



LORENZO RAPA^A, MARCO MINELLA^A, LUCA CARENA^A,
 MARCO PAZZI^A, VALTER MAURINO^A, CLAUDIO MINERO^A,
 MARCELLO BRIGANTE^B, DAVIDE VIONE^A

^ADIPARTIMENTO DI CHIMICA, UNIVERSITÀ DI TORINO

^BUNIVERSITE CLERMONT AUVERGNE, CNRS, SIGMA CLERMONT,
 INSTITUT DE CHIMIE DE CLERMONT-FERRAND (F)

LORENZO.RAPA@EDU.UNITO.IT

CBBP COME PROXY DI ³CDOM* NELLE ACQUE NATURALI

È stata investigata la fotodegradazione di fenolo e alcool furfurilico (FFA) indotta dal tripletto del 4-carbossibenzofenone (³CBBP), un proxy per ³CDOM* nelle acque naturali. Si è proposta una metodologia per la misura delle costanti di reazione di ³CBBP* basata solo su esperimenti di irradiazione in stato stazionario.*

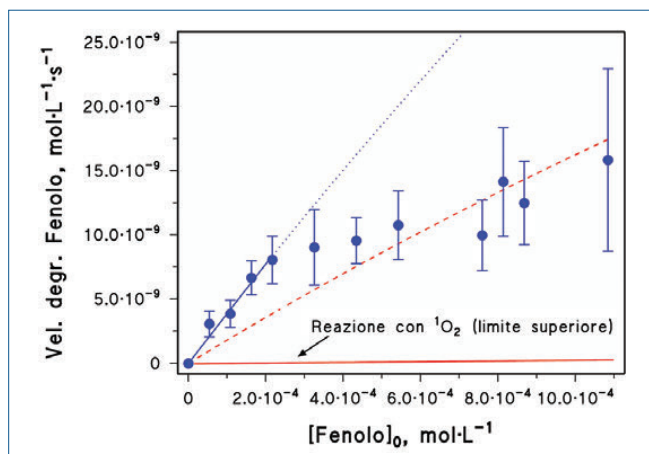


Fig. 1 - Velocità iniziale di degradazione del fenolo in funzione della concentrazione iniziale del fenolo stesso. La linea tratteggiata rossa rappresenta il fit dei dati sperimentali con il modello cinetico completo, mentre la linea continua blu è stata ottenuta con un modello semplificato, valido a basse concentrazioni di fenolo. La linea continua rossa rappresenta il limite superiore calcolato per la velocità di reazione tra fenolo e ¹O₂

Introduzione

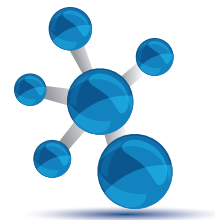
I processi fotochimici svolgono un ruolo importante nella degradazione dei contaminanti emergenti bio-refrattari nelle acque naturali [1]. Tali processi comprendono sia la fotolisi diretta, sia quella indiretta mediata da fotosensibilizzatori. Tra questi ultimi, la Materia Organica Dissolta Cromoforica (CDOM) in genere riveste un ruolo di primo piano [2]. La CDOM irradiata è infatti in grado di produrre diverse specie reattive transienti come il radicale ossidrilico ([•]OH), l'ossigeno singoletto (¹O₂) e gli stati di tripletto della CDOM (³CDOM*) [3]. Gli stati di tripletto sono coinvolti nella degradazione di diversi microinquinanti [4] ma, a causa della struttura complessa e ancora

parzialmente sconosciuta della CDOM, anche la natura di ³CDOM* è poco conosciuta. Ciò costituisce un ostacolo alla determinazione della reattività di ³CDOM* con gli inquinanti. Il problema può essere affrontato usando molecole modello per la CDOM, in grado di formare stati di tripletto dei quali si possano misurare le costanti di velocità di quenching mediante tecniche spettroscopiche veloci (laser flash photolysis o LFP). Purtroppo la LFP richiede la disponibilità di un apparato laser molto costoso e non distingue fra quenching fisico e chimico, sovrastimando così la reattività [5]. L'effettiva costante di velocità di reazione potrebbe essere determinata con esperimenti di irradiazione in stato stazionario, ma per farlo è necessario conoscere in modo molto approfondito la fotochimica e la fotofisica del sistema studiato. Per questa ragione, nessuna metodologia sperimentale era finora disponibile per misurare le effettive costanti di velocità di reazione. In questa tesi è stato sviluppato un metodo basato su esperimenti di irradiazione in stato stazionario al fine di produrre lo stato di tripletto del 4-carbossibenzofenone (³CBBP*). Tale molecola sembra essere un buon modello per la CDOM [6].

Risultati e discussione

La reattività di ³CBBP* è stata inizialmente studiata tramite esperimenti di quenching condotti dal dott. Marco Minella con la tecnica LFP. La costante di velocità dello pseudo-primo ordine del decadimento di ³CBBP* è stata misurata in funzione della concentrazione di diverse specie dissolte, fra cui l'ossigeno, il fenolo e l'alcool furfurilico (FFA). Le costanti di velocità

La Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni culturali ha assegnato il Premio di Laurea a Lorenzo Rapa, per la tesi "Studio sulla fotochimica del 4-carbossibenzofenone come molecola modello per le reazioni sensibilizzate dagli stati di tripletto nelle acque naturali".



di quenching ottenute rappresentano i limiti superiori per le effettive costanti di velocità di reazione, in quanto comprendono anche il quenching di tipo fisico [7]. Negli esperimenti di irradiazione sono stati preparati campioni contenenti CBBP e fenolo o CBBP e FFA. L'andamento nel tempo delle concentrazioni di fenolo e FFA ha permesso di ottenere le rispettive velocità iniziali di degradazione in funzione della concentrazione iniziale di substrato. Almeno in teoria, la degradazione del substrato può essere indotta da $^3\text{CBBP}^*$, $^1\text{O}_2$, $\cdot\text{OH}$, fotolisi diretta e altre reazioni non influenzate dalla luce. È stato possibile escludere gli ultimi tre processi, per cui le reazioni principali si riducono a $^3\text{CBBP}^*$ e $^1\text{O}_2$. Nel caso del fenolo, anche il contributo di $^1\text{O}_2$ può essere escluso a causa della reattività molto bassa fra queste due specie (Fig. 1). Abbiamo quindi potuto proporre un semplice modello cinetico in cui $^3\text{CBBP}^*$ è generato dall'irradiazione del CBBP ed è diseccitato per conversione interna e per interazione con O_2 e col fenolo. Tale modello prevede bene soltanto il tratto iniziale lineare della curva R_{Fenolo} vs. $[\text{Fenolo}]$, probabilmente a causa di processi addizionali non considerati quali le reazioni di ricombinazione radicalica (Fig. 1). Tuttavia, considerando solo il tratto lineare della curva non si deve conoscere la costante di velocità di quenching di $^3\text{CBBP}^*$ per calcolare la costante di velocità di reazione, per cui non è più necessario ricorrere a esperimenti di LFP.

A differenza del fenolo, FFA reagisce molto rapidamente con $^1\text{O}_2$ oltre che con $^3\text{CBBP}^*$ ed è necessario tenere in considerazione entrambi i processi nel modello cinetico, almeno a priori. In questo caso il modello prevede i dati sperimentali in maniera adeguata anche ad alte concentrazioni di FFA. La formazione di $^1\text{O}_2$ a partire da $^3\text{CBBP}^*$ non era mai stata quantificata prima di questo lavoro, tuttavia il contributo di $^1\text{O}_2$ alla degradazione di FFA non può superare il 17%, nemmeno nelle condizioni più favorevoli. Per questo motivo, la degradazione di FFA è principalmente dovuta a $^3\text{CBBP}^*$. Ciò è stato ulteriormente dimostrato da successivi esperimenti in acqua deuterata condotti dal dott. Luca Carena, i quali hanno permesso di stabilire l'effettiva efficienza di formazione di $^1\text{O}_2$ a partire da $^3\text{CBBP}^*$. Nonostante il modello predica molto bene tutti i dati sperimentali, anche in questo caso è opportuno considerare solo

il tratto lineare della curva per evitare il ricorso agli esperimenti di LFP.

Conclusioni

I dati sperimentali hanno permesso di sviluppare un protocollo per la misura della costante di velocità di reazione di una generica molecola M con $^3\text{CBBP}^*$. Il protocollo prevede quanto segue: (i) misura preliminare o ricerca in letteratura della costante di velocità di reazione tra M e $^1\text{O}_2$; (ii) misura della velocità iniziale di degradazione di M (R_M) indotta dal CBBP sotto irradiazione e studio delle condizioni a bassa[M] in cui il trend di R_M vs. [M] è lineare; (iii) se applicabile, quantificazione del contributo della fotolisi diretta di M e sottrazione della velocità di fotolisi da R_M per ottenere R'_M ; (iv) determinazione della pendenza m della retta R'_M vs. [M]; (v) uso di m per ottenere la costante di velocità di reazione. Sul lavoro di tesi è stato pubblicato un articolo disponibile al link: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2018/em/c8em00155c>

BIBLIOGRAFIA

- [1] K. Fenner, S. Canonica, L.P. Wackett, M. Elsner, *Science*, 2013, **341**, 752.
- [2] A. Pace, S. Barreca, *Curr. Org. Chem.*, 2013, **17**, 3032.
- [3] D. Vione, M. Minella, V. Maurino, C. Minero, *Chem-Eur. J.*, 2014, **20**, 10590.
- [4] K. McNeill, S. Canonica, *Environ. Sci-Proc. Imp.*, 2016, **18**, 1381.
- [5] S. Canonica, B. Hellrung, *J. Wirz, J. Phys. Chem. A*, 2000, **104**, 1226.
- [6] P. Avetta, D. Fabbri, M. Minella *et al.*, *Water Res.*, 2016, **105**, 383.
- [7] J.K. Hurley, H. Linschitz, A. Treinin, *J. Phys. Chem. - US*, 1998, **92**, 5151.

CBBP as Proxy of $^3\text{CDOM}^*$ in Natural Waters

We investigated the transformation of phenol and furfuryl alcohol (FFA) sensitised by irradiated 4-carboxybenzophenone (CBBP), a proxy for $^3\text{CDOM}^*$ in natural waters. We propose a methodology for the measurement of $^3\text{CBBP}^*$ reaction constants from steady-state irradiation experiments.