

### 1-Introducción general

#### 1.1-Estructura y composición de la atmósfera

La atmósfera es una mezcla de diferentes gases y aerosoles (partículas sólidas y líquidas en suspensión) que envuelve a la Tierra y cuya altura es menor al 0,4 % del diámetro terrestre. Está compuesta mayoritariamente (99,95%) por nitrógeno (78,08%), oxígeno (20,94%) y argón (0,93%). CO<sub>2</sub>, neón y helio están presentes como trazas (0,04%). La fracción remanente de la atmósfera (0,01%) está compuesta por una mezcla compleja de cientos de gases, entre los cuales el más abundante es metano (1,7 ppm) (Tabla 1-1) constituyendo un sistema complicado y frágil. La atmósfera terrestre contiene además cantidades variables de agua en forma de vapor cuya concentración depende directamente de la temperatura. La atmósfera presenta una composición homogénea en cuanto a sus constituyentes químicos mayoritarios, pero en sí no es un sistema físicamente uniforme, ya que las condiciones de presión y temperatura en la atmósfera varían significativamente con la altitud. En base a las variaciones de temperatura y presión, se divide a la atmósfera en diferentes regiones o capas. La capa atmosférica más cercana a la superficie terrestre se denomina troposfera ( $\leq 10-15$  km de altitud). Contiene el 75% de la masa gaseosa de la atmósfera y esta separada de la siguiente capa, la estratosfera ( $\approx 10-50$  km de altitud) por la tropopausa ( $\approx 10-15$  km). Si bien se considera a la tropopausa como una barrera entre la troposfera y la estratosfera, resulta cada vez más evidente que ambas capas están íntimamente relacionadas. Las capas más externas se denominan mesosfera y termosfera (Finlayson-Pitts, 2000).

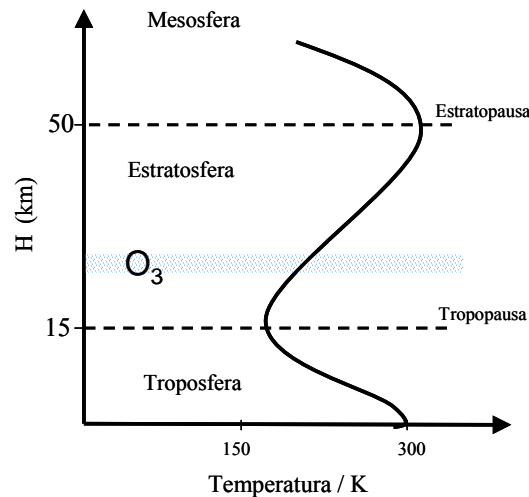
El perfil de temperatura en la atmósfera muestra un gradiente negativo neto con el aumento de la altitud, pero presenta “inversiones” o zonas donde la temperatura aumenta con el aumento de la altitud (Figura 1-1). Debido al calentamiento de la superficie terrestre por la absorción de radiación solar, la capa de aire en contacto con ella se calienta y tiende a subir, produciendo un fuerte efecto de mezclado vertical. De este modo, sustancias liberadas a la atmósfera en la superficie terrestre pueden alcanzar la tropopausa en tiempos relativamente cortos (pocos días) dependiendo de las condiciones climáticas. Precipitaciones, nubes y vapor de agua se hallan casi exclusivamente en la troposfera, generando un mecanismo muy

eficiente de “limpieza” de los contaminantes allí presentes (Finlayson-Pitts, 2000; Ravishankara, 2003; Seinfeld, 1998; Gligorovski, 2005).

**Tabla 1-1:** Composición química de la atmósfera (Brasseur, 1999)

Constituyente	Formula química	Concentración (en aire seco)	Fuente principal
Nitrógeno	N <sub>2</sub>	78,08%	
Oxígeno	O <sub>2</sub>	20,95%	
Argón	Ar	0,93%	
Dióxido de carbono	CO <sub>2</sub>	350 ppmv	Biosfera, océanos, combustión
Neón	Ne	18,18 ppmv	
Helio	He	5,24 ppmv	
Metano	CH <sub>4</sub>	1,7 ppmv	Biogénico, antropogénico
Hidrógeno	H <sub>2</sub>	0,55 ppmv	Biogénico, antropogénico y fotoquímico
Oxido nitroso	N <sub>2</sub> O	0,31 ppmv	Biogénico, antropogénico
Monóxido de carbono	CO	50-200 ppbv	Fotoquímico, antropogénico
Ozono (troposférico)	O <sub>3</sub>	10-500 ppbv	Fotoquímico
Ozono (estratosférico)	O <sub>3</sub>	0,5-10 ppm	Fotoquímico
Compuestos orgánicos volátiles no-metano		5-20 ppbv	Biogénico, antropogénico
Halocarbonados		3,8 ppbv	85% antropogénico
Óxidos de Nitrógeno	NO <sub>x</sub>	10 ppt - 1 ppm	Biogénico, antropogénico
Amoníaco	NH <sub>3</sub>	10 ppt - 1 ppb	Fotoquímico, antropogénico
Nitratos	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1 ppt - 10 ppb	Fotoquímico
Amonios	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	10 ppt - 10 ppb	Fotoquímico
Radical hidroxilo	OH <sup>·</sup>	0,1 - 10 ppt	Fotoquímico
Hidroperóxido	HO <sub>2</sub>	0,1 - 10 ppt	Fotoquímico
Peróxido de hidrógeno	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,1 - 10 ppb	Fotoquímico, volcánico, antropogénico
Formaldehído	H <sub>2</sub> C=O	0,1 - 1 ppb	Biogénico
Dióxido de azufre	SO <sub>2</sub>	10 ppt - 1 ppb	Biogénico, antropogénico
Dimetil sulfóxido	CH <sub>3</sub> SOCH <sub>3</sub>	10 - 100 ppt	Fotoquímico, volcánico, antropogénico
Disulfuro de carbono	CS <sub>2</sub>	1 - 300 ppt	Biogénico, antropogénico
Sulfuro de carbonilo	OCS	500 pptv	Biogénico, volcánico antropogénico
Sulfuro de hidrógeno	H <sub>2</sub> S	5 - 500 ppt	Biogénico, volcánico
Sulfatos	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	10 ppt - 10 ppb	Fotoquímico, antropogénico

Como ya se mencionó, la temperatura disminuye en general con la altitud, pero muestra un perfil no lineal. En la troposfera, el gradiente de temperatura en función de la altitud es negativo y varía linealmente hasta la tropopausa. En esta capa de transición se comienza a observar un aumento de la temperatura con la altitud que se mantiene hacia la estratosfera.



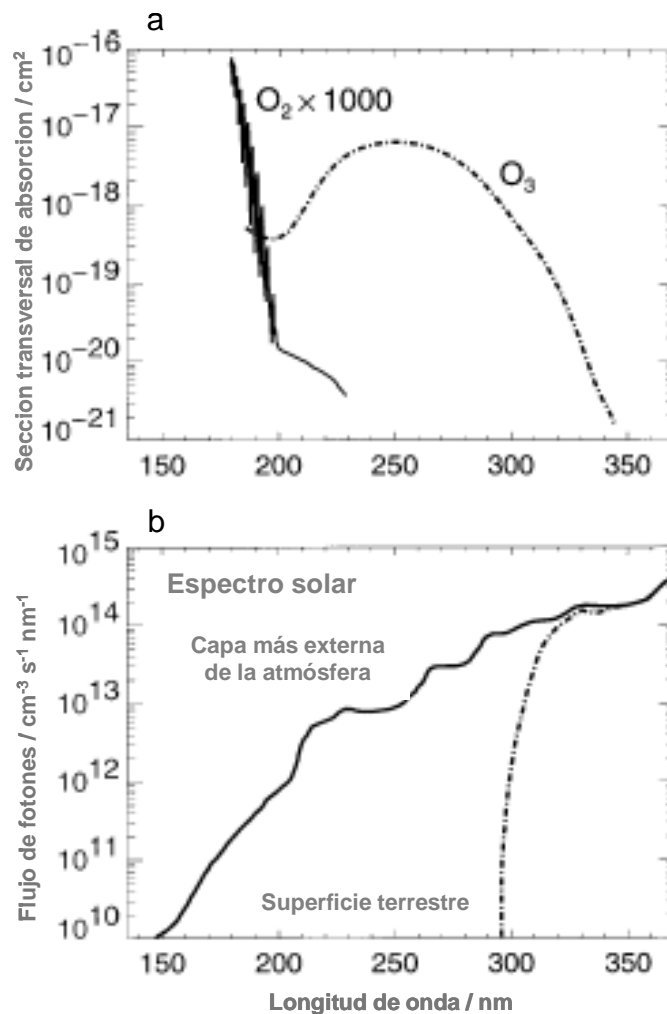
**Figura 1-1:** Esquema de la variación de la temperatura con la altitud a latitudes medias en la atmósfera terrestre.

Este cambio en el comportamiento se explica mediante una serie de reacciones fotoquímicas, donde participan las moléculas de ozono y oxígeno, conocidas por el ciclo de Chapman, (Finlayson-Pitts, 2000) que son responsables de generar y mantener la concentración estacionaria de ozono en la estratosfera:



El ozono estratosférico es esencial para la vida sobre la Tierra debido a que absorbe eficientemente la radiación de longitud de onda menor a 290 nm. La radiación que llega a la troposfera se denomina radiación actínica y está compuesta, por lo tanto, de longitudes de onda mayores a 290 nm (Figura 1-2). Dos importantes consecuencias se derivan de este fenómeno: primero, la fotoquímica que se desarrolla en la troposfera se limita solo a las moléculas que pueden absorber radiación de longitud de onda mayor a 290 nm (Palm et al.,

1999) y segundo, el incremento de la temperatura en la estratosfera. Mientras que la molécula de ozono puede absorber radiación en un amplio rango de longitud de onda (entre 200-310 nm), la reacción de fotólisis de la molécula de ozono para formar una molécula de oxígeno y un radical O (reacción (4) del ciclo de Chapman) solo requiere energía equivalente a 310 nm. Por lo tanto, el exceso de energía absorbida por la molécula de ozono en dicha reacción es liberado en forma de calor. La reacción (2) contribuye también en menor medida al calentamiento de la estratosfera.



**Figura 1-2:** a) Sección transversal de absorción de las moléculas de O<sub>2</sub> y O<sub>3</sub>, principales responsables de la absorción de radiación UV en la atmósfera. b) Espectros de la radiación solar en la región UV en la capa más externa de la atmósfera y en la superficie terrestre (Ehhal 1999).

## 1.2-La Química en la atmósfera

La química en la atmósfera es gobernada en amplia medida por la radiación solar. Tanto la fotólisis directa o la reacción de un compuesto con especies reactivas oxidantes (radical OH<sup>•</sup>, óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), y O<sub>3</sub>) dependen de la intensidad de la radiación ingresante en la atmósfera. Desde este punto de vista, la radiación solar es considerada como un rayo con un ángulo de colimación constante (0,5°) y es caracterizada por la constante solar, definida como la intensidad de luz por unidad de área perpendicular a la dirección de propagación de la luz. El valor promedio de dicha constante solar es 1368 W m<sup>-2</sup>. Otro parámetro de interés es el flujo solar por intervalo de longitud de onda. Fuera de la atmósfera, el flujo solar es constante (similar a la emisión de un cuerpo negro a la temperatura de 5770 K). Sin embargo, la distribución espectral es modificada tanto por la absorción como por la dispersión (*scattering*) debido a la presencia de diversos constituyentes atmosféricos. Es por la presencia de estas especies absorbentes que la fotoquímica en la troposfera se limita a las reacciones que son capaces de utilizar solo radiación de  $\lambda > 290$  nm. Cabe aclarar que en términos generales la radiación actínica se define como la radiación global proveniente de todas direcciones, pero debido a lo explicado anteriormente, en el campo de la fotoquímica atmosférica significa la radiación capaz de causar reacciones fotoquímicas.

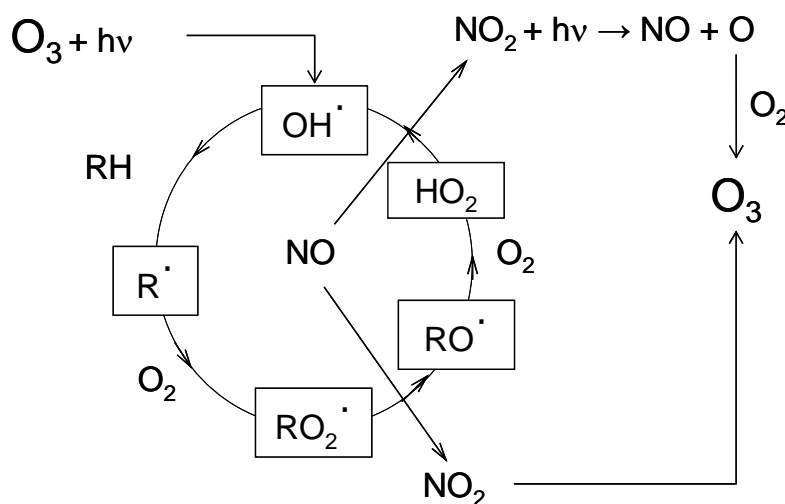
Dentro de este grupo de reacciones químicas se encuentran las reacciones de degradación y formación de ozono, cuya presencia en la atmósfera es fundamental para el mantenimiento de las condiciones de vida sobre la superficie terrestre. Estos equilibrios químicos son muy complejos, y se llevan a cabo no solo en fase gaseosa sino también adsorbidos sobre la superficie de pequeñas partículas sólidas o líquidas (aerosoles), las cuales por su reducido tamaño pueden persistir en la atmósfera y ser transportadas largas distancias (Ballschmiter, 1992; Goolsby, 1997; McMurry, 2000; Rudich, 2002). En estas reacciones participan distintas especies químicas, dentro de las que se encuentran fundamentalmente radicales OH<sup>•</sup> (ruta de degradación principal de compuestos orgánicos en la atmósfera), óxidos de nitrógeno, óxidos de carbonos y gran número de moléculas orgánicas (Ehhalt, 1999; Finlayson-Pitts, 2000). La presencia de estas últimas en la atmósfera se ha elevado drásticamente desde la década del treinta, debido al fuerte desarrollo industrial (productos agropecuarios, industria de polímeros, producción de nuevos solventes, etc. los que finalmente son liberados a la atmósfera) y al uso de combustibles de origen mineral. En la mayoría de los casos, los efectos de estas sustancias en el equilibrio químico global aún no han sido esclarecidos.

### 1.2.1-Los protagonistas: O<sub>3</sub>, NO<sub>3</sub><sup>•</sup> y OH<sup>•</sup>

Desde hace varias décadas, se ha identificado en el aire contaminado de áreas urbanas la presencia de NO<sub>x</sub> (= NO + NO<sub>2</sub>), proveniente del escape de automóviles, y diversos compuestos orgánicos volátiles y semivolátiles (COVs), los cuales pueden sufrir reacciones fotoquímicas y producir contaminantes secundarios, como O<sub>3</sub> y nitrato de peroxiacetilo (PAN) en fase gaseosa. La reacción general que describe este proceso es:

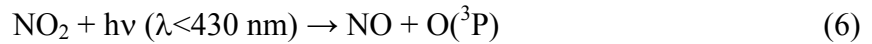


En la troposfera, los principales oxidantes de compuestos orgánicos en fase gaseosa son OH<sup>•</sup> y O<sub>3</sub> durante el día. NO<sub>3</sub><sup>•</sup> es el oxidante más importante durante la noche. Las tres especies oxidantes en fase gaseosa están relacionadas en un complicado equilibrio fotoquímico. En la Figura 1-3 se muestra un esquema de la producción de O<sub>3</sub> y las reacciones de los oxidantes con COVs (RH en la Figura 1-3) en fase gaseosa en la troposfera.



**Figura 1-3:** Esquema de la producción de O<sub>3</sub> y ciclo de OH/NO<sub>x</sub> y VOCs en fase gaseosa en la troposfera.

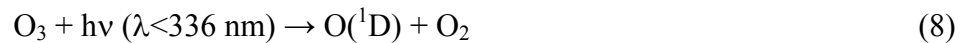
El O<sub>3</sub> juega un rol central en la química troposférica. Es una especie altamente tóxica y reactiva, capaz de absorber radiación UV y visible, generando así protección UV y participando en el efecto invernadero. En la década del 50 Blacet (1952) identificó a la fotodisociación de NO<sub>2</sub> como la única fuente considerable de O<sub>3</sub> antropogénico:



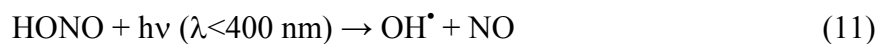
Donde M es una molécula inerte que interviene en la reacción pero que no se consume. El rol de la molécula M es el de absorber parte del exceso de energía liberada por la reacción exortérmica y prevenir la descomposición espontánea de la molécula de O<sub>3</sub>.

Una fuente adicional de O<sub>3</sub> troposférico proviene de incursiones esporádicas de aire estratosférico, así como de fuentes naturales de NO<sub>2</sub>. La vida media del O<sub>3</sub> es relativamente larga, por ende es activo también como oxidante nocturno. El pico máximo de concentración de ozono se registra al mediodía, correspondiendo al mínimo en la concentración de NO<sub>2</sub>.

El radical OH<sup>•</sup> es considerado como el “detergente” troposférico en presencia de radiación solar por su fuerte capacidad oxidante de compuestos orgánicos y porque su producción es esencialmente fotolítica. La mayor fuente de OH<sup>•</sup> es el átomo de oxígeno electrónicamente excitado, O(<sup>1</sup>D), generado por la fotólisis de O<sub>3</sub>, que posteriormente reacciona con moléculas de agua:



Solo una fracción de O(<sup>1</sup>D) producido en la fotólisis de O<sub>3</sub> genera OH, el resto se desactiva a O(<sup>3</sup>P), el cual puede producir nuevamente O<sub>3</sub> (reacción 7). La humedad relativa ambiente juega un rol importante en la cantidad de OH producido. En áreas contaminadas existen fuentes adicionales de OH, tales como la fotólisis de ácido nitroso gaseoso y de peróxido de hidrógeno:



El radical nitrato, NO<sub>3</sub><sup>•</sup> es importante en la química nocturna como oxidante de COV mediante reacción de abstracción de átomos de hidrógeno. Es formado a partir de NO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub> (reacción 13), pero debido a la fuerte absorción de la radiación visible (620-670 nm) se descompone por dos posibles canales de fotodisociación (reacciones 14 y 15):



En general los COVs presentes en la troposfera reaccionan con cada uno de los oxidantes antes mencionados y su tiempo de vida media ( $\tau$ ) dependerá de las concentraciones de cada reactivo  $[X]$  y del mecanismo de reacción por el cual son degradados (ecuación 16).

$$\tau = \frac{1}{k_p [X]} \quad (16)$$

Concentraciones típicas en fase gaseosa de las especies oxidantes en la troposfera son  $[\text{OH}^*]=1 \times 10^6$  moléculas  $\text{cm}^{-3}$ ,  $[\text{O}_3]=100$  ppb y  $[\text{NO}_3^*]=50$  ppt. En estas condiciones las reacciones químicas más significativas en la troposfera son: alcanos con  $\text{OH}^*$  ( $\tau_{\text{n-butano}}=5$  días), alquenos con  $\text{OH}^*$  ( $\tau_{\text{2-buteno}}=4,3$  h),  $\text{O}_3$  ( $\tau_{\text{2-buteno}}=36$  min) y  $\text{NO}_3$  ( $\tau_{\text{2-buteno}}=35$  min), alquinos con  $\text{OH}^*$  ( $\tau_{\text{acetileno}}=14$  días), compuestos aromáticos con  $\text{OH}^*$  ( $\tau_{\text{tolueno}}=2$  días) y aldehídos con  $\text{OH}^*$  ( $\tau_{\text{formaldehído}}=1,2$  días) y  $\text{NO}_3$  ( $\tau_{\text{formaldehído}}=16$  días) (Finlayson-Pitts, 2000).

### 1.2.2-Los aerosoles en la atmósfera: la química heterogénea

La pérdida de visibilidad es una característica asociada a la polución ambiental. Se genera por la presencia de partículas suspendidas en el aire capaces de dispersar la luz. La dispersión de la luz solar afecta directamente al clima, ya que altera la cantidad de radiación solar capaz de alcanzar la superficie terrestre (Finlayson-Pitts, 2000, Seinfeld, 1998). En las capas más bajas de la atmósfera la presencia de partículas que absorben radiación visible o infrarroja conlleva a un incremento de la temperatura a ese nivel (Hansen, 1997). Dicho fenómeno podría causar aumento de la evaporación y por lo tanto disminución de los procesos de formación de nubes. Más aún, los aerosoles podrían actuar como superficies reactivas para numerosas reacciones químicas y convertirse así en fuente de pérdidas de especies reactivas de la atmósfera, afectando la fase gaseosa atmosférica (Ravishankara, 2003).

El contenido de aerosoles en la atmósfera es muy variado y se piensa que ha aumentado desde el desarrollo de la era industrial (IPCC, 2001). La concentración de partículas en la atmósfera, aún en zonas despobladas, se estima mayor de  $10^8$  partículas  $\text{cm}^{-3}$ . Los aerosoles atmosféricos



se caracterizan por una amplia variación en composición, tamaño y distribución espacial. Debido a las diferencias en el perfil de temperatura, dinámica y composición química de las dos capas más relevantes de la atmósfera, se suele diferenciar a los aerosoles en troposféricos y estratosféricos. Ambos tipos de aerosoles son en realidad marcadamente diferentes. En la estratosfera se encuentran aerosoles de ácidos sulfúrico y nítrico, afectados principalmente por la actividad volcánica (Myhre, 2004a), mientras que en la troposfera se concentran una amplia gama de aerosoles, de origen biogénico y antropogénico (ver 1.2.2.2).

### **1.2.2.1- Definiciones y características**

Los aerosoles conforman las fases sólida y líquida de la atmósfera. Son suspensiones relativamente estables de partículas (materia particulada) sólidas o líquidas de diámetros entre 0,002 y 100  $\mu\text{m}$ . El límite inferior no ha sido claramente definido. El límite superior corresponde al tamaño de partículas de arena muy fina, que debido a esto no pueden permanecer períodos de tiempo prolongados en la atmósfera. Partículas mayores, como gotas de lluvia o granizo, no son considerados como aerosoles atmosféricos. Con respecto a la química atmosférica, las partículas de relevancia poseen un diámetro entre 0,002 y 10  $\mu\text{m}$ .

Los aerosoles pueden ser clasificados en primarios o secundarios. Los primeros son emitidos directamente en la atmósfera y, por lo general, poseen un diámetro mayor de 1  $\mu\text{m}$ . Entre ellos se encuentran polvos, aerosoles marinos y carbonosos (hollín y materia orgánica). Los segundos son formados directamente en la atmósfera a partir de precursores químicos por procesos heterogéneos, donde se involucra la conversión fase gaseosa-partículas. Poseen un diámetro menor a 1  $\mu\text{m}$  y contienen mezclas de sulfatos, nitratos y varios compuestos orgánicos (Seinfeld, 1998). Sin embargo, la clasificación por tamaño no es concluyente, ya que aerosoles primarios pueden presentar diámetros menores a 1  $\mu\text{m}$ . La relevancia de cada tipo de aerosol depende del proceso particular que se examine, posición geográfica y de la química atmosférica local. El rol de un tipo de partícula dado en los procesos atmosféricos depende de su concentración, masa, tamaño, composición química y propiedades ópticas, siendo el tamaño el parámetro más importante en lo referido a efectos sobre la salud, visibilidad y clima. (Finlayson-Pitts, 2000).

### **1.2.2.2- Aerosoles en la troposfera: tipos de aerosoles**

En contraste a la situación en la estratosfera, en donde se hallan principalmente aerosoles sulfúricos y nítricos, la troposfera presenta una gran variedad de aerosoles, tanto de origen biogénico como antropogénico (Tabla 1-2). Sin considerar los aerosoles marinos (*sea-salt*), los sulfatos y nitratos representan la fracción mayoritaria. Eventualmente los aerosoles de materia orgánica pueden llegar a constituir la fracción mayoritaria (Seinfeld, 1998), en particular en latitudes medias continentales y en regiones de selva tropical (Andreae, 1997). Su distribución geográfica es inhomogénea debido a la vida media relativamente corta de los aerosoles en la troposfera (Raes, 2000).

**Tabla 1-2:** Clasificación de aerosoles de acuerdo a su composición química

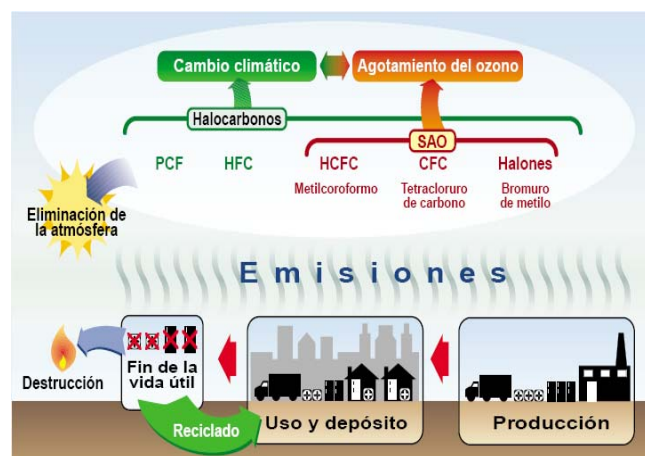
Aerosol	Tipo	Composición	Relevancia atmosférica	Fuente
Orgánico	Primario y secundario	10-70% p/p compuestos orgánicos de alto peso molecular no identificados	Superficies reactivas heterogéneas para variadas reacciones químicas y fotooxidativas	Combustión de biomasa y combustibles fósiles, emisiones naturales de precursores orgánicos
Carbón elemental	Primario	Carbón, compuestos orgánicos soluble en agua	Absorción de radiación solar, núcleos de condensación de nubes	Combustión de biomasa y combustibles fósiles
Biogénico	Secundario	Hidrocarburos de bajo peso molecular, ácidos aromáticos y dicarboxílicos	Precursores de aerosoles secundarios por fotooxidación	Oxidación de compuestos terpénicos emitidos naturalmente en áreas forestales
Marino	Primario	Sales marinas, sulfatos, nitratos y ácido metanosulfónico	Núcleos de condensación de nubes, fuente de halógenos	Océanos
Polvos minerales	Primario	Depende de cada región en particular (Seinfeld, 1998)	Núcleos de condensación de nubes, superficies reactivas heterogéneas	Erosión de los suelos y de regiones desérticas
Inorgánicos	Primario	Sulfatos, nitratos, amonio	Núcleos de condensación de nubes, superficies reactivas heterogéneas	Combustión de combustibles fósiles, actividades industriales y agropecuarias

La cuantificación de la contribución antropogénica en la composición de los aerosoles troposféricos no es una tarea sencilla, ya que a menudo los aerosoles son mezclas de varios

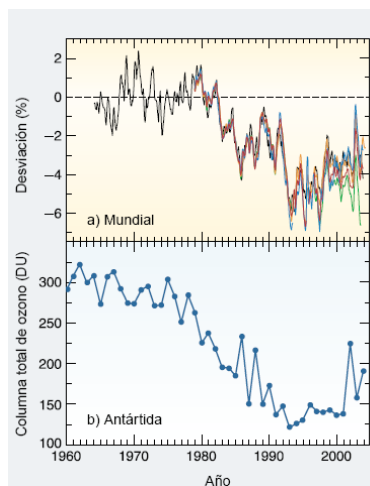
componentes de distinto origen. Sin embargo, es posible asegurar que la combustión de combustibles fósiles y biomasa constituyen la fuente principal de aerosoles antropogénicos, con importantes aportes de la industria y agricultura (Myhre, 2004b). A pesar de lo recientemente afirmado, el factor principal en la determinación de su composición y sus propiedades físicas (propiedades ópticas, higroscopicidad, distribución de tamaños y fases) sigue siendo la fuente del aerosol. Ciertas consideraciones deben ser tenidas en cuenta en el momento de analizar una clase de aerosol en particular, como el envejecimiento, la humedad relativa y la presencia de otras fuentes locales de emisión, tanto de aerosoles como de compuestos en fase gaseosa. La localización (urbana, rural, marina, forestal o áreas despobladas), así como las condiciones meteorológicas y la dirección de los vientos influyen marcadamente en las características de los diferentes tipos de aerosoles.

### 1.2.3-Objetivos de la Química Atmosférica

La Química Atmosférica es un campo relativamente nuevo de la química, cuyos orígenes se relacionaron íntimamente a la necesidad de comprender los cambios ambientales debidos a las consecuencias del fuerte desarrollo de las actividades industriales de las últimas décadas (Finlayson-Pitts, 2000; Kanakidou, 2005; Seinfeld, 1998). Se ocupa de estudiar diversos procesos químicos y físicos, como emisión, transporte, vidas medias y grado de reacción de compuestos liberados desde la superficie terrestre hacia la atmósfera. La naturaleza de dichos compuestos puede ser de origen natural (biogénicos) o generados por actividades humanas (antropogénicos). Por lo general, estos procesos se desarrollan cerca de la superficie terrestre, sin embargo, pueden afectar las capas más altas de la atmósfera.

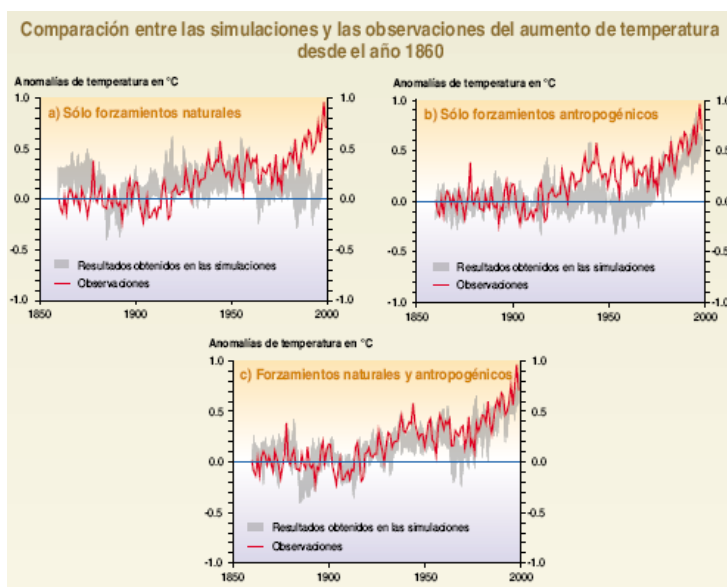


**Figura 1-4:** Diagrama esquemático de los aspectos considerados en el informe IPCC 2001 concernientes al agotamiento de ozono y cambios climáticos producidos por actividades antropogénicas. SAO: Sustancias que consumen ozono (rojo). En verde se marcan los gases no perjudiciales para el ozono y que podrían usarse en sustitución de las SAO (IPCC, 2001).



**Figura 1-5:** Parte superior: Anomalías medias en las medidas de ozono a nivel del suelo (negro) y por satélite (color). Parte inferior: Mediciones de los valores medios de la columna total de ozono en el mes de Octubre, Antártida (IPCC, 2001).

Si bien la química atmosférica es considerada como una ciencia aplicada, se fundamenta en áreas de la química convencional, como espectroscopía, fotoquímica, cinética y estudios de mecanismos de reacciones orgánicas e inorgánicas, tanto en fase homogénea como heterogénea, estando fuertemente orientada a la investigación y protección del medio ambiente. En las últimas décadas, los principales tópicos de estudio han sido la variación de la concentración estratosférica de ozono y el efecto global de las actividades antropogénicas sobre el clima (IPCC, 2001) (Figura 1-4 a 1-6). Dentro de este último se encaran también las investigaciones concernientes a las reacciones químicas que tienen lugar en la troposfera, capa de la atmósfera en donde tienen lugar delicados e importantes equilibrios químicos (Atkinson, 1992; Ehhalt, 1999; Finlayson-Pitts, 2000).



**Figura 1-6:** Resultados de simulaciones de la variación de la temperatura y comparación con los cambios registrados. Los factores de origen natural considerados fueron las variaciones solares y actividad volcánica. Los factores de origen antropogénico se basaron en la producción de gases del efecto invernadero ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{O}_3$ ) y formación de aerosoles (IPCC, 2001).

Las investigaciones actuales en esta área se dirigen a esclarecer la composición química global natural de la atmósfera, la forma en que gases, líquidos y sólidos presentes interactúan entre ellos y con la biota terrestre y por último, cómo las actividades humanas pueden cambiar las características químicas y físicas de nuestra atmósfera.

### **1.3-Los compuestos orgánicos estudiados**

#### **1.3.1-Los solventes orgánicos**

Un grupo importante de compuestos orgánicos producto de actividades humanas lo constituyen los solventes orgánicos. Son usados en un gran número de procesos industriales, entre ellos, productos de limpieza, desengrasantes, pinturas, polímeros, adhesivos y síntesis farmacológicas. Muchos de ellos, usados aún actualmente, han mostrado efectos adversos para la salud (carcinogenicidad, mutagenicidad y toxicidad) (Wypych, 2001). También se debe considerar la posibilidad de que a través de las transformaciones químicas sufridas en la atmósfera se puedan generar productos de acción adversa para el medio ambiente a partir de compuestos inicialmente inocuos (Tobias, 2000).

Con el objeto de reducir el impacto negativo del uso de solventes no polares tradicionales, se ha comenzado a reemplazarlos en la industria por compuestos oxigenados. Los nuevos compuestos presentan mayor grado de solubilidad en agua y son, en general, menos volátiles que los primeros; presentan sin embargo, características lipofílicas, ya que deben conservar la propiedad de solvente orgánico. En Europa la tendencia apunta a utilizar éteres, cetonas, ésteres y glicoles como nuevos solventes orgánicos (Multiphase Chemistry of Oxygenated Species in the Troposphere – MOST, Research European Commission, EVK2-CT-2001-00114). Debido a su volatilidad son denominados compuestos orgánicos semivolátiles (compuesto orgánico de punto de ebullición mayor que el del agua y que puede evaporarse a temperaturas mayores que la temperatura ambiente) pero en la química atmosférica se los incluye dentro del grupo de los COVs. Como consecuencia de su uso son emitidos, directa o indirectamente, a la atmósfera donde son responsables de la formación troposférica de ozono y de otros contaminantes secundarios. Los procesos de oxidación en fase gaseosa generan intermediarios y productos más polares, los cuales se transfieren y concentran en la fase acuosa de partículas de aerosol. Estos productos podrían continuar reaccionando por distintas rutas de degradación (Wypych, 2001; Herrmann, 2003).

Una gran variedad de COVs, entre los que se hallan muchos solventes industriales (industria de polímeros y pinturas) y aditivos de naftas, pueden ser transportados largas distancias en la atmósfera y de hecho se han encontrado en áreas tan remotas como en la región ártica (Kurtz, 1990). El reemplazo de COVs aromáticos por COVs no aromáticos conduce a una reducción de la formación potencial de ozono debido a los gases de escape de automóviles (Becker, 1998). Sin embargo el aumento del uso de estos COVs no aromáticos conlleva a un inevitable incremento de su emisión en la atmósfera.

Por lo tanto el estudio de sus propiedades y de reacciones químicas, especialmente relacionadas con la química atmosférica, se ha convertido en un objetivo importante en estudios sobre el impacto potencial de estas sustancias como contaminantes atmosféricos. En este contexto, los objetivos del proyecto MOST (Research European Commission, EVK2-CT-2001-00114) han apuntado al esclarecimiento de las transformaciones químicas atmosféricas de estos nuevos solventes oxigenados volátiles y semivolátiles, considerando el posible transporte a largas distancias desde las emisiones locales, reacciones con ozono y otros oxidantes atmosféricos, formación de aerosoles y procesos multifásicos. Los resultados de este proyecto proveerán información acerca del destino de estos compuestos en el medio ambiente, la cual podría ser utilizada como guía para la planificación de futuras políticas ambientales.

El análisis de estos compuestos puede ser llevado a cabo por diferentes técnicas. La Cromatografía Gaseosa (CG) es una de las más usadas, pero requiere cuidadosos procesos de preparación de muestras y estándares. En contraste, los métodos espectroscópicos son técnicas absolutas, que permiten la determinación directa de la concentración promedio y no requieren de calibración. La exactitud de estas mediciones depende, sin embargo, de la exactitud en la medida de la sección eficaz de absorción UV empleada para evaluar los espectros.

Más aún, la exactitud de las predicciones de estudios con modelos computacionales depende de la información utilizada en la programación de los mismos. En muchos casos, los resultados difieren de la realidad debido a la imprecisión de los datos, especialmente en lo referido a mecanismos de degradación y emisión de compuestos químicos en la atmósfera.

### **1.3.2-Los retardantes de la combustión**

Otro grupo relevante de compuestos orgánicos de origen antropogénico es el que engloba a los llamados contaminantes orgánicos persistentes (POP). La convención de Estocolmo ([www.pops.int](http://www.pops.int)) los definió como aquellos compuestos que presentan una prolongada

persistencia en la atmósfera y suelos (Tatsukawa, 1990; Wittlinger, 1990; Schreitmüller, 1994; van Dijk, 1999; Schlottmann, 2001) y alto grado de bioacumulación. Debido a la acción de los vientos podrían ser transportados largas distancias (Kurtz, 1990) y presentan, a la vez, propiedades peligrosas para la salud como toxicidad, carcinogenicidad y mutagenicidad. Entre ellos, se destacan los POP halogenados, como por ejemplo difenil policlorados (PCBs), usados en años pasados con propósitos industriales y como pesticidas. Sin bien la mayoría de ellos ya no se producen a nivel mundial, muchos de ellos persisten en materiales de construcción, equipos eléctricos y pinturas, desde donde se liberan continuamente al medio ambiente. Actualmente es posible detectarlos en distintos tipos de muestras biológicas y ambientales (J. de Boer, 1995). Por otro lado, otro grupo de compuestos dentro del grupo de los POPs, los difenil éteres polibromados (BDEs) aún son producidos para su uso como retardantes de combustión en equipos eléctricos, plásticos, polímeros y textiles ( $5 \cdot 10^3$  ton/año en 1974,  $1,5 \cdot 10^5$  ton/año en 1992), pero aun no se han establecido claramente las consecuencias ambientales (rutas degradativas y productos) de su empleo. El BDE-209, derivado decabromado, se detectó por primera vez en 1979 en muestras de sedimentos y lodos en Estados Unidos y en ríos en Suecia (de Wit, C.A., 2000). A partir de ese momento se ha investigado su presencia en diversas muestras (tejidos grasos de peces, aves y mamíferos marinos, sedimentos) alrededor del globo y se ha confirmado a los BDEs como contaminantes mundiales. Desde la década de los setenta, su presencia se ha elevado exponencialmente en muestras del Mar Báltico. En la década de los noventa se han detectado en muestras humanas de tejido adiposo y leche, y se ha determinado que la principal ruta de exposición es la dieta, ya que debido a su lipofiliidad, se bioacumulan en la cadena alimentaria (de Wit, C.A., 2000). En ensayos en animales, se observó que la toxicidad de BDEs afecta principalmente a la función tiroidea (hiperplasia y alteración de la producción hormonal) (Alaee, 2002).

Varios estudios (resumidos en el *European Union Risk Assessment Report*, 2002) han investigado la fotodegradación de BDE 209 bajo diversas condiciones y han demostrado que tiene lugar la degradación hacia especies de menor grado de bromación pero que ésta no es la principal vía de degradación. de Boer et al. (2000) han concluido que la degradación de BDE 209 en BDEs de menor grado de bromación en sedimentos podría ocurrir pero con una cinética extremadamente lenta. Jafvert y Hua (2001) han probado que las especies de menor grado de bromación también pueden sufrir fotodegradación. Los productos finales permanecen aún desconocidos. Debido a su baja volatilidad no se hallan en fase gaseosa. De ahí que su estudio se dirigió al análisis de su reactividad en fase heterogénea (sólida) con ozono (gas) y se investigó la presencia de estos compuestos y su fotólisis sobre aerosoles por

espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa (DRIFTS, *Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy*).

#### **1.4-Objetivos de este trabajo**

El objetivo principal de este trabajo es la determinación de características espectroscópicas en fase gaseosa y en solución de compuestos orgánicos liberados a la atmósfera y el estudio de sus reacciones heterogéneas con ozono. En la primera parte se presentan resultados de estudios espectroscópicos en diferentes fases de COVs y en la segunda parte se analizan los coeficientes de captura de ozono en presencia de los compuestos orgánicos en fase sólida en reactores de flujo tubular y detección UV. Se presentan también resultados de distintas técnicas de análisis, como espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) por transmisión, de reflectancia difusa (DRIFTS, *Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy*) y de Cromatografía Gaseosa-Espectroscopia de Masa (GC-MS) sobre los productos de reacción de estos compuestos con ozono en distintas condiciones, en especial el efecto de la radiación de distintas longitudes de onda. Por último se propone en base al análisis de productos, un mecanismo de reacción por el cual estos compuestos reaccionan con ozono y se analizan las posibles implicaciones atmosféricas.

Finalmente se hace uso de la química computacional, la cual mediante la utilización de programas informáticos, basados en algoritmos y teorías desarrollados en química teórica, permiten predicciones precisas de propiedades atómicas y moleculares (energía, momento dipolar, frecuencias vibracionales, etc.) así como del desarrollo de reacciones químicas. En conexión con nuestro trabajo, la información teórica no solo es un complemento a los datos experimentales, sino que también es una fuente independiente de información acerca de estructuras moleculares, información vibracional y propiedades experimentales del estado basal electrónico de los compuestos bajo estudio.