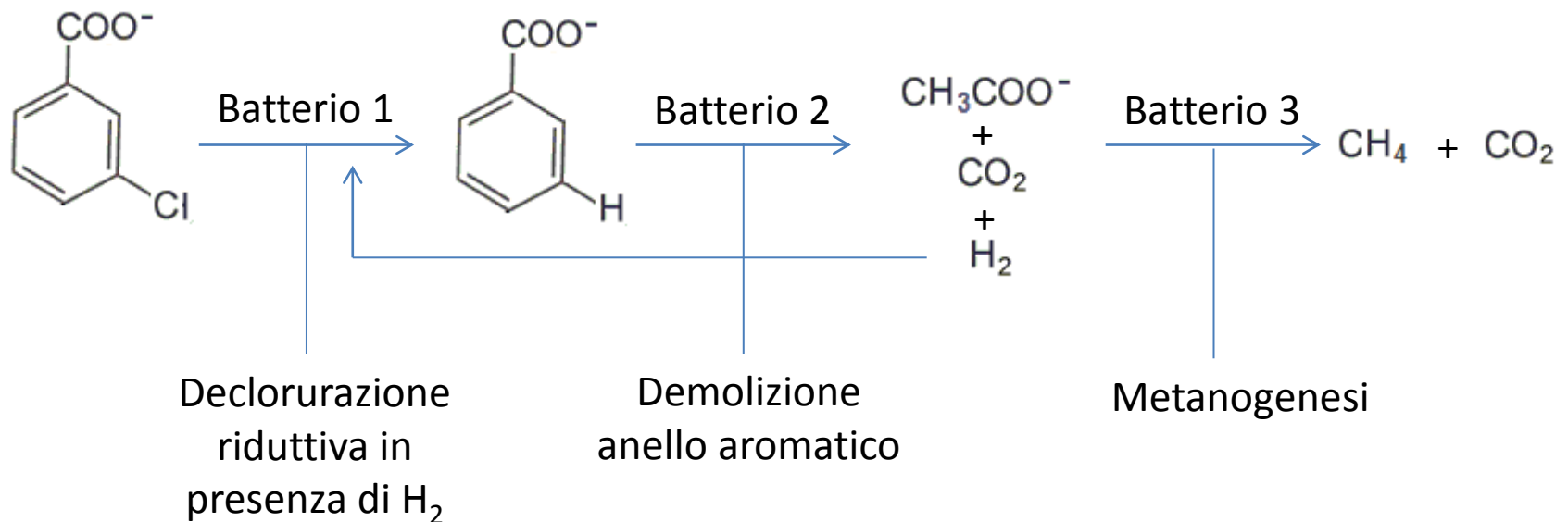
- Il tempo di semivita per un dato composto in un determinato processo degradativo in condizioni specifiche è costante.
- *La reale  $k$  di velocità della degradazione è molto variabile, dipende da pH,  $t$ , disponibilità di acqua, di ossigeno, e altro.*

# Reazioni di degradazione

1. Entrata del composto nella cellula batterica
2. Inizio della degradazione:
  - Ossidazione
  - Riduzione
  - Idrolisi
3. Reazioni di varia natura a seconda del metabolita prodotto fino alla mineralizzazione totale.
  - Tali reazioni seguono la legge cinetica di Michaelis-Menten

# Processi consortili

- Mineralizzazione del composto organico ad opera di associazioni di batteri che utilizzano in serie il prodotto della trasformazione:



# **Biotrasformazione o biodegradazione di composti organici**

# Introduzione di ossigeno

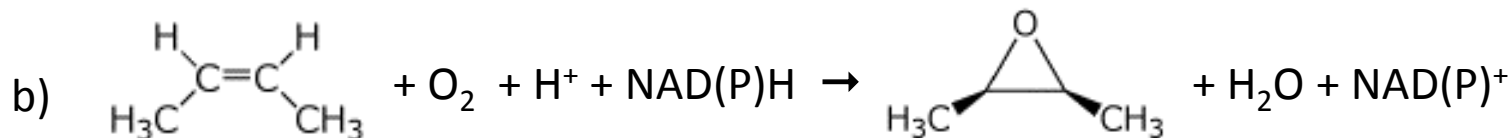
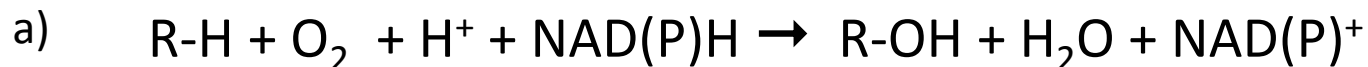
- Monoossigenazione
- Diossigenazione
- Ossigeno dall'acqua: ossidoreduttasi e idratasi
- Ossidasi: perossidasi e aloperossidasi

# Introduzione di ossigeno

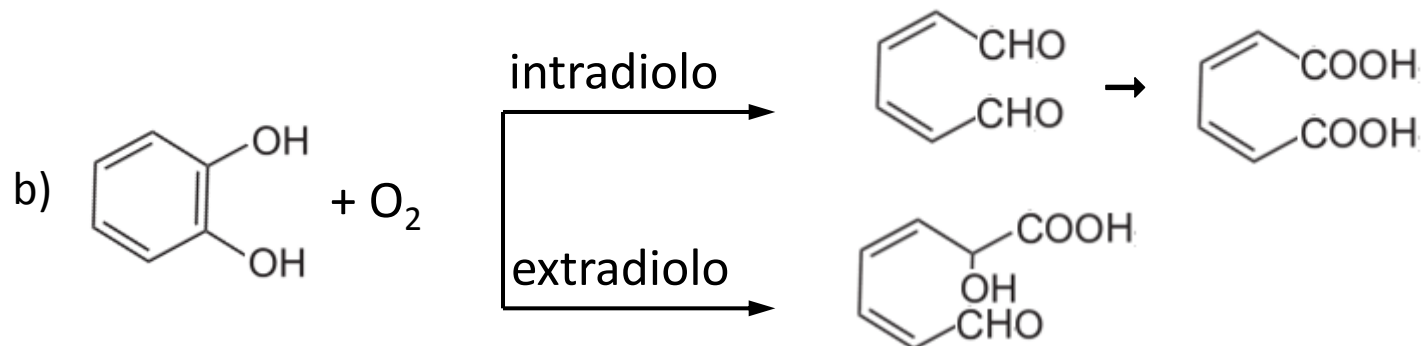
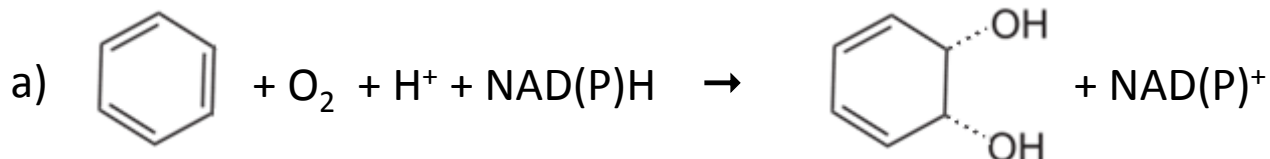
- Ossigeno molecolare – ossigenasi
  - monoossigenazione
  - diossigenazione
- Ossigeno dall'acqua – idrossilasi
  - idrossilazione
  - idratazione
- Attività di perossidasi e ossidasi

# Introduzione di ossigeno

- Monoossigenasi - introducono un ossigeno



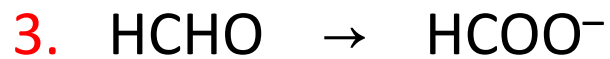
- Diossigenasi - introducono due ossigeni





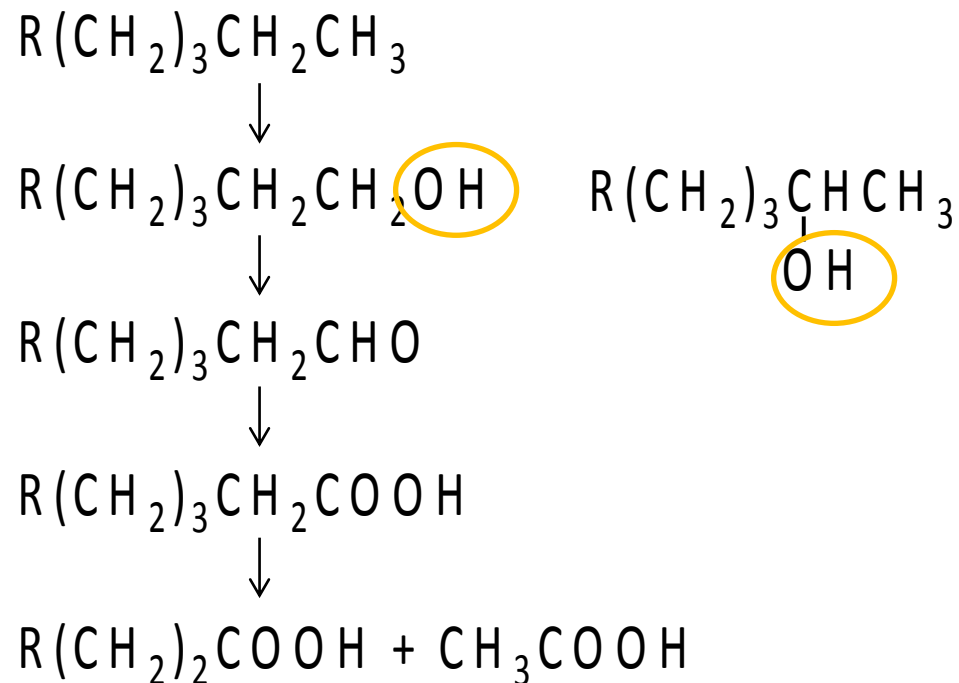
# Ossidazione di metano

- In condizioni aerobiche e metanomonooossigenasi (MMO):

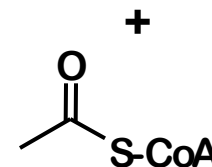
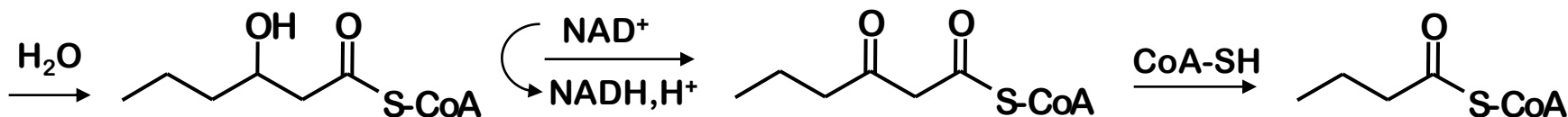
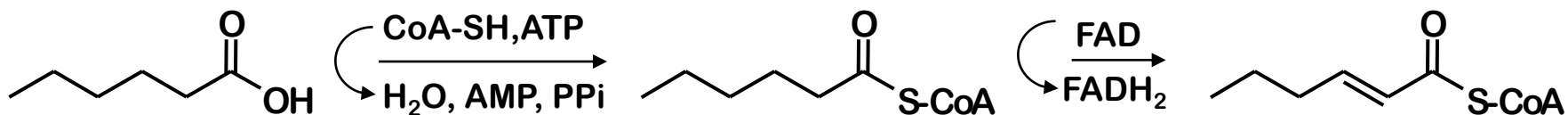
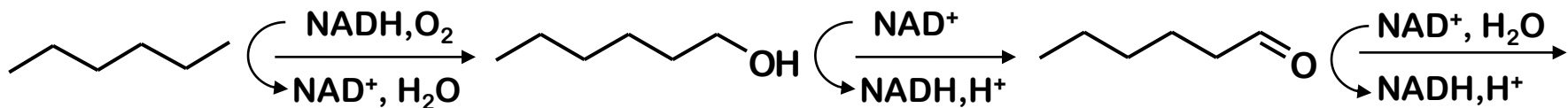


# Alcani superiori

- La reazione inizia con la idrossilazione terminale o subterminale e prosegue con ossidazioni successive fino a degradazione



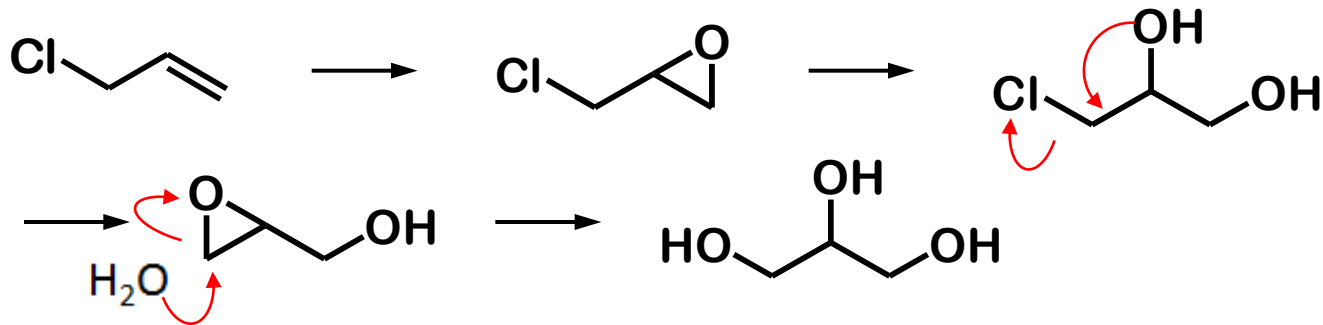
# Degradazione di un *n*-alcano



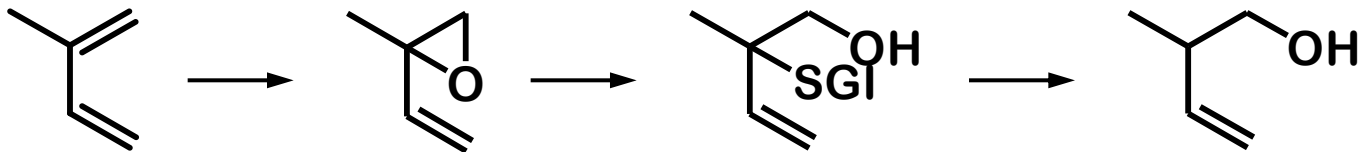
# Eossidazione di alcheni

- È il primo stadio della degradazione di alcheni cui segue:

- Idrolisi a 1,2- diolo



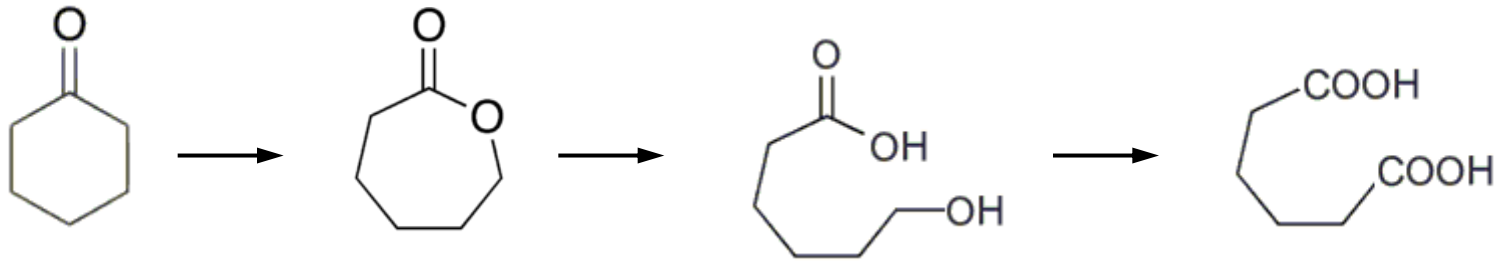
- Reazione riduttiva mediata da glutatione



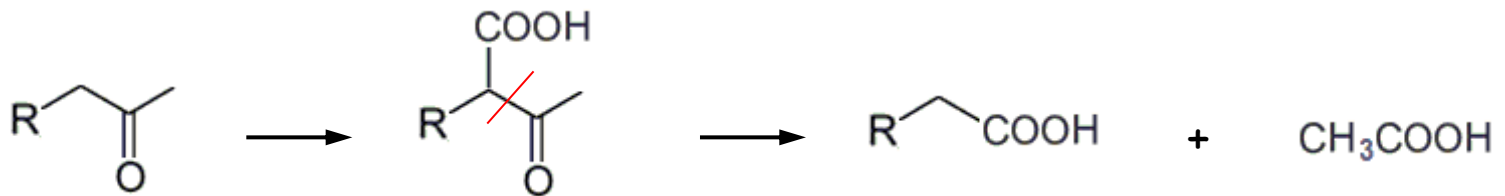
SGI, Glutathione S-transferasi

# Alcanone monoossigenasi

- Inserisce un ossigeno nell'anello



- La degradazione anaerobica comporta carbossilazione e idrolisi

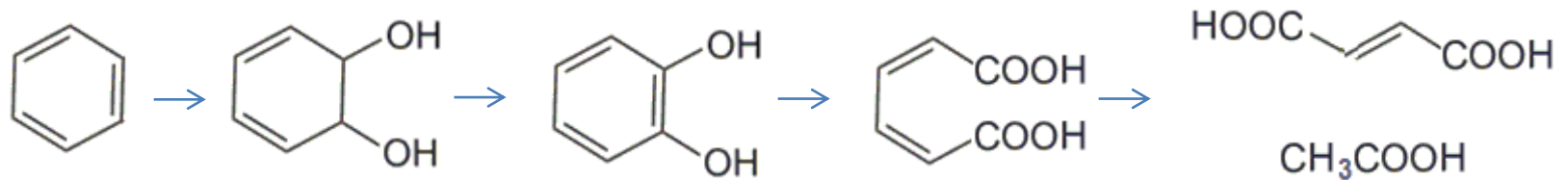


# HC aromatici

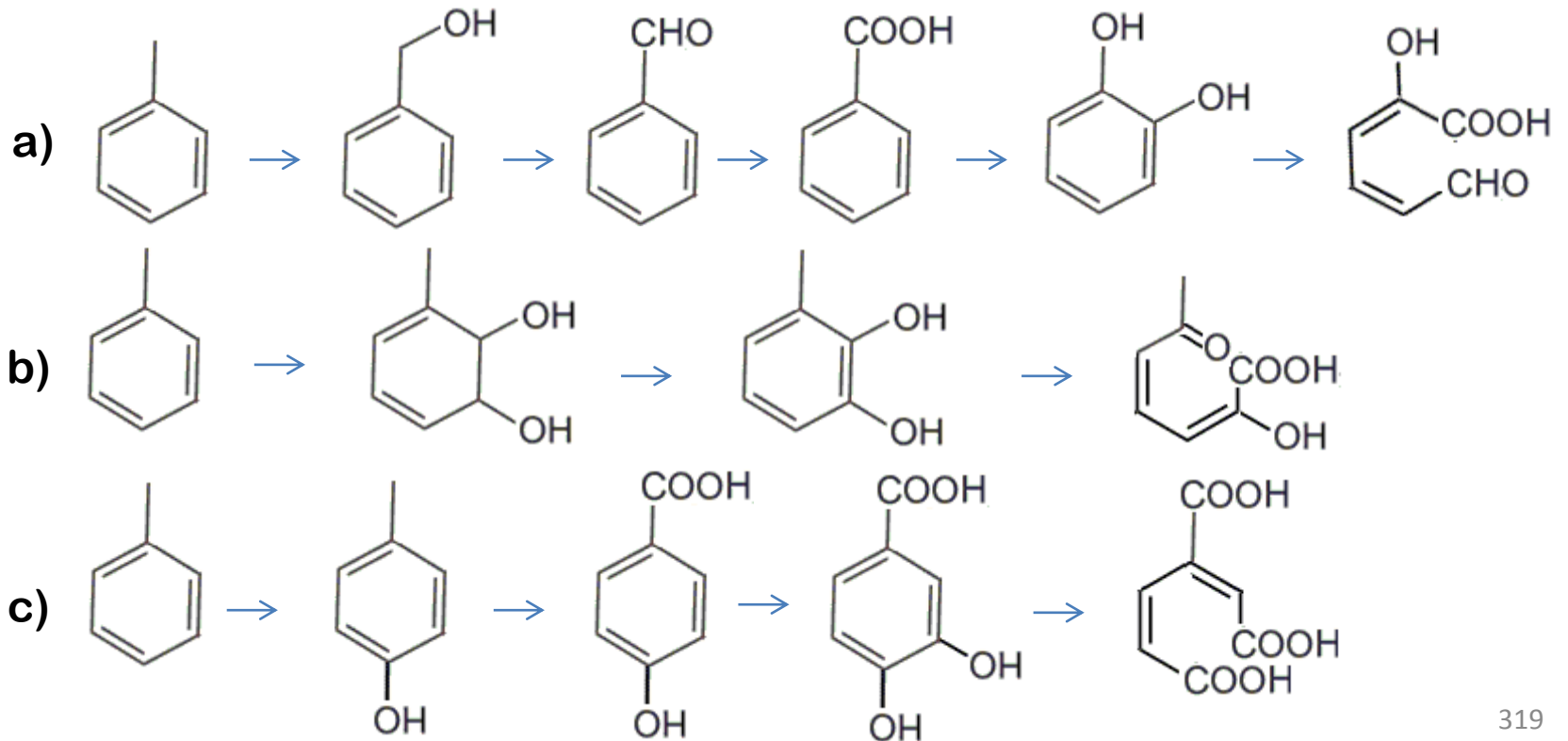
1. Degradazione di aromatici monociclici (BTX – benzene, toluene, xileni)
2. Degradazione di aromatici monociclici ossigenati (benzoati, idrossibenzoati, fenoli)

# 1. Degradazione di BTX

## 1. Benzene

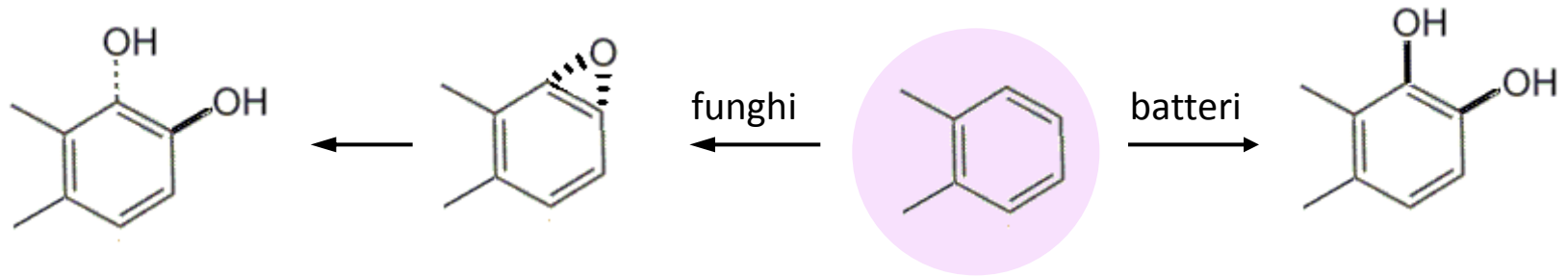


## 2. Toluene



# 1. Degradazione di BTX

## 3. Xilene





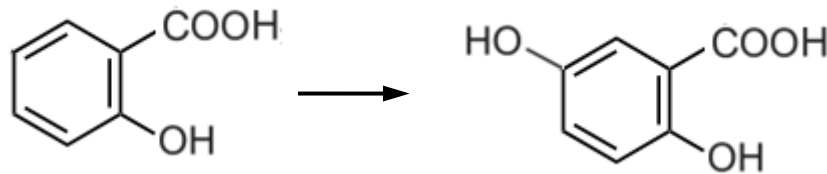
## 2. Degradazione di aromatici monociclici ossigenati

a) Con eliminazione di CO<sub>2</sub>

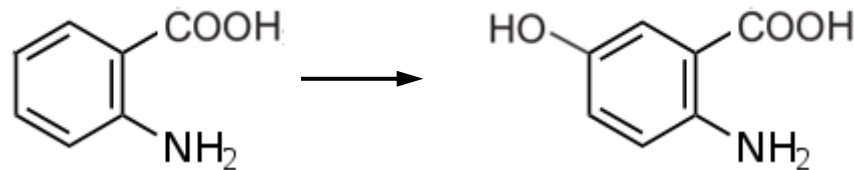


salicilato-L-idrolasi

b) Senza eliminazione di CO<sub>2</sub>



salicilato-5-idrolasi

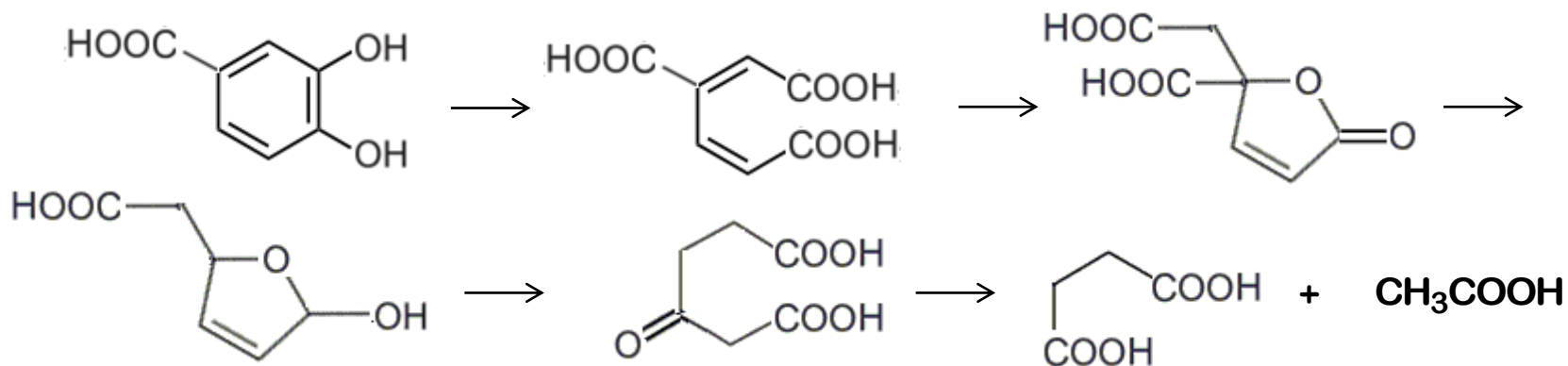


antranilato-5-idrolasi

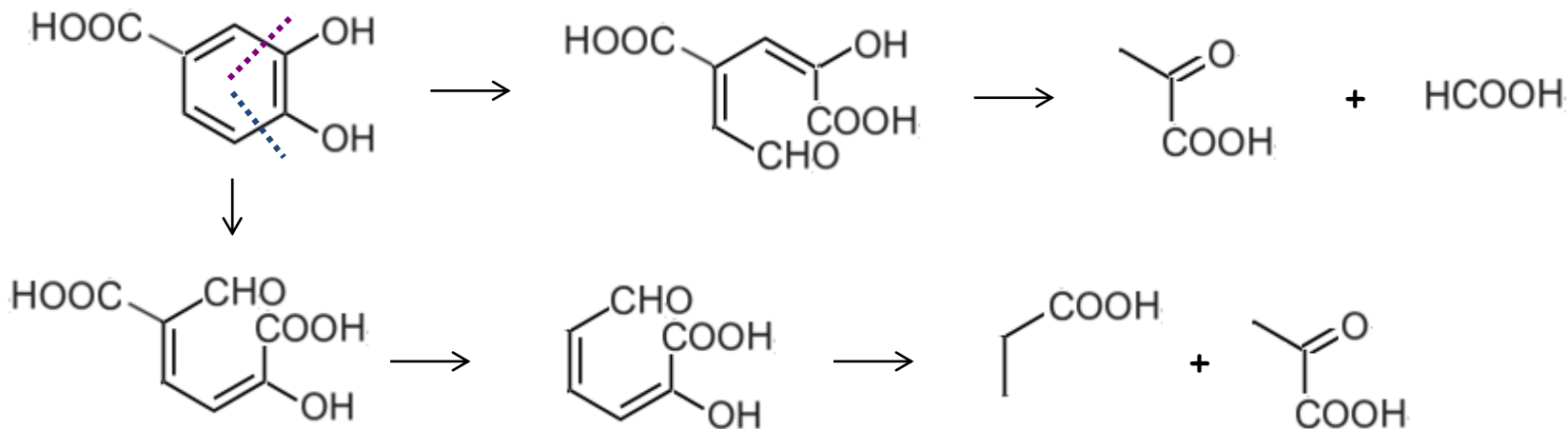
Si formano catecoli o diidrossibenzoati che vengono degradati anch'essi 

## 2. Degradazione di aromatici monociclici ossigenati

### 1. Fissione intradiolo



### 2. Fissione extradiolo

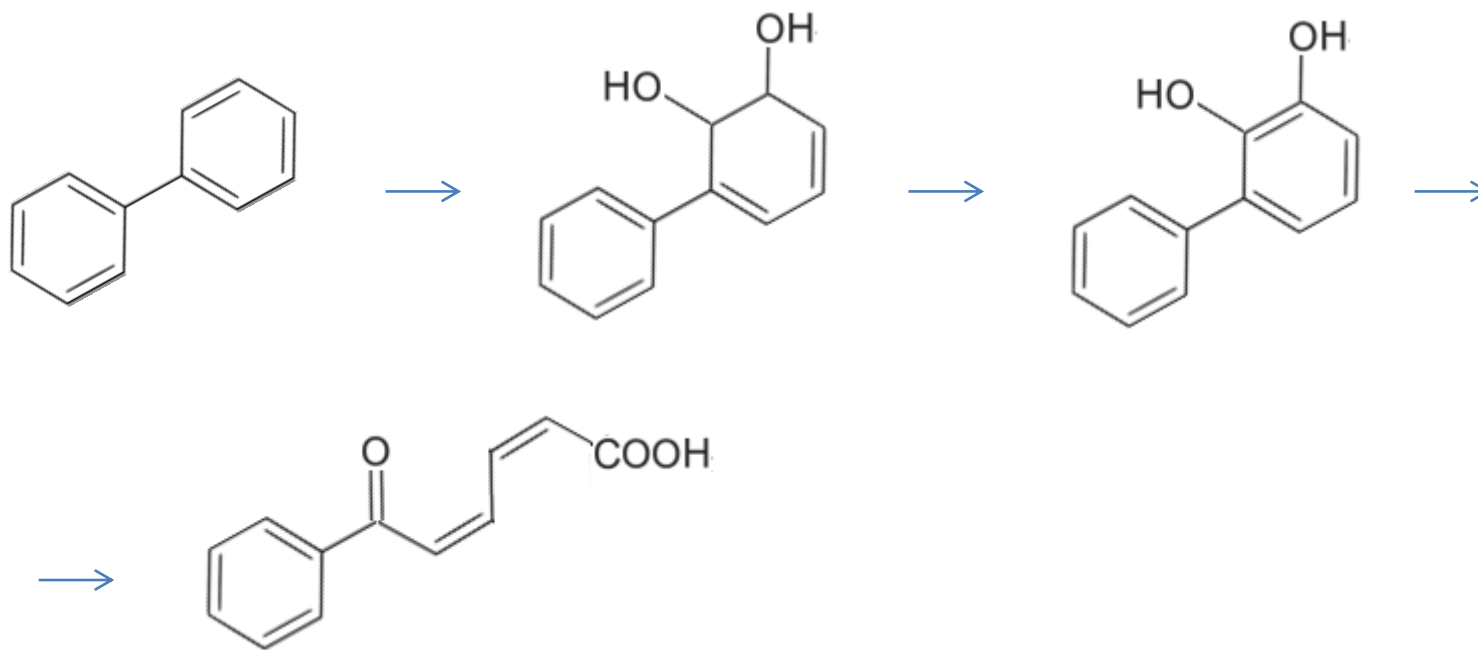






# Bifenili

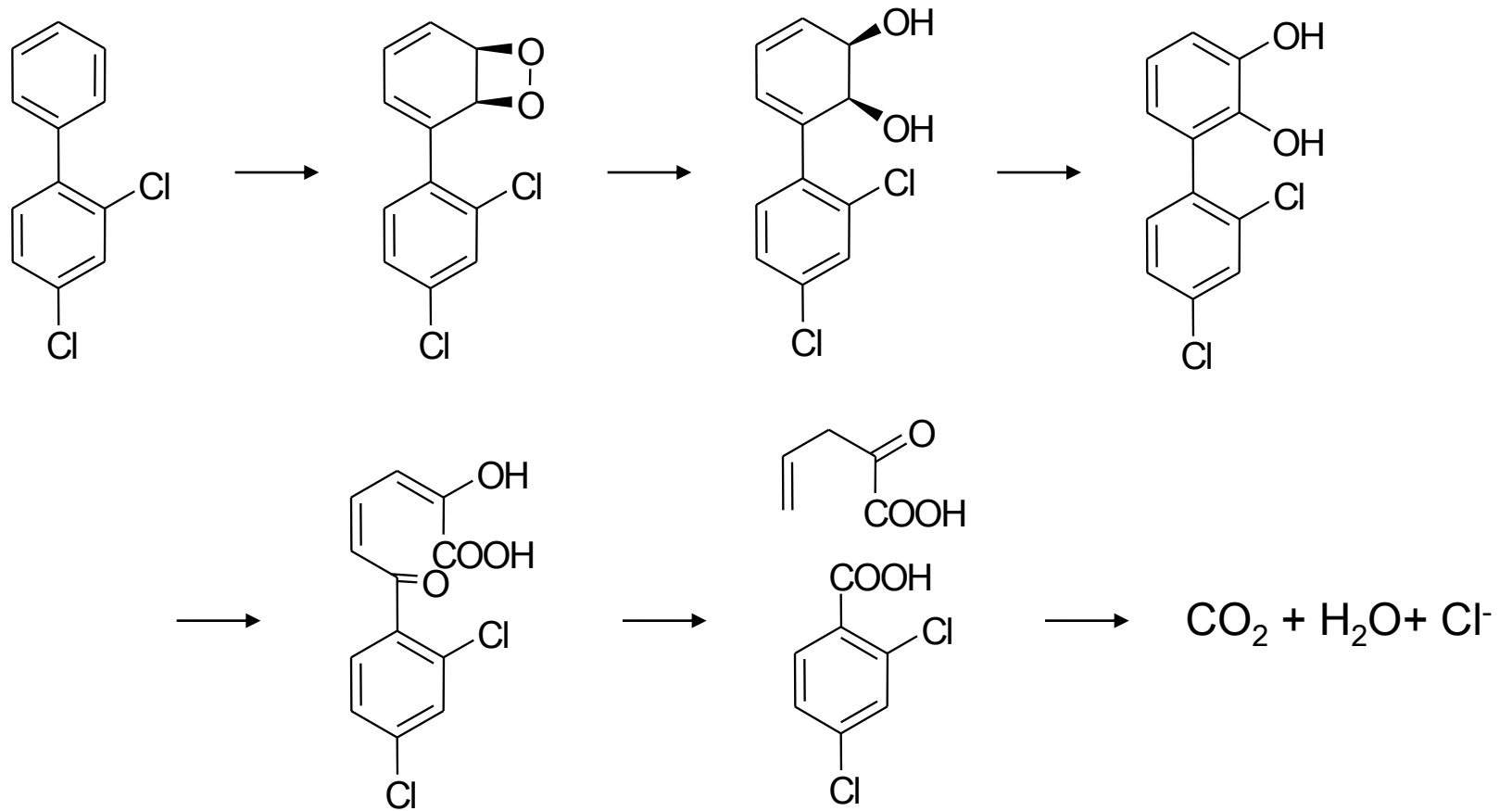
- È importante per la degradazione dei PCB.



# PCB, diossine

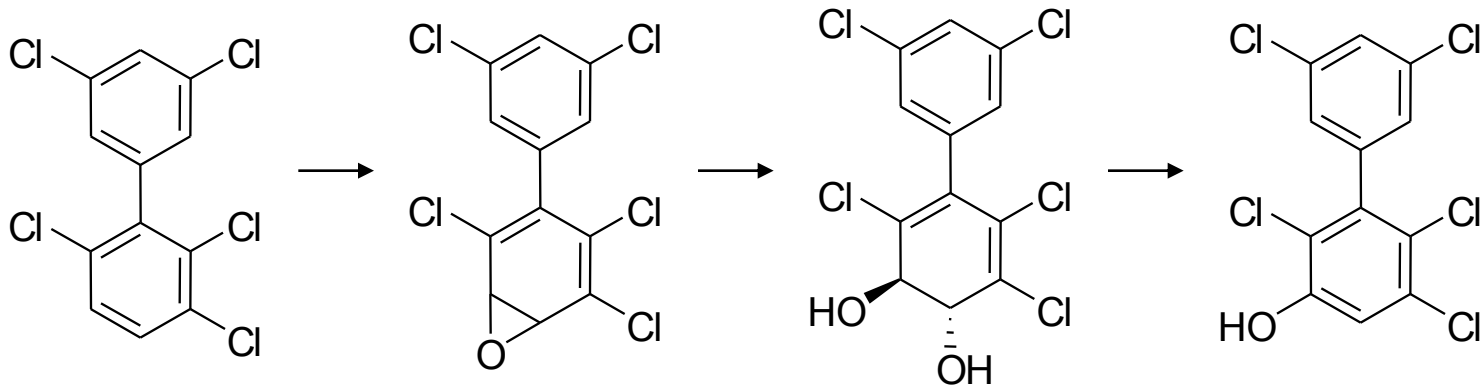
- I PCB e le diossine adsorbono sul materiale organico del suolo, soprattutto quando il contenuto di cloro è elevato.
- I microorganismi li degradano in ambiente aerobico attraverso la diossigenasi, incorporando 2 atomi di ossigeno su C adiacenti.
  - I substrati devono possedere almeno 2 CH adiacenti

# Degradazione di un PCB



# Degradazione di un PCB

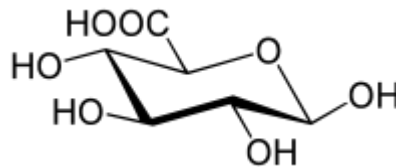
- In condizioni anaerobiche (sedimenti) i PCB possono essere trasformati da batteri con un processo di dealogenazione riduttiva.





# Degradazione di PCB

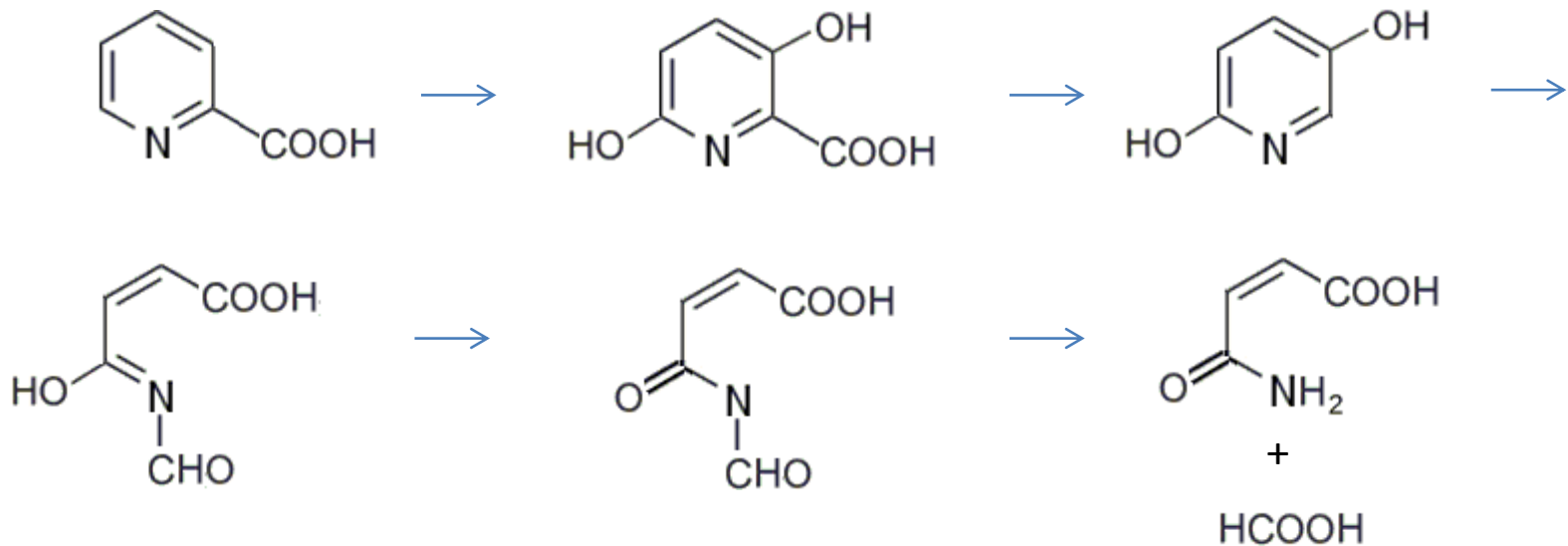
- In generale le biotrasformazioni tendono a dare derivati ossidrilati, più polari dei composti iniziali.
- Essi coniugano con l'acido glucuronico formando addotti molto solubili in acqua che possono essere eliminati.



acido glucuronico

# Ossigeno dall'acqua – Ossidoreduttasi

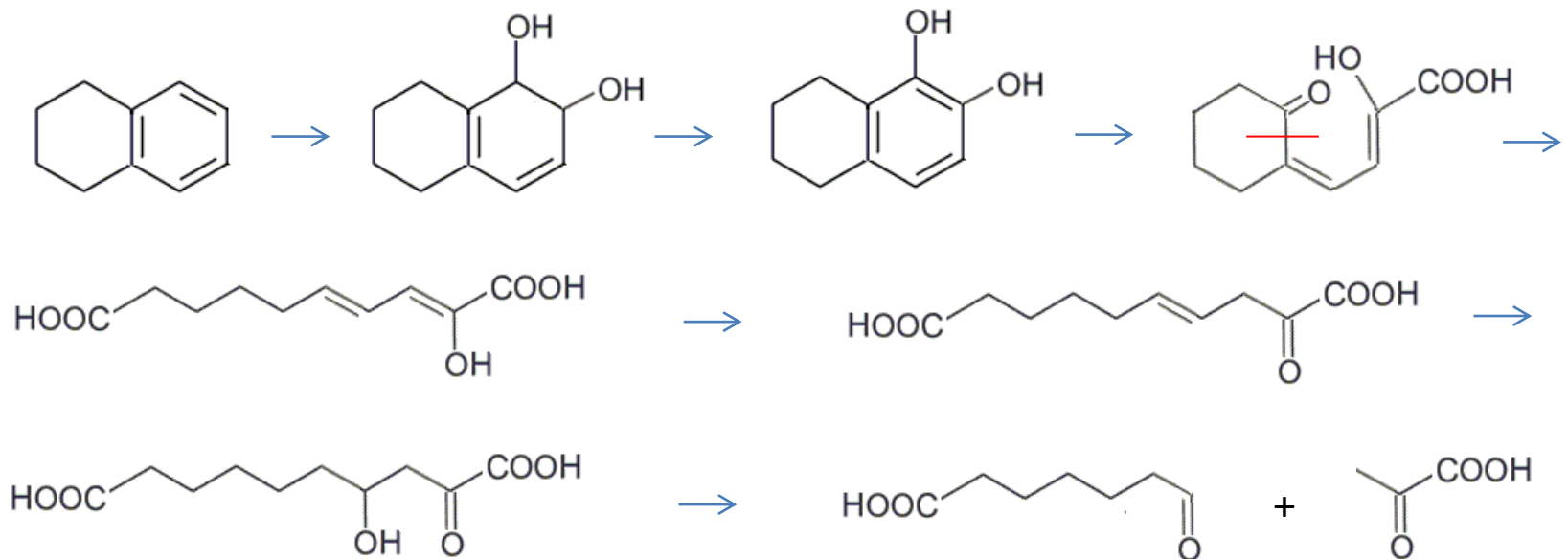
- Batteri degradano composti aromatici azotati con la mediazione delle ossidoreduttasi.



# Ossigeno dall'acqua – idratasi

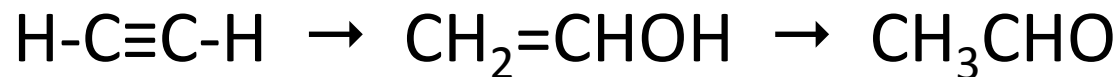
- Idratasi catalizzano l'aggiunta dell'acqua ai legami doppi e tripli C=C, C=N, C≡C, C≡N

Doppi legami: Degradazione della tetralina



# Ossigeno dall'acqua – idratasi

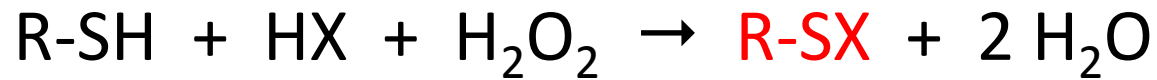
- Tripli legami:



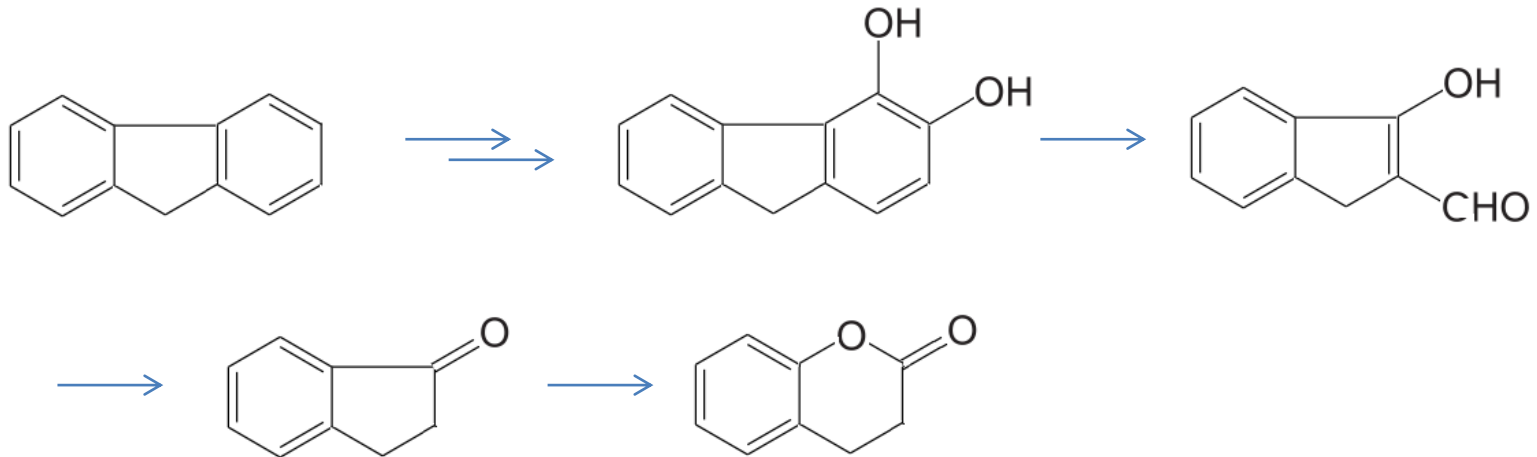


# Ossidasi, perossidasi, aloperossidasi

- *Aloperossidasi* : coinvolte nella biosintesi degli organoalogeni:



- ma hanno anche attività degradativa:

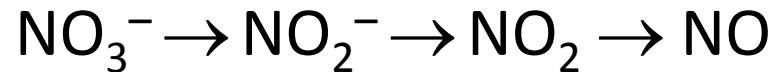


# Accettori di elettroni diversi da O

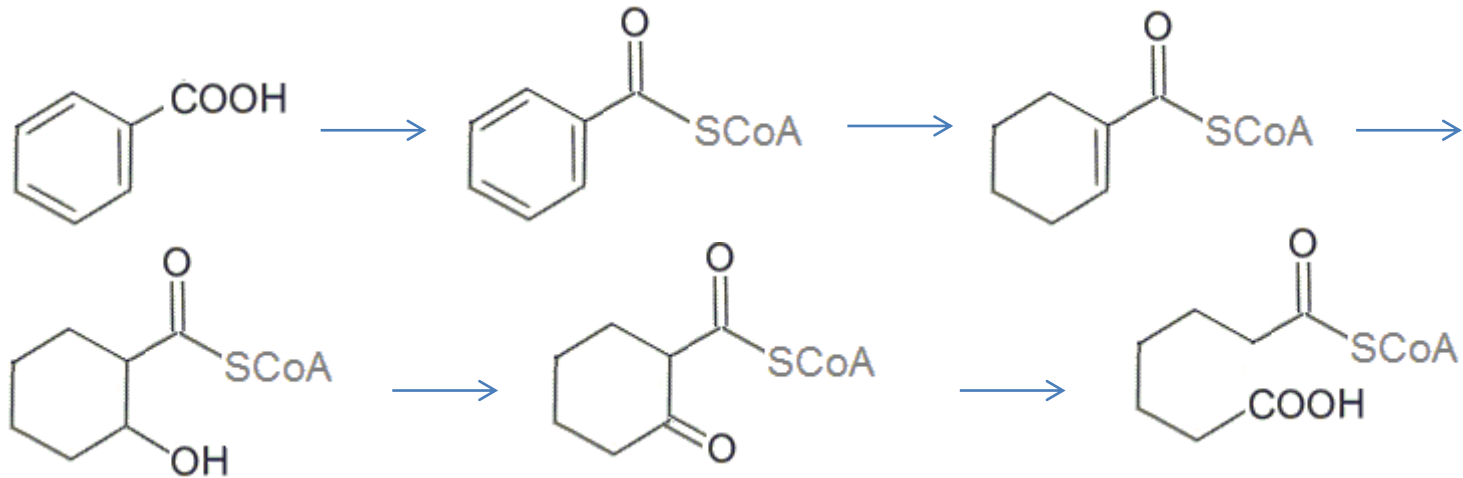
- In assenza di ossigeno i batteri possono usare vari accettori di elettroni, in numero limitato:
  - Ossianioni:
    - Nitrato, solfato, clorato, selenato, arsenato
  - Cationi metallici
  - Acido umico
  - Nitroalcani

# Ossianioni

- Nitrato: La denitrificazione comporta la sequenza:



- La degradazione di xenobiotici può avvenire in condizioni aerobiche, anaerobiche, fermentanti.



- CoA: Coenzima A



# Cationi metallici

- Esistono batteri in grado di usare metalli riducendoli e utilizzando l'energia per la propria crescita.
- Possono essere utilizzati per la remediation dei siti contaminati con U(VI) o Tc(VII), convertendoli da specie solubili a specie insolubili.

# Reduttasi

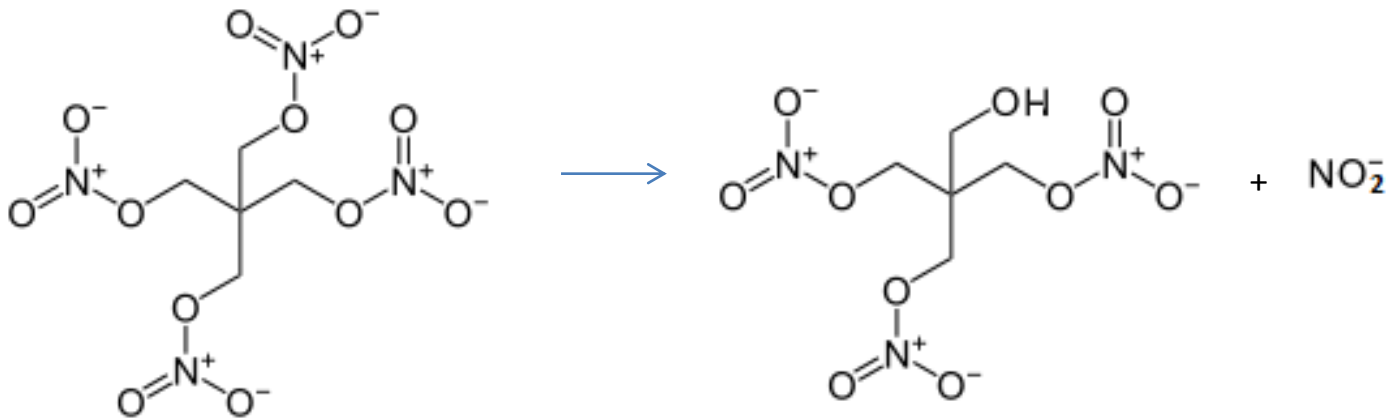
- Rompono:
  - legami C-X di alifatici e aromatici,
  - legami C-O dei nitrati,
  - legami C-P degli organofosfonati
  - legami C-Hg degli organomercuriali
    - Riduzione nitroareni
    - Riduzione esteri nitrati
    - Enoni
    - Azocomposti
    - Aldeidi

# Riduzione nitroareni

- Esistono due tipi di nitroarene reduttasi:
  1. Reduttasi insensibili a  $O_2$  che catalizzano la sequenza di riduzione del nitro gruppo a 6  $e^-$
  2. Reduttasi sensibili a  $O_2$  che catalizzano la riduzione a 2  $e^-$  del nitro gruppo a radicale il quale reagisce con l'ossigeno a dare superossido.

# Riduzione esteri nitrati

- È una riduzione e non una idrolisi.
  - Es. riduzione dell'esplosivo pentaeritrolo tetranitrato (pentrite).

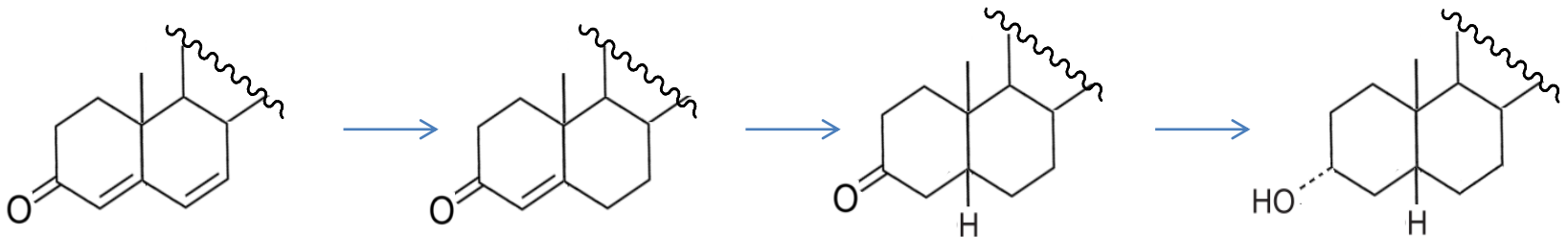


# Enoni

- Un gruppo di reduttasi riducono un doppio legame purché attivato con C=O o con un gruppo nitro.
  - Condizioni aerobiche



- Condizioni anaerobiche



# Azocomposti

- Nei coloranti la riduzione del gruppo  $N=N$  a  $NH_2$  provoca la loro decolorazione.
- La reazione avviene ad opera di azoreduttasi.