

DETERMINACIÓN DEL RENDIMIENTO CUÁNTICO DE FOTODEGRADACIÓN DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS POR APLICACIÓN DE MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS

Adriana Mangani, Rosmari López, Fabio Balverdi de Abreu, Olga S. Herrera, María Isela Gutierrez

Departamento de Química. Facultad de Ciencias Naturales. Universidad Nacional de la Patagonia San Juan Bosco. Comodoro Rivadavia (9000). Chubut. Argentina.
amangani@unpata.edu.ar

Introducción: Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) se encuentran presentes en el aire, sedimentos y agua y debido a su ecotoxicidad son considerados como contaminantes prioritarios por agencias de protección ambiental. La emisión de fluorescencia sincrónica (EFS) es una herramienta sencilla y sensible para determinar la presencia de PAH. Sin embargo, el gran solapamiento espectral dificulta el análisis individual de PAH presentes en mezclas. El empleo de técnicas quimiométricas, como la regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS), ha permitido determinar simultáneamente componentes de mezclas complejas (1).

En este trabajo se estudió la fotodegradación UV de una mezcla de tres PAH: naftaleno (NAF), fenantreno (FEN) y criseno (CRI). Empleando EFS combinada con PLS se obtuvo el rendimiento cuántico de fotodegradación de cada PAH en la mezcla, el cual es un indicador de la cantidad de fotones de luz que se necesita en la transformación para una cierta cantidad de sustrato y es un parámetro clave para caracterizar la degradación fotoquímica del mismo.

Objetivo: Determinar el rendimiento cuántico de fotodegradación simultánea por radiación UV de tres PAH en solución empleando fluorescencia sincrónica combinada con herramientas quimiométricas.

Parte experimental: Para construir el modelo PLS se prepararon 30 soluciones de una mezcla conteniendo NAF, FEN y CRI en los intervalos 1,03-9,71 μM , 0,560-5,28 μM y 0,378-3,56 μM , respectivamente. Para la calibración se seleccionaron 20 diluciones y las 10 restantes se emplearon para validar el modelo de calibración. Se registraron espectros de absorbancia y de EFS con un $\Delta\lambda = 50$ nm de soluciones de los componentes puros y de mezclas.

La fotodegradación se realizó empleando una lámpara de baja presión de mercurio (253,7 nm, 6 W) como fuente de irradiación. Se empleó como actinómetro ferrioxalato de potasio que posee un rendimiento cuántico de 1,25 a 253,7 nm (2). El ferrioxalato de potasio fue obtenido a partir de una solución de alumbre férrico y una solución ácida de oxalato de potasio siguiendo el procedimiento de Bexendale y Bridge (3).

Los experimentos se realizaron por duplicado con soluciones aireadas a temperatura ambiente (25 ± 2 °C) con agitación permanente.

Se empleó el algoritmo de calibración multivariante PLS del programa Minitab 14.

Resultados: Se determinó, empleando validación cruzada, que son necesarios 3 componentes principales para la construcción del modelo PLS. Las regiones espectrales se restringieron al intervalo 315-380 nm. El análisis de la regresión PLS se llevó a cabo empleando diversos parámetros estadísticos ($P < 0,05$, error estándar de calibración, suma de los errores residuales cuadráticos de predicción (PRESS), R^2 de calibración y R^2 de predicción, ambos $> 0,99$) y sugieren que el modelo es adecuado y

que su habilidad predictiva permite la determinación simultánea de los tres componentes sin separación previa.

Los rendimientos cuánticos a 253,7 nm de fotodegradación para el NAF, FEN y CRI en n-hexano obtenidos fueron 0,31 (\pm 0,04), 0,015 (\pm 0,002) y 0,021 (\pm 0,003), respectivamente.

Conclusión: Los rendimientos cuánticos de fotodegradación simultánea de los componentes una mezcla de PAH pueden ser obtenido por el empleo combinado de espectrometría de emisión de fluorescencia y herramientas de calibración multivariada.

Referencias:

- (1) Brereton R. G. Introduction to multivariate calibration in analytical chemistry. Analyst, 125, 2125 (2000).
- (2) Hatchard C.G., Parker C.A. A new sensitive chemical actinometer. II. Potassium Ferrioxalate as a standard chemical actinometer. Proc. R. Soc. Lond. A, 235, 518 (1956).
- (3) Baxendale J. H., Bridge, N. K. The photoreduction of some ferric compounds in aqueous solution. J. Phys. Chem. 59, 783 (1955).

Agradecimientos: A la Lic. Analía Alís y al CIUNPAT-UNPSJB.