

EL PAPER DE L'OXIGEN EN LA FOTODEGRADACIÓ NATURAL EN AIGÜES SUPERFICIALS DELS RETARDANTS DE FLAMA ORGANOFOSFORATS

Alberto Cruz, Carme Sans i Antonella De Luca

EPOA, Departament d'Enginyeria Química i Química Analítica, Facultat de Química, Universitat de Barcelona. (Contacte: alberto.cral@gmail.com)

INTRODUCCIÓ

Els retardants de flama (RF) són substàncies que, incorporades als materials, inhibeixen o retarden la seva combustió. Aparells elèctrics, mobles, matalassos i cortines...els retardants de flama tenen aplicació a gairebé qualsevol element de la llar. La seva gran producció i ús, però, provoquen l'alliberament continu d'importants quantitats al medi.

La persistència d'aquests compostos a les aigües superficials [1] ha motivat l'estudi de la seva degradació natural en el medi. D'entre tots els processos de transformació possibles, els mecanismes que impliquen l'efecte de la llum del Sol han estat, sens dubte, dels que més interès han suscitat dins la comunitat científica.

Aquest projecte es centra en l'estudi dels retardants de flama organofosforats (RFO), els més emprats en l'actualitat.

Treballs recents en aquest àmbit [2] mostren com alguns RFO, tot i presentar una baixa capacitat d'absorció de la radiació solar, esdevenen degradats després d'un cert temps d'exposició a la llum natural.

Hipòtesi, basada en els resultats de [2]:



1. Els RFO absorbeixen radiació solar i les seves molècules s'exciten.
2. L'energia excès és transferida a l'oxigen dissolt de l'aigua.
3. L'oxigen passa a un estat de major energia i es genera oxigen singlet.
4. Aquesta espècie, molt oxidant, degrada les molècules de RFO.



OBJECTIUS

Demostrar el mecanisme indirecte de degradació natural dels RFO en aigües superficials



Com?

Detecció d'oxigen singlet, ${}^1\text{O}_2$, al medi de reacció

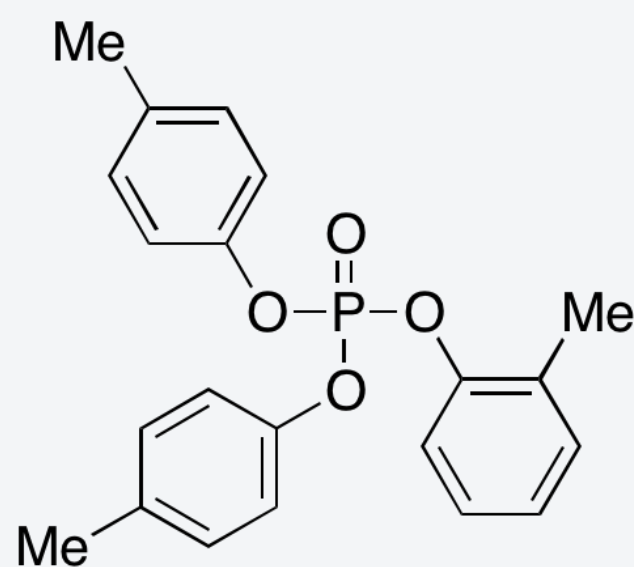
Objectiu específics:

1. Estudiar la viabilitat dels experiments de fotoblanqueig d'una sonda química per detectar la presència de ${}^1\text{O}_2$.
2. Estudiar la viabilitat de la resonància paramagnètica electrònica (RPE) com a tècnica per detectar ${}^1\text{O}_2$.

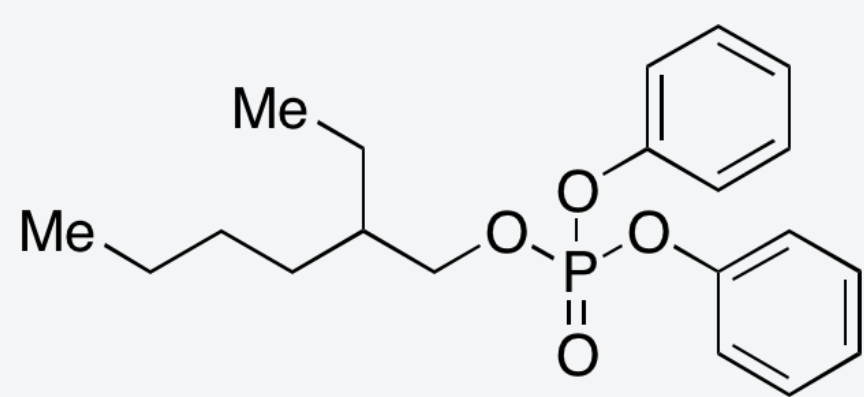
MATERIALS I MÈTODES

Compostos en estudi

1. Baixa absorció de la radiació solar, però suficient per iniciar el procés (veure hipòtesi).
2. Baixa solubilitat en aigua.
3. Dissolts en metanol pur, perden la seva capacitat d'absorció.



Trimetil fenil fosfat (TMFF)



2-Etilhexil difenil fosfat (EHDF)

Experiments de fotoblanqueig

En què consisteixen?

RFO + Radiació solar + Sonda química

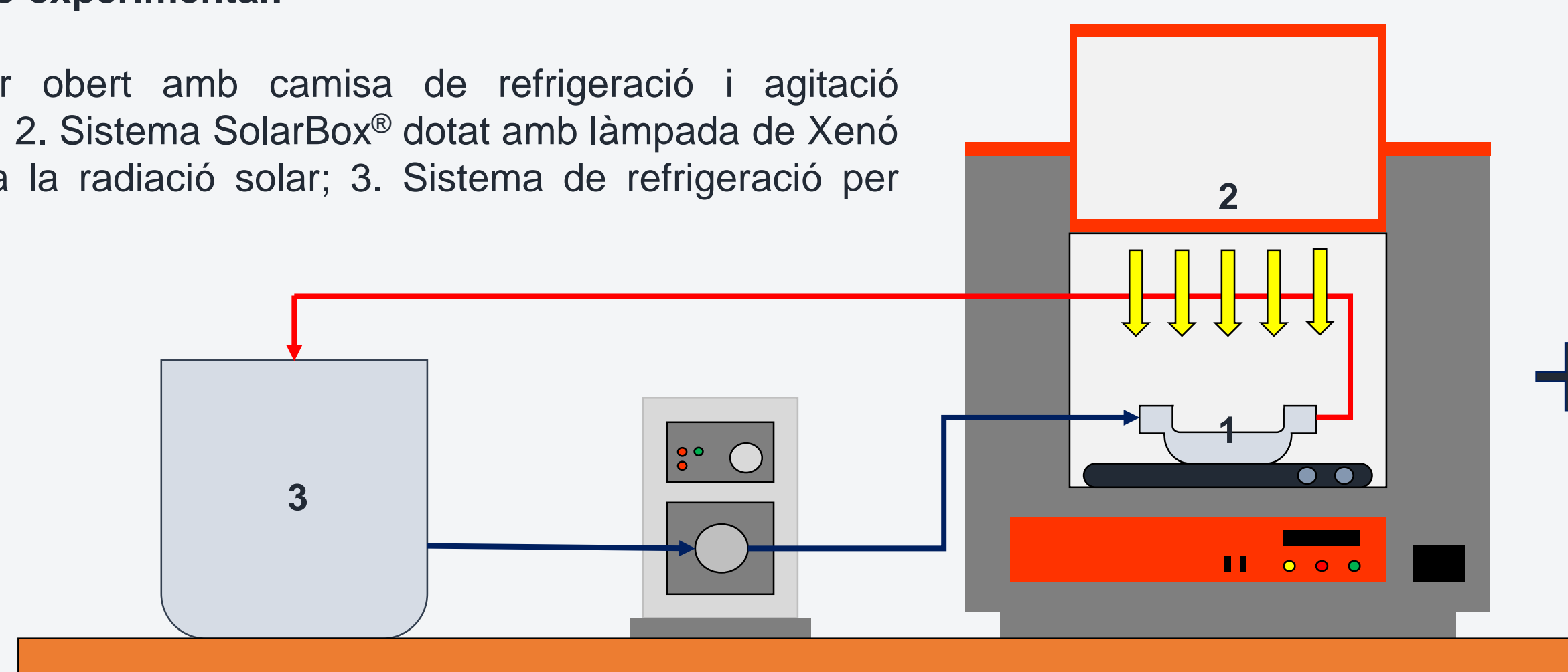
Capacitat per generar ${}^1\text{O}_2$ a l'aigua, quan s'exciten

Provoca l'excitació dels RFO quan és absorbida per les seves molècules

Reacciona específicament amb ${}^1\text{O}_2$ i forma un altre compost (per tant, desapareix).

Instal·lació experimental:

1. Reactor obert amb camisa de refrigeració i agitació magnètica.
2. Sistema SolarBox® dotat amb làmpada de Xenó que simula la radiació solar;
3. Sistema de refrigeració per aigua.



+
Monitoreig de la concentració de la sonda química

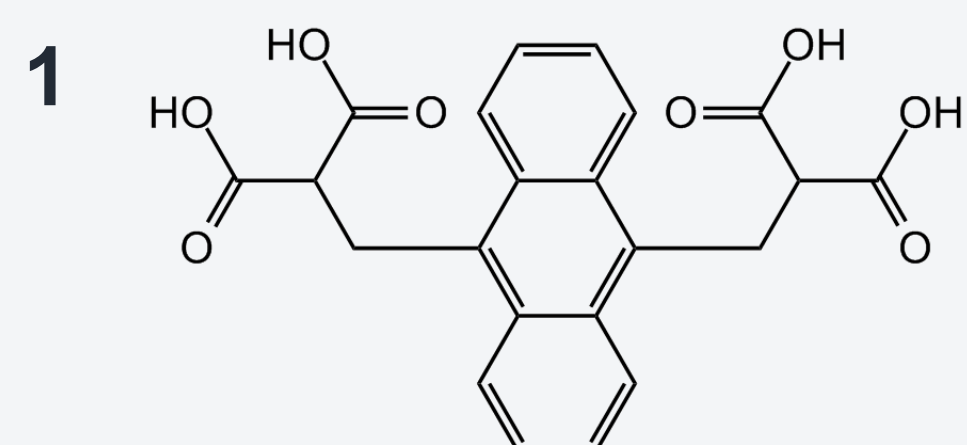
Un decrement de la concentració de la sonda química amb el temps de reacció voldrà dir que s'està generant oxigen singlet i, per tant, el mecanisme quedarà demostrat [3].

Proves de resonància paramagnètica electrònica

S'irradia, amb llum solar simulada, una mescla de RFO i una sonda química. La sonda ha de ser capaç de formar una nova espècie radical (amb electrons desaparellats) quan reaccioni específicament amb ${}^1\text{O}_2$. Durant la resonància, els electrons desaparellats s'exciten i es genera una senyal característica per al nou radical format. Amb l'aparició d'aquesta senyal, queda demostrada la presència d'oxigen singlet al medi de reacció [3].

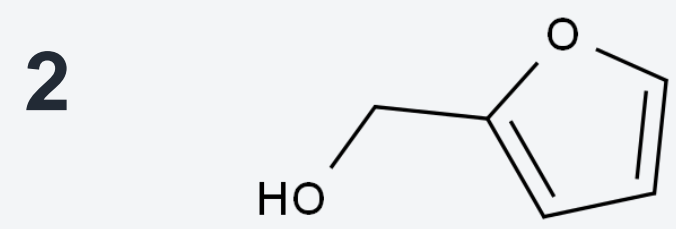
PRIMERS RESULTATS I DISCUSSIÓ

Dues alternatives de sonda química per als experiments de fotoblanqueig:



Àcid 9,10-Antracèdill-bis(metilè) dimalònic (AABMD)

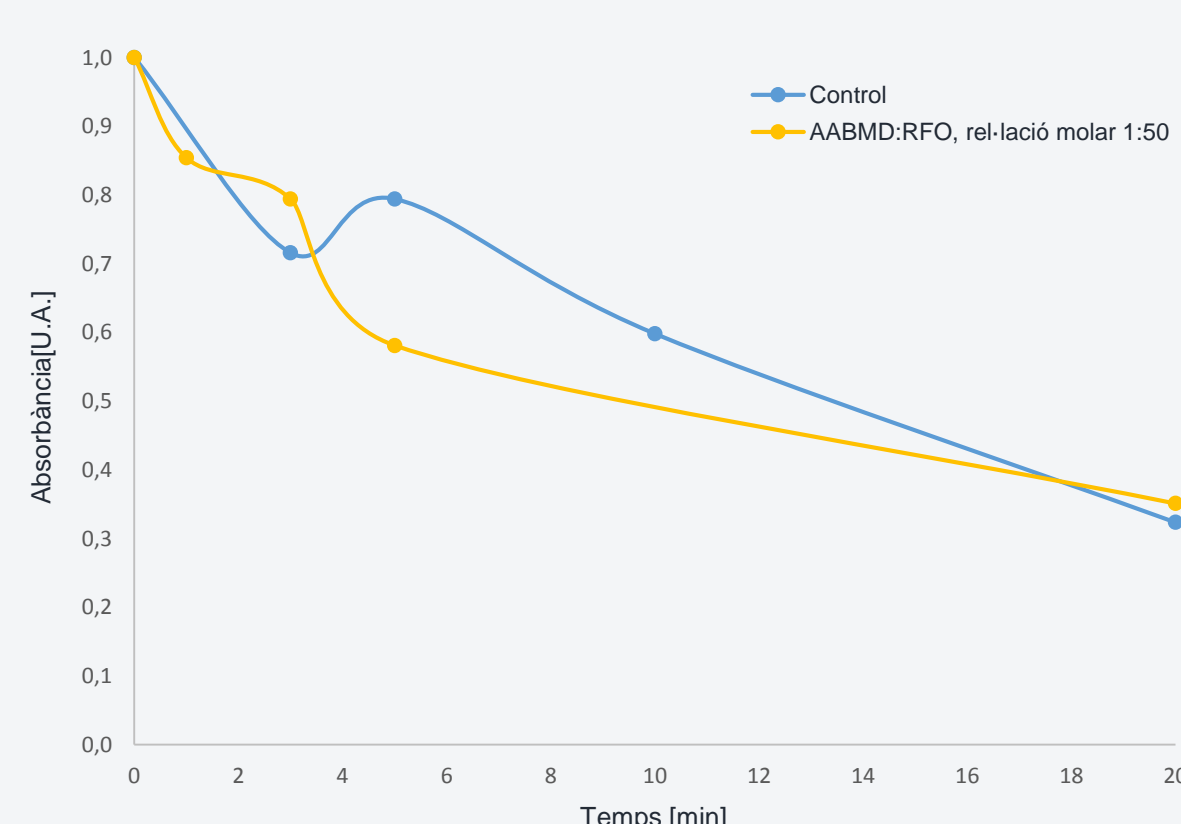
La concentració d'AABMD pot monitoritzar-se mitjançant espectrofotometria UV-Vis d'una manera senzilla. La detecció d'alcohol furfúric, per la seva banda, requereix la preparació d'un mètode cromatogràfic. Per tant, es decideix provar primer amb l'AABMD.



Alcohol furfúric

Els resultats pels experiments de control (AABMD, 5 mg/L) mostren com el compost es degrada per fotòlisi directa. Si el que es vol observar és la desaparició d'aquest compost per la seva reacció amb l'oxigen singlet, tot indica que la sonda química escollida no és l'adequada.

A més, com l'AABMD absorbeix radiació al mateix rang que els RFO (per sobre dels 400 nm), s'estableix una competència per la llum entre ambdues espècies, amb la qual cosa els RFO no arriben a excitar-se. Aquests problemes es podrien resoldre afegint més RFO per tal de superar l'AABMD en absorptivitat molar, però la seva concentració té un valor límit, ja que són substàncies molt poc solubles.



CONCLUSIONS INTERMÈDIES

1. Per a la detecció de l'oxigen singlet en el medi de reacció mitjançant experiments de fotoblanqueig és necessària una sonda química estable a la llum solar. D'aquesta manera, es pot assegurar que els RFO s'exciten i que la desaparició de la sonda és deguda només a l'efecte de la seva reacció amb ${}^1\text{O}_2$.
2. L'alcohol furfúric compleix els requeriments anteriorment citats. Per al seu monitoreig, però, caldrà preparar un mètode específic de cromatografia líquida d'alta resolució.
3. Treball futur: 1) experiments de fotoblanqueig amb alcohol furfúric com a sonda química y 2) proves de RPE per reforçar la probable demostració del mecanisme proposat.

Referències

- [1] Cristale, J.; Ramos, D.; Dantas, R.; Machulek, A.; Lacorte, S.; Sans, C.; Esplugas, S. (2016) Can activated sludge treatments and advanced oxidation processes remove organophosphorous flame retardants? *Environmental Research* 144, 11-18.
- [2] Cristale, J.; Dantas, R.; De Luca, A.; Sans, C.; Esplugas, S.; Lacorte, S. (2016) Role of oxygen and DOM in sunlight induced photodegradation of organophosphorous flame retardants in river waters. *Journal of Hazardous Materials* (accepted)
- [3] Zhao, B. J.; Yin, J.; Bilski, P. J.; Chignell, C. F.; Roberts, J. E.; He, Y. Y. (2009) Enhanced photodynamic efficacy towards melanoma cells by encapsulation of Pc4 in silica nanoparticles. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 241, 163-172.