

3-Coeficientes de captura de ozono sobre superficies orgánicas sólidas

3.1-Introducción

La determinación de la reactividad de los compuestos orgánicos presentes en la atmósfera con las especies oxidantes troposféricas sigue siendo el objetivo de numerosos estudios (Bertram, 2001; Finlayson-Pitts, 2005; Fuzzi, 2002; George, 2005; Jang, 2002; Moise, [2000-2005]; Roeselova, 2003; Seinfeld, 2003; Stewart, 2004; Sumner, 2004; Thornberry, 2004; Tobias, 2000; Vogt, 1996). A primera vista, la cantidad de reacciones químicas en las cuales podrían participar compuestos orgánicos en la atmósfera es enorme (Seinfeld, 2003). Debido al gran número y variedad de compuestos orgánicos presentes en la atmósfera, el problema se podría volver intratable a menos que se consideren ciertas generalidades. Por ejemplo, para precisar la reactividad de compuestos orgánicos con las especies oxidantes atmosféricas (OH, O₃, etc.) se focaliza el estudio sobre un número limitado de compuestos orgánicos que poseen un grupo químico funcional en particular. Se determina así el tiempo de vida media aproximado para cada clase de compuestos orgánicos. A partir de este parámetro, se definen las reacciones de mayor importancia en la química atmosférica y se descartan aquellas reacciones químicas demasiado lentas para ser significativas (Finlayson-Pitts, 2000).

A pesar de que la atmósfera es un medio mayoritariamente gaseoso, la química troposférica involucra tanto reacciones que ocurren homogéneamente en la fase gaseosa, como reacciones que ocurren en fase heterogénea (sobre la superficie de sólidos) y reacciones multifásicas (que tienen lugar en el seno de una fase líquida) (Ravishankara, 1997).

De hecho, ha sido sugerido desde hace décadas la importancia de las reacciones heterogéneas y multifásicas en la química atmosférica (Molina, 1996). En la atmósfera se pueden encontrar muchos tipos de superficies disponibles para reacciones heterogéneas. En la estratosfera, por ejemplo, se hallan cristales de hielo, los cuales pueden contener ácido nítrico o ácido sulfúrico líquidos o soluciones ternarias de ácido nítrico, sulfúrico y agua. En la troposfera, en cambio, son comunes las partículas compuestas por sulfatos, nitratos, trazas de metales y carbón. En las áreas marinas dominan las partículas de sal marina. A esta situación hay que agregar las

partículas emitidas directamente y en grandes cantidades en las distintas capas de la atmósfera antes mencionadas, como por ejemplo, provenientes de combustión, en donde se encuentran hollín, aluminio y óxidos metálicos (Ravishankara, 1997).

Los compuestos orgánicos no volátiles adsorbidos sobre superficies pueden reaccionar con oxidantes y radicales atmosféricos que colisionen sobre estas superficies. Estas reacciones pueden incluso determinar la ruta de degradación atmosférica de un compuesto dado y el tiempo de vida media de la materia orgánica adsorbida sobre la superficie (Bertram, 2001; Ellison, 1999; Fuzzi, 2002; Jang, 2002; Kleindienst, 2004; Moise, 2002a; Thornberry, 2004; Schuetze, 2002; Stewart, 2004; Sumner, 2004; Usher, 2003). Distintos contaminantes, como por ejemplo los hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAHs) y pesticidas, son capaces de reaccionar con las especies reactivas OH^\bullet , O_3 , NO_3 y NO_2 para producir compuestos fotoquímicamente activos, como HONO y aldehídos, que podrían afectar las propiedades ópticas de las partículas atmosféricas (Rudich, 2003).

En marcado contraste con las técnicas desarrolladas para el estudio de las reacciones en fase gaseosa, entre las cuales hay un acuerdo del 15 % en las constantes de reacción medidas en diferentes laboratorios y cuya teoría es sólida, todavía no está bien esclarecido cual es el mecanismo que dirige una reacción heterogénea. Sumado a esto, se debe considerar que las superficies varían como resultado de la reacción química en sí y que estas variaciones afectan tanto a la reactividad como al mecanismo por el cual se desarrolla cada reacción. Un fenómeno bien estudiado es la saturación de la superficie, o sea, la reacción completa de las especies o sitios reactivos en la superficie y que implica el detenimiento de la reacción. Otro proceso que afectaría una reacción heterogénea es la reestructuración de la superficie debido a la adsorción de las especies presentes originalmente en la fase gaseosa. Este fenómeno es difícil de predecir en el laboratorio debido a que las condiciones experimentales difieren ampliamente de las atmosféricas. Otra clase de fenómenos de origen fotoquímico ha sido descrita en estudios recientes sobre numerosos compuestos aromáticos sustituidos (Canonica, 1995; George, 2005), en donde se han marcado discrepancias entre el comportamiento observado en los ensayos de laboratorio y el observado en el medio ambiente. Bajo condiciones controladas, estos compuestos reaccionan lentamente con oxidantes gaseosos típicos y presentan bandas de absorción UV/vis débiles en el espectro solar. Por otro lado, una fuente diurna de HONO, aun no esclarecida, fue registrada en varios experimentos de campo. La explicación a estas observaciones ha sido atribuida a procesos multimoleculares fotoinducidos basándose esta afirmación en el conocimiento de la presencia de numerosos compuestos aromáticos sustituidos no volátiles que se encuentran sobre o dentro de partículas

de aerosoles troposféricos (Seinfeld, 1998). Ciertos compuestos orgánicos naturales fotosensibles (*photosensitizers*) tendrían la capacidad de actuar como fotoinductores en reacciones de oxidación atmosféricas (Nieto-Gligorovski, 2008). George et al. (2005) han comprobado que la irradiación con luz de longitud de onda entre 300 a 420 nm aumenta el grado de la oxidación degradativa producida por NO₂ de fenoles sustituidos en presencia de ácido 4-benzoilbenzoico (4-BBA), tanto en soluciones acuosas como sobre superficie de aerosoles.

La compleja composición química de las partículas atmosféricas, la presencia de radiación solar y de oxidantes atmosféricos en fase gaseosa generan un campo apropiado para el desarrollo de procesos multimoleculares fotoinducidos.

3.1.1-Coeficiente de captura de una especie en fase gaseosa sobre una superficie

El coeficiente o grado de captura neto (γ_{net}) o “*uptake*” de una especie en fase gaseosa sobre una superficie por unidad de volumen puede ser descrito en términos de la constante de primer orden (k_s) asociada a la disminución de la concentración del compuesto gaseoso como resultado de la interacción con una superficie. El coeficiente γ_{net} representa la fracción del número total de colisiones moleculares sobre la superficie que conducen a una disminución neta de la concentración del compuesto en la fase gaseosa y describe la probabilidad de la reacción.

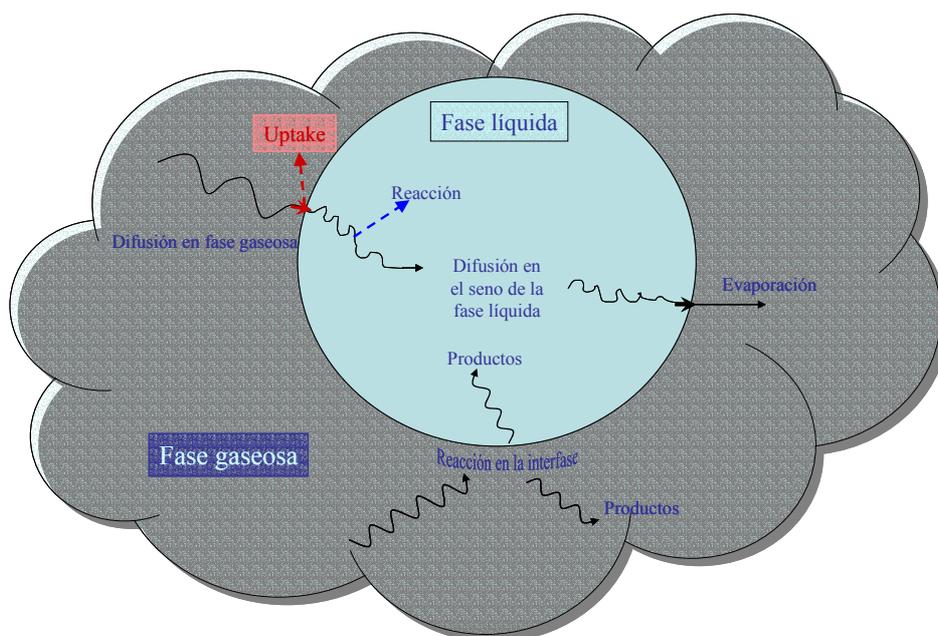


Figura 3-1: Esquema general de los procesos que contribuyen al *uptake* neto de una especie gaseosa en fase líquida (Finlayson-Pitts, 2000).

La naturaleza de la reacción que conduce a la disminución de la concentración del compuesto en la fase gaseosa puede ser física (o reversible) o química (o irreversible). Sin embargo el *uptake* neto es usualmente determinado por varios procesos simultáneos, como por ejemplo difusión en la fase gaseosa, evaporación, reacción química, etc. (Figura 3-1).

A continuación se describen varios términos y símbolos, que se usan para designar estos procesos:

La probabilidad de reacción en superficie, γ_{sup} , es la fracción neta de colisiones de moléculas en la fase gaseosa sobre la fase condensada que conducen a la captura o *uptake* irreversible de la especie gaseosa debido a una reacción química. También denominado Φ , significa la probabilidad de la reacción química.

El coeficiente de acomodación de masa, α , es la fracción de colisiones de moléculas en la fase gaseosa sobre la fase condensada que resulta en la disminución de la concentración del gas en la fase condensada. Es la probabilidad de que una molécula que choca contra la superficie se desplace dentro de la fase condensada. No es un *uptake* neto porque no considera la reevaporación del gas desde la fase condensada.

La probabilidad de captura neta, γ_{net} , es la relación entre el grado de pérdida de moléculas de gas en la superficie normalizado al número de colisiones gas-superficie. Debido a que es la variable que se mide en los ensayos de laboratorio, se denomina también γ_{meas} (del inglés *measured*).

En un ensayo típico de laboratorio se mide la captura neta de una especie gaseosa en presencia de una fase condensada, de la cual se conoce el volumen o la superficie. Los procesos que deben tenerse en cuenta al analizar una medida de *uptake* son: difusión de la especie de interés en la fase gaseosa, difusión hacia la superficie, difusión en la fase condensada (solo en caso de líquidos) y reacción química, ya sea en el seno de la fase condensada o en la interfase misma.

Los experimentos cinéticos sobre monocapas orgánicas y líquidos llevados a cabo por Rudich et al. (2003) permiten diferenciar entre el *uptake* de ozono confinado solo a la primer capa de moléculas de una superficie orgánica (Figura 3-2) y el que se produce en el seno de un líquido.

Ensayos con modelos de aerosoles conteniendo compuestos orgánicos insaturados demostraron que la vida media de ozono en la atmósfera puede ser aproximadamente de 100 días, valor comparable con la vida media calculada a partir de ensayos fotoquímicos (150 días). Estos resultados sugieren que la pérdida de ozono en la troposfera debido a reacciones

sobre la superficie de esta clase de partículas puede ser una ruta importante de su degradación y a su vez fuente de nuevas especies químicas tanto en fase gaseosa como sobre o en los aerosoles.

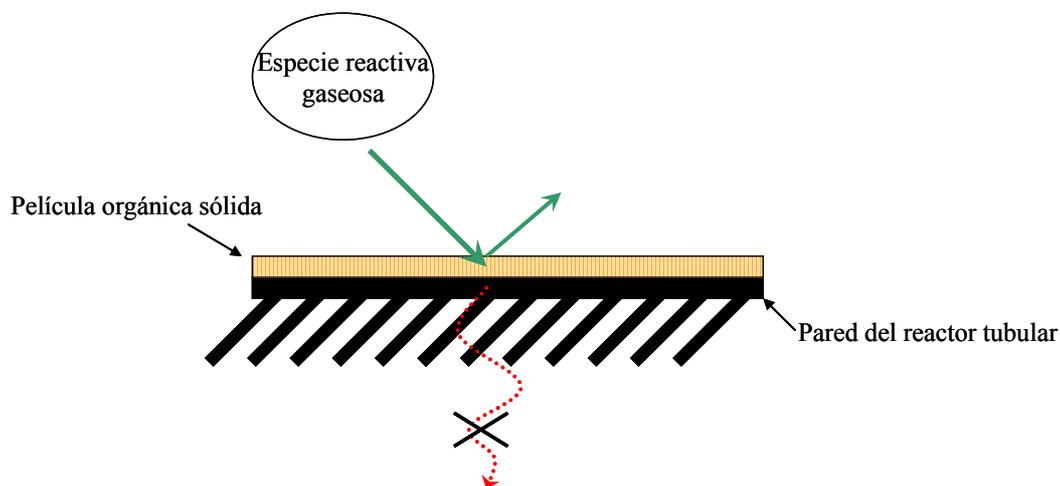
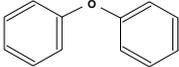
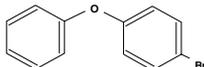
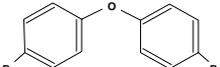
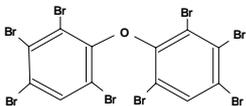


Figura 3-2: Representación esquemática de una reacción heterogénea sobre una superficie orgánica sólida. El *uptake* se confina a la superficie, debido a que la difusión de la especie gaseosa en la película orgánica es considerada muy lenta para afectar la concentración de la especie en la superficie (Ravishankara, 1997).

3.2-Materiales

Los compuestos orgánicos estudiados fueron octadecilvinil éter (ODVE, 85 %, ≤ 15 % de hexadecilvinil éter, BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, Alemania), compuesto modelo del grupo de los vinil éteres y una serie de difenil éteres con distinto grado de bromación: difenil éter (DPE, 99% Sigma-Aldrich, Steinheim, Alemania), 4-bromodifenil éter (BDE3, 99% Sigma-Aldrich, Steinheim, Alemania, Lo SO2493-042), 4,4'-dibromodifenil éter (BDE15, 99%, Sigma-Aldrich, Steinheim, Alemania Lo14976-242) y 2,2',3,3',4,4',6,6'-octabromodifenil éter (BDE197, Great Lakes (DE 79) 80191635) (Tabla 3-1). El ácido 4-benzoilbenzoico (4-BBA, 99%, Sigma Aldrich, Steinheim, Alemania) fue utilizado como fotocatalizador.

Tabla 3-1: Compuestos orgánicos estudiados en reacciones heterogéneas con ozono.

Compuesto	Estructura química	N° CAS	PM	Pv (mbar)
ODVE Octadecil vinil éter	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-(\text{CH}_2)_{17}-\text{CH}_3$	930-02-9	293,5	$4,1 \cdot 10^{-4}$ (25 °C) ^a
DPE Difenil éter		101-84-8	170,21	$2,7 \cdot 10^{-2}$ (20°C) ^b
BDE 3 4-bromodifenil éter		101-55-3	249,10	$\approx 10^{-3}$ (25°C) ^{c*}
BDE 15 4,4'-dibromodifenil éter		2050-47-7	328,00	$8,8 \cdot 10^{-5}$ (25°C) ^b
BDE 197 2,2',3,3',4,4',6,6'- octabromodifenil éter		32536-52-0	801,38	$6,6 \cdot 10^{-8}$ (21°C) ^d

a: Syracuse Research Corporation, PhysProp Database: Neely, W.B., Blau, G.E., 1985.

b: International Programme on Chemical Safety (IPCS) and the Commission of the European Communities (CEC), 2001. <http://www.inchem.org/documents/icsc/icsc/eics0791.htm>.

c: Wong (2001).

d: European Commission (2005).

*valor correspondiente a los monobromodifenil éteres BDE-1 (2-bromodifenil éter) y BDE-2 (3-bromodifenil éter) (Wong, 2001).

3.3-Sección experimental

3.3.1-Preparación de la película orgánica sólida

Distintos volúmenes de soluciones de estos compuestos (Tabla 3-1) fueron depositados en las paredes internas de un tubo de vidrio Pyrex tubular de 20 cm. de longitud y 1,1 cm. de diámetro interno (volumen interno = 19 cm³, S/V = 3,64 cm⁻¹), el cual fue rotado hasta evaporación del solvente a fin de lograr una película homogénea del compuesto estudiado (George, 2005). A continuación, el tubo de Pyrex recubierto con la película orgánica sólida fue calentado durante 3 minutos a 100°C para lograr la evaporación completa del solvente antes de su instalación en el reactor tubular horizontal. Antes de su utilización, el tubo de Pyrex fue tratado con solución acuosa de NaOH conc. seguido de varios lavados con solución acuosa de HCl dil.

Para el estudio del efecto de radiación y de fotosensibilización sobre el coeficiente de captura de ozono sobre películas orgánicas sólidas, se prepararon soluciones mixtas conteniendo cada

uno de los BDEs y 4-BBA (Tabla 3-2), en relación de concentración molar aproximada de 1:1. Distintos volúmenes de estas soluciones fueron depositados sobre las paredes del tubo reactor como se indicó previamente. Las soluciones fueron almacenadas en la oscuridad a 4°C.

Tabla 3-2: Concentración de las soluciones utilizadas para la preparación de las películas orgánicas sólidas de los compuestos estudiados en ausencia y en presencia de 4-BBA. Superficie interna del reactor tubular=69,11 cm².

Compuesto	Solvente	Concentración en solución (mg ml ⁻¹)	Concentración superficial (mg cm ⁻²)
ODVE	hexano	0,30 ± 0,01	(8,7 ± 0,3) 10 ⁻⁴
DPE	acetona	0,96 ± 0,02	(2,78 ± 0,05) 10 ⁻³
		0,70 ± 0,01	(2,03 ± 0,05) 10 ⁻³
		0,55 ± 0,01*	(1,59 ± 0,04) 10 ⁻³
BDE 3	acetona	0,3 ± 0,1	(4 ± 1) 10 ⁻⁴
		0,3 ± 0,1	(4 ± 1) 10 ⁻⁴
		0,27 ± 0,01*	(3,9 ± 0,1) 10 ⁻⁴
BDE 15	acetona	0,33 ± 0,01	(9,6 ± 0,3) 10 ⁻⁴
		0,33 ± 0,01	(9,6 ± 0,3) 10 ⁻⁴
		0,37 ± 0,01*	(1,1 ± 0,3) 10 ⁻³
BDE 197	acetona:hexano 1:1	0,59 ± 0,01	(1,7 ± 0,2) 10 ⁻³
		0,59 ± 0,01	(1,7 ± 0,2) 10 ⁻³
		0,31 ± 0,01*	(9,0 ± 0,3) 10 ⁻⁴

* concentración de 4-BBA

3.3.2-Reactores tubulares de flujo

Los reactores tubulares de flujo se han usado tradicionalmente para determinar constantes de reacción de una gran variedad de reacciones químicas en fase gaseosa, especialmente con radicales libres como intermediarios. Recientemente se han utilizado para determinar constantes de reacción en fase heterogénea o multifásicas, ya sea películas líquidas, gotas, sólidos depositados sobre las paredes del reactor o aerosoles. Las escalas de tiempo en estos ensayos son relativamente largas, varios segundos, en comparación con células de Knudsen (milisegundos).

En escala de laboratorio, las monocapas orgánicas comerciales (SAM: *Self-Assembled Monolayers*) son modelos ideales para el estudio de reacciones heterogéneas, debido al alto

grado de orden molecular, la geometría bien definida y la posibilidad de ser analizadas antes y después de una reacción química. Sin embargo, estos modelos difieren ampliamente del tipo de ordenamiento que las moléculas orgánicas presentan sobre la superficie de partículas atmosféricas. Un film orgánico sólido depositado sobre las paredes del tubo reactor puede simular más eficientemente la superficie de aerosoles atmosféricos. Rudich et al. (2003) han sugerido el estudio de reacciones heterogéneas sobre películas orgánicas sólidas como el mejor modelo para caracterizar a este tipo de reacciones.

Las paredes internas del reactor tubular pueden ser cubiertas por una película sólida del compuesto orgánico de interés (fase condensada), mientras que la especie reactiva en fase gaseosa es inyectada dentro del sistema a través de un tubo inyector móvil. Conforme se desplace el extremo del tubo inyector dentro del tubo reactor, se incrementa el tiempo de residencia (ecuación 29) del gas dentro de él. Como resultado del aumento del tiempo de residencia de una molécula en fase gaseosa en el reactor, se eleva la probabilidad de esa molécula de colisionar sobre las paredes del tubo reactor.

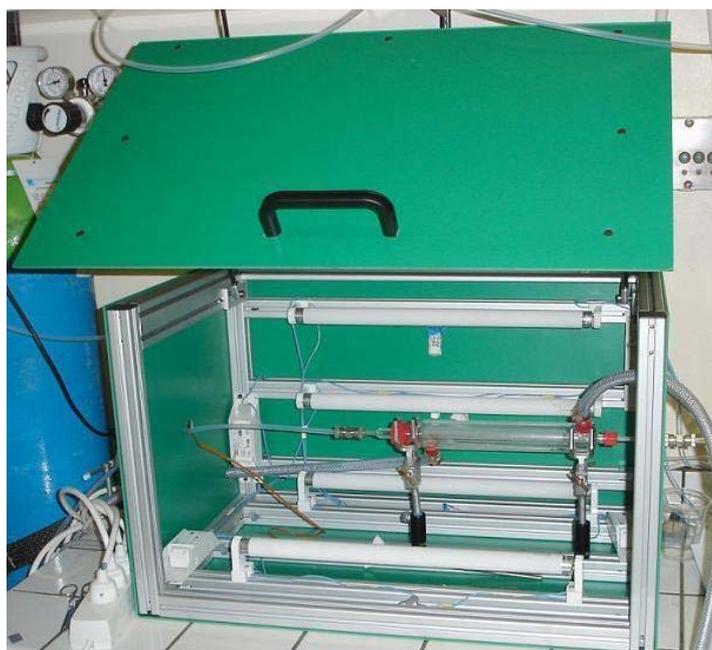


Figura 3-3: Reactor tubular de flujo. Laboratoire d'Application de la Chimie à l'Environnement (LACE), Lyon, Francia.

La evolución de una molécula sobre la superficie de la fase condensada dependerá de las características particulares del sistema en estudio. En esta clase de ensayos de laboratorio el parámetro mensurable es la variación neta de la concentración de una especie en fase gaseosa en función de su tiempo de residencia (parámetro variable) en el reactor tubular. El tiempo de

residencia t se calcula a partir de la relación entre la posición del extremo del tubo inyector (P , cm) y la velocidad del gas (v , $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$) (ecuación 29):

$$t = P / v \quad (29)$$

La constante de pseudo-primer orden, k_s , para la reacción estudiada se define como la relación semilogarítmica entre el cambio en la concentración de la especie reactiva en fase gaseosa y el tiempo de residencia de dicha especie en el reactor (ecuación 30):

$$\ln (c_0/c) = k_s t \quad (30)$$

donde c es la concentración de la especie reactiva en fase gaseosa a la salida del reactor después de permanecer un tiempo de residencia t en él y c_0 es la concentración de la especie en fase gaseosa que ingresa al reactor. Los coeficientes de captura fueron calculados a partir de la constante de pseudo-primer orden, k_s (ecuación III-6, Anexo III).

En este trabajo fueron determinados los coeficientes de captura o *uptake* de ozono sobre películas sólidas de compuestos orgánicos oxigenados y bromados en un reactor de flujo tubular horizontal (Figura 3-3) acoplado en línea a un detector fotométrico (UV) de ozono (Thermo Electron Corp., 49C O₃ Analyzer). El tiempo de respuesta del detector de ozono fue de 20 segundos, la precisión de 1 ppb y límite de detección de 1 ppb.

Un generador de ozono (SOG-1, Itf-Labortechnik, modelo 91-0066-02, 0,5 L/min., 0,8 ppm límite superior) fue utilizado para producir ozono a partir de aire líquido sintético (Alphagaz). La concentración a la salida del generador debió ser diluida con nitrógeno (Alphagaz) a fin de obtener una concentración adecuada de ozono en el reactor tubular. Los flujos de aire y nitrógeno fueron determinados por controladores electrónicos de flujo de masa (Brooks Instrument Division, Emerson Electric Co, modelo 5850S, 0-100 y 0-1000 cm^3 estándar /min, $\pm 1\%$ exactitud). La mezcla gaseosa fue introducida en el reactor tubular mediante un tubo inyector móvil de 6 mm de diámetro externo y 4 mm de diámetro interno (Figura 3-4).

La concentración de ozono en estos ensayos fue monitoreada constantemente y se mantuvo en el rango de $2,09 \times 10^{12}$ - $7,40 \times 10^{12}$ moléculas cm^{-3} (84-300 ppb) dentro del reactor tubular. La velocidad de la fase gaseosa en el reactor se mantuvo entre 1,96 y 3,70 cm s^{-1} . Las experiencias se llevaron a cabo a presión atmosférica y el reactor tubular se mantuvo a temperatura constante (20°C) mediante un baño termostático de agua (Figura 3-5). El grado

de captura de ozono sobre las paredes del tubo reactor fue determinado en experiencias sin compuestos orgánicos presentes.

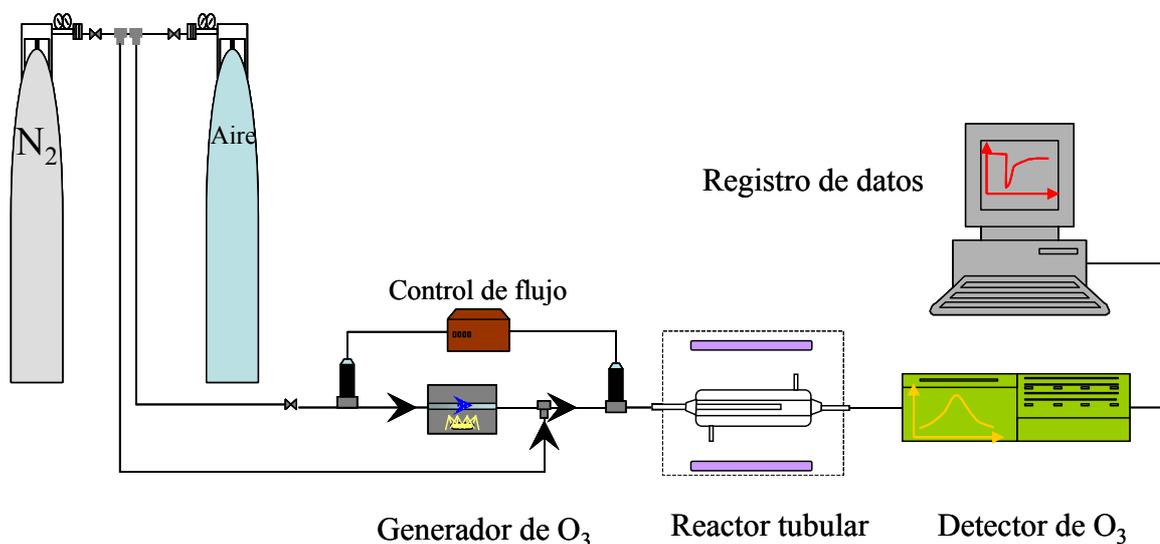


Figura 3-4: Esquema del sistema montado para determinar el grado de pérdida de ozono con distintos compuestos orgánicos.

Para la determinación del efecto de la radiación UV/vis sobre el grado de captura de ozono sobre películas orgánicas sólidas, el reactor tubular fue irradiado utilizando 7 lámparas Philips (Modelo TL-D 15W, *Blacklight*, rango 315-400 nm) dispuestas alrededor del tubo reactor a una distancia de 20 cm.

En el anexo III se resume la teoría aplicada a los sistemas de reactores tubulares de flujo, el cálculo del coeficiente de difusión binario de ozono y las correcciones por difusión para el cálculo de la constante de velocidad de pseudo-primer orden, k_s .

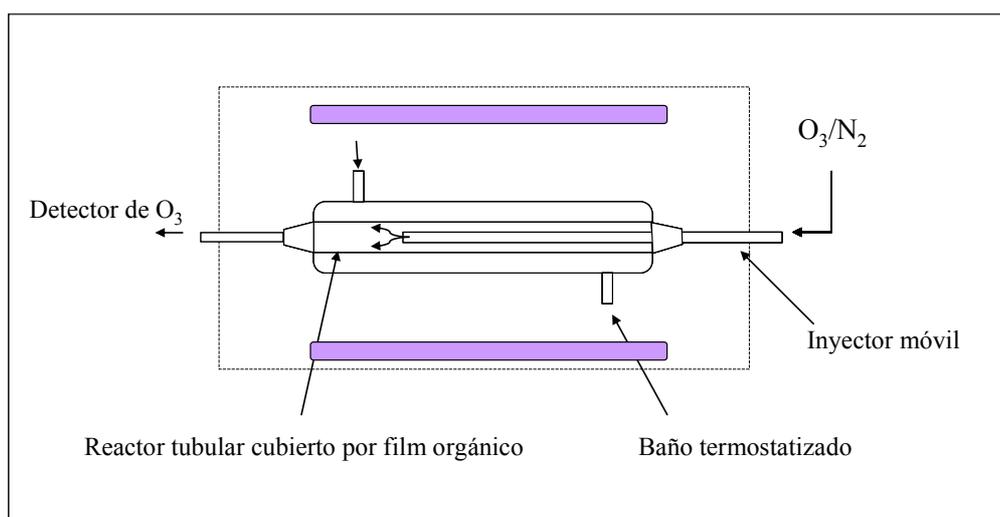


Figura 3-5: Esquema del reactor tubular de flujo utilizado en este estudio

En la Tabla 3-3 se presenta el rango de velocidades de gas definido por las condiciones experimentales seleccionadas y el correspondiente rango del número de Reynolds. Se demuestra que para todas las experiencias, se cumplen las condiciones de flujo laminar dentro del reactor tubular ($Re < 2100$).

Tabla 3-3: Límites superior e inferior de velocidad del gas (v) en las condiciones experimentales de este trabajo y valores respectivos del número de Reynolds.

	v (cm s^{-1})	Re
Mínimo	1,96	14,18
Máximo	3,70	26,78

3.4-Resultados

3.4.1-Generalidades

En esta sección se presentan las variaciones de la concentración de ozono en fase gaseosa en función del tiempo con distintas posiciones del extremo del tubo inyector móvil dentro del reactor para una misma película de cada uno de los compuestos analizados. Los compuestos orgánicos se depositaron en forma de película orgánica sobre las paredes del tubo reactor (sección 3.3.1). Las constantes de pseudo-primer orden superficial (k_s) para las reacciones de ozono en fase gaseosa sobre las películas orgánicas sólidas fueron calculadas a partir de las pendiente de los gráficos del $\ln(c_0/c)$ vs el tiempo de residencia (ecuación 30). Los respectivos coeficientes de captura fueron calculados según la ecuación III-6 del Anexo III.

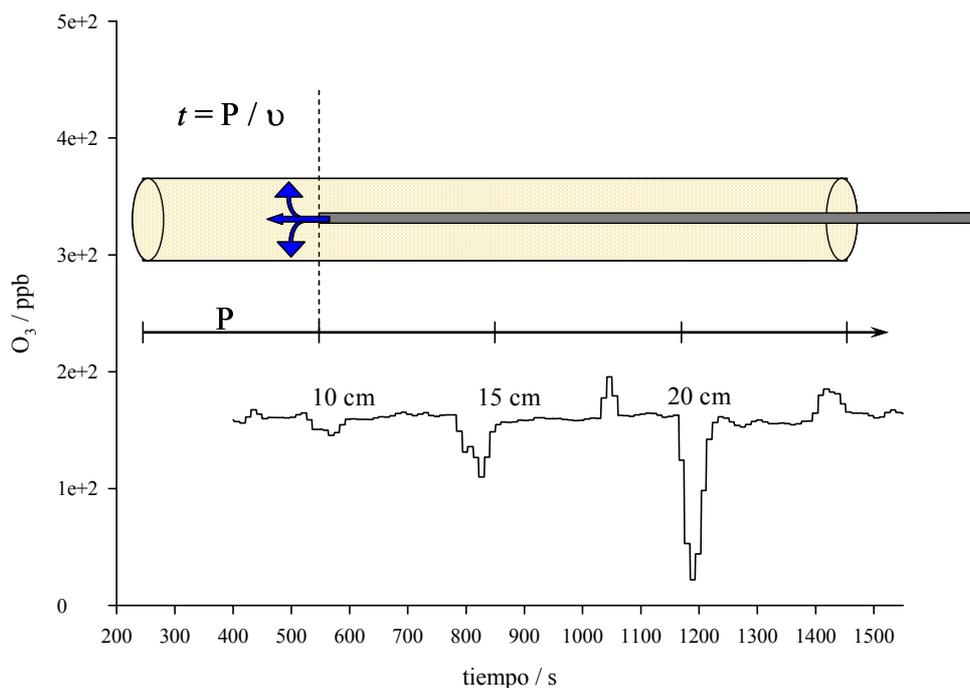


Figura 3-6: Concentración de ozono (ppb) en función del tiempo de residencia (t) para distintas posiciones (d) del extremo del tubo inyector en el reactor tubular y en ausencia de película orgánica sólida. Las variaciones observadas en la concentración de ozono se asocian a perturbaciones del flujo estacionario generadas por el movimiento el tubo inyector. v : velocidad del gas (cm s^{-1})

El grado de pérdida de ozono sobre las paredes del tubo reactor puede ser despreciado (Figura 3-6), ya que no se detecta disminución en la concentración de ozono a la salida del tubo

reactor con el aumento del tiempo de residencia en el sistema en ausencia de compuestos orgánicos.

Los perfiles de la variación de la concentración de la especie reactiva en fase gaseosa en experimentos diseñados para determinar coeficientes de captura sobre superficies pueden clasificarse en tres grupos según la forma de la dependencia en función del tiempo de exposición, que dependen, a su vez, de la naturaleza de la interacción gas-superficie (Figura 3-7).

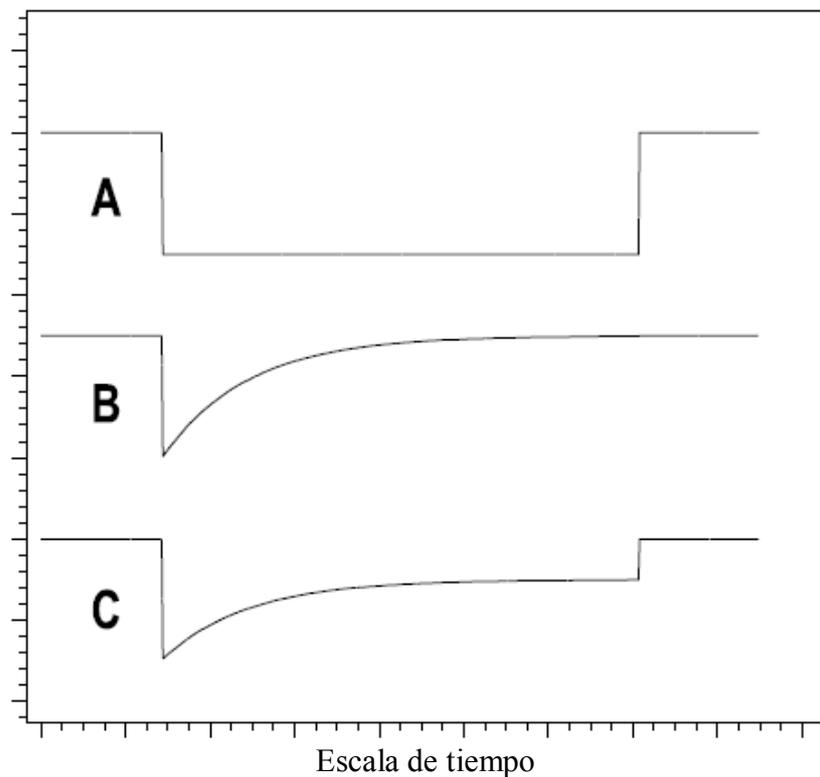


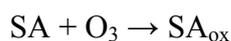
Figura 3-7: Perfiles típicos de variación de concentración de una especie reactiva en fase gaseosa en contacto con una superficie sólida en función del tiempo de interacción. A: captura independiente del tiempo de reacción sin modificación de la superficie, B: captura dependiente del tiempo de reacción, proceso irreversible o en equilibrio, C: captura dependiente del tiempo de reacción, proceso reversible o catalítico (Hanisch, 2003).

Perfiles típicos

En la parte A de la Figura 3-7 se presenta un perfil típico de captura irreversible sin pasivación de la superficie, no dependiente del tiempo de interacción gas-superficie, y en donde no se aprecia ningún cambio de composición de la superficie o de la concentración de un segundo reactivo sobre la superficie durante el tiempo de la experiencia. En B, se muestra

un perfil con captura inicial elevada, que disminuye en función del tiempo de interacción gas-superficie hasta alcanzar la posición inicial (captura = cero) a tiempos prolongados de exposición. Este comportamiento puede ser explicado por dos fenómenos:

a-La remoción completa de sitios activos presentes en la superficie debido al transcurso de una reacción irreversible, específicamente, la oxidación de los dobles enlaces (SA= sitio activo, SA_{ox} = sitio activo oxidado).



La velocidad de esta reacción es de segundo orden total y de primer orden con respecto a cada uno de los reactivos. Queda definida como $-d[O_3] / dt_{exp}$ con t_{exp} = tiempo de exposición sobre la superficie (ecuación 31):

$$-d[O_3] / dt_{exp} = k_r [O_3] [SA] \quad (31)$$

Si se considera la variación de la concentración de ozono inicial en función del tiempo de exposición a la superficie de la forma $\ln (c_0/c)$ vs. t_{exp} , se obtiene una dependencia lineal. La pendiente de esta recta se define como una constante de velocidad de pseudo-primer orden (= $k_r [SA]$), ya que considera concentración constante de sitios activos. La constante de velocidad, k_r , se obtiene al multiplicar la pendiente del gráfico $\ln (c_0/c)$ vs. t_{exp} por $[SA]$ en la superficie.

b-La saturación de la superficie durante un proceso reversible que alcanzó su posición de equilibrio. El tiempo dependerá de la concentración de la especie reactiva en fase gaseosa y del área del reactivo sólido disponible para la reacción.

La situación descrita en C muestra una captura inicial elevada que decrece con el tiempo de interacción hasta alcanzar una nueva posición de equilibrio pero distinta de cero. La concentración de la especie reactiva en fase gaseosa no alcanza nunca la concentración inicial (captura reactiva). Este perfil depende del tiempo de exposición de la superficie a la especie reactiva gaseosa y del área expuesta del reactivo sólido. Se explica por la presencia de diferentes sitios de interacción (químicos o físicos) en la superficie, uno de los cuales tiene capacidad catalítica y se regenera en escalas de tiempos menores al tiempo de la experiencia.

3.4.2-Coeficiente de captura de ozono sobre películas orgánicas sólidas en oscuridad

3.4.2.1- Octadecil vinil éter (CAS 930-02-9)

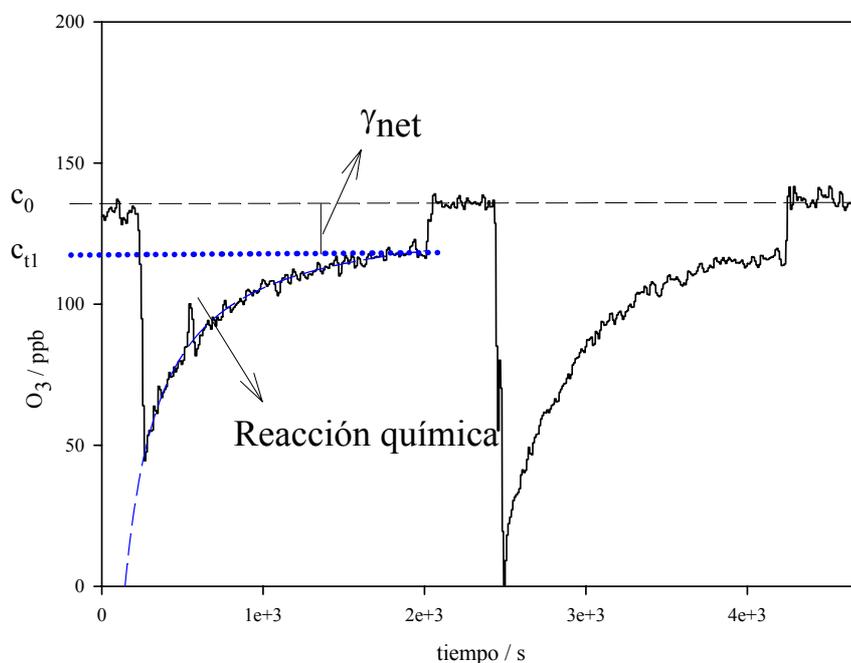


Figura 3-8: Perfil de la variación de la concentración de ozono en fase gaseosa en contacto con una película sólida de ODVE para distintos tiempos de residencia en el reactor tubular. En la figura se detalla la disminución de la concentración de ozono para un tiempo de residencia de 2,71 s (posición del inyector = 15 cm; $v = 3,68 \text{ cm s}^{-1}$), concentración inicial (c_0) = 135 ppb, concentración al tiempo t_1 (c_{t1}) = 118 ppb.

La superficie de la película de ODVE reacciona con ozono en fase gaseosa generando un perfil de captura reactivo, tipo C (Figura 3-8). Para distintas posiciones del extremo del tubo inyector móvil (5, 10 y 20 cm) se observa una alta reactividad inicial que decrece en el tiempo de exposición de la fase gaseosa sobre una misma superficie orgánica. Se observa que la concentración de ozono no llega a alcanzar la concentración inicial ($C_0 > C_t$) en presencia de película orgánica, a partir de lo cual se puede calcular la constante de pseudo-primer orden, k_s (ecuación 31).

La molécula de ODVE posee estructura anfífilica, con una larga cadena hidrocarbonada y un extremo polar debido a la presencia de la función vinoxi. Los sitios activos superficiales se generan por la presencia del doble enlace sobre la superficie que se desactivan a medida que avanza la reacción química. La disminución inicial de la concentración de ozono muestra una dependencia logarítmica en función del tiempo de exposición del gas a la película orgánica (Figura 3-9) poniendo en evidencia el desarrollo de una reacción química (ecuación 31). Se

desprecia la difusión de la molécula de ozono hacia el seno de la película orgánica sólida (Moise, 2002b).

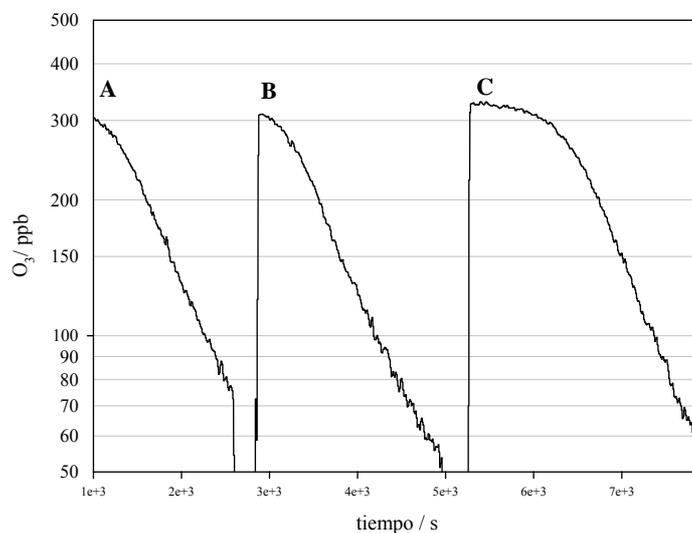


Figura 3-9: Perfiles logarítmicos de la variación de la concentración de ozono en fase gaseosa en función del tiempo de exposición sobre una superficie sólida de ODVE. A y B: superficie de la película orgánica de 17,28 cm², C: superficie de la película orgánica de 34,56 cm².

3.4.2.1.1- Cálculo de k_s y γ_{net}

A partir de los datos experimentales de la variación de la concentración de ozono en función del tiempo de residencia en el reactor tubular, se estimaron los valores para la constante de pseudo-primer orden superficial (k_s) de $(0,039 \pm 0,004) \text{ s}^{-1}$ a 20°C y para el coeficiente de captura reactivo (γ_{net}) de $(1,2 \pm 0,1) 10^{-6}$ (Figura 3-10 y ecuaciones 30 y III-6 del Anexo III). El valor de k_s fue corregido como se menciona en el Anexo III.

3.4.2.1.2- Estimación de la constante de velocidad de segundo orden, k_r

La disminución inicial de la concentración de ozono en fase gaseosa demuestra consumo de ozono debido a reacción química sobre la superficie de la película orgánica. Consecuentemente, los sitios activos superficiales serán consumidos durante la reacción de ozonólisis. Por lo tanto para el estudio cinético de la reacción química se debe considerar solamente la variación inicial de la concentración de ozono, la cual será proporcional a la concentración de dobles enlaces superficiales presentes al inicio de la reacción.

El área bajo la curva de la variación inicial de ozono en condiciones de linealidad representa el número de moléculas de ozono consumidas durante ese intervalo de tiempo por la reacción química (Figura 3-8). Bajo estas condiciones experimentales, la concentración de ozono consumida por unidad de superficie fue $(6 \pm 1) 10^{14}$ moléculas cm^{-2} .

El consumo de ozono se correlaciona además con la concentración de sitios activos en superficie que fueron pasivados por dicha reacción en el tiempo dado. Según datos cristalográficos (Fujimori, 1999), el área de una molécula de ODVE es del orden 10^{-14} cm^2 y la concentración de una monocapa de ODVE, del orden de 10^{14} moléculas cm^{-2} , La concentración de sitios activos consumidos por ozono .por unidad de superficie es del mismo orden de magnitud que la cantidad esperada para una monocapa orgánica. La concentración superficial de la película orgánica de ODVE preparada en estos ensayos fue $(8,7 \pm 0,3) 10^{-4}$ mg cm^{-2} $((1,55 \pm 0,05) 10^{20}$ moléculas cm^{-2}), seis ordenes de magnitud mayor que la concentración requerida para formar una monocapa. De estas consideraciones se puede deducir que la reacción ozono-doble enlace queda confinada a la superficie orgánica y se confirma que la difusión hacia el seno de fase sólida no juega un papel relevante en estas condiciones experimentales.

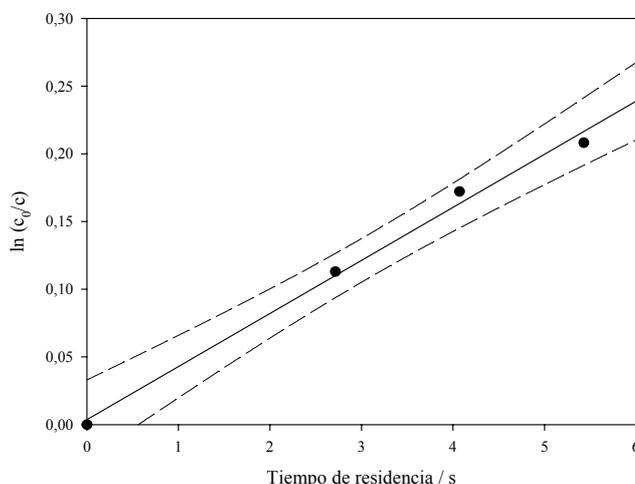


Figura 3-10: Representación de la variación del logaritmo natural de la concentración de ozono en función del tiempo de residencia en el reactor tubular recubierto de una película sólida de ODVE. Línea sólida: Recta de regresión lineal por cuadrados mínimos ($r^2 = 0,993$), línea de trazos: intervalo de confianza (95%).

Del análisis de las pendientes iniciales de la relación $\ln(c_0/c)$ vs. tiempo de exposición a la película orgánica sólida (Figura 3-10) se estimó el valor para la constante de velocidad de pseudo-primer orden de la reacción de ozonólisis de la superficie sólida de ODVE = $(2,6 \pm 0,4) 10^{-3}$ s^{-1} . Considerando una concentración de ODVE superficial del orden de 10^{14}

moléculas cm^{-2} , se estima un valor para la constante de velocidad de segundo orden, k_r , del orden de $10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (ecuación III-1, Anexo III).

Debido a la presencia del doble enlace en la molécula de ODVE, la reacción con ozono transcurre según lo explicado en la sección 3.5.1.1. La radiación y la presencia de moléculas orgánicas fotosensibles no influirán en la reacción de ozono con compuestos vinil éteres y por ende, no fueron estudiados en este trabajo.

3.4.2.2.-POPs

En las Figuras 3-11 a 3-14 se muestran los perfiles de variación de la concentración de ozono en contacto con películas sólidas de cada uno de los BDEs estudiados. En cada experimento se expuso una misma película orgánica a ozono a distintos tiempos de residencia en el reactor tubular. En general, el grado de captura neto de ozono es mucho menor en comparación al observado en las experiencias con ODVE (Tabla 3-4). Este comportamiento se explica por la presencia de átomos de Br sobre el anillo aromático (sección 3.5.1.2), que lo desactivan para sustituciones nucleofílicas.

3.4.2.2.1-Difenil éter (CAS 101-84-8)

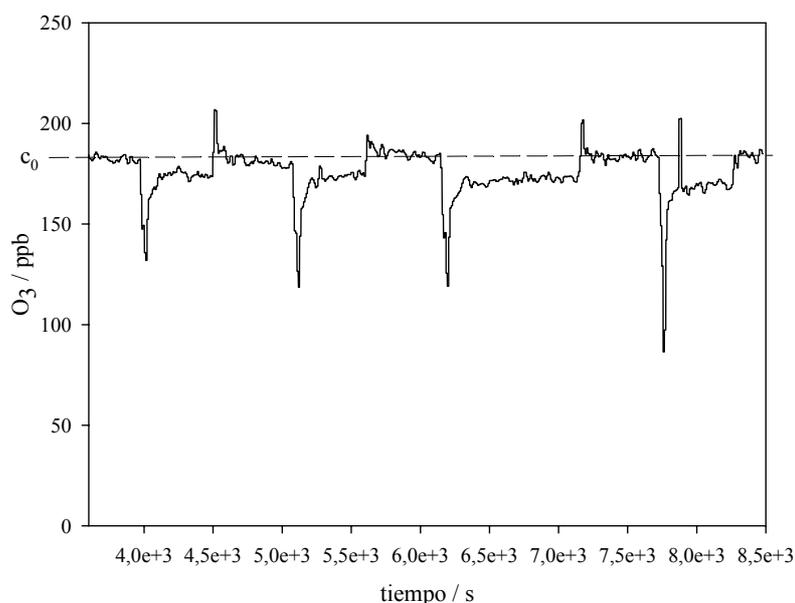


Figura 3-11: Perfil de la variación de la concentración de ozono en fase gaseosa en contacto con una película sólida de difenil éter (DPE) para distintos tiempos de residencia de la fase gaseosa en el reactor tubular, $c_0 = 161 \text{ ppb}$, $v = 2,08 \text{ cm s}^{-1}$.

3.4.2.2.2-4-Bromodifenil éter (CAS 101-55-3)

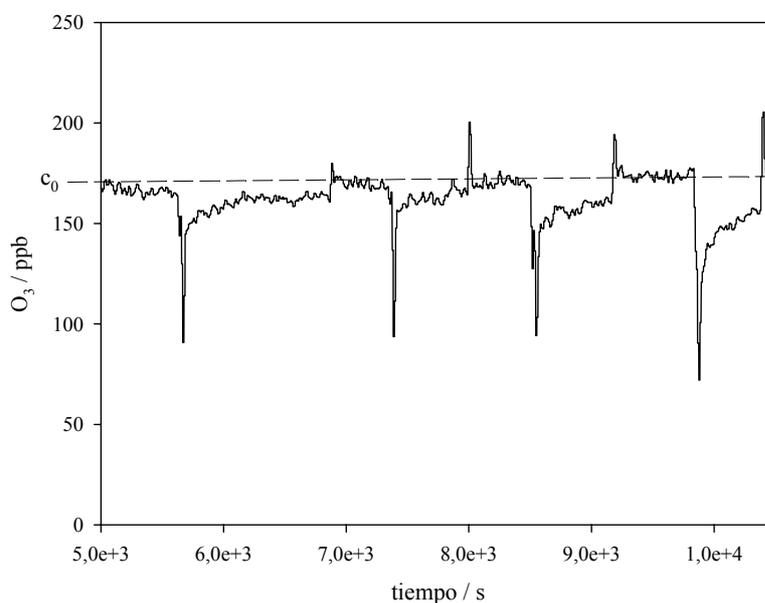


Figura 3-12: Perfil de la variación de la concentración de ozono en fase gaseosa en contacto con una película sólida de 4-bromodifenil éter (BDE 3) para distintos tiempos de residencia de la fase gaseosa en el reactor tubular, $c_0 = 170$ ppb, $v = 1,95$ cm s⁻¹.

3.4.2.2.3-4,4'-Dibromodifenil éter (CAS 2050-47-7)

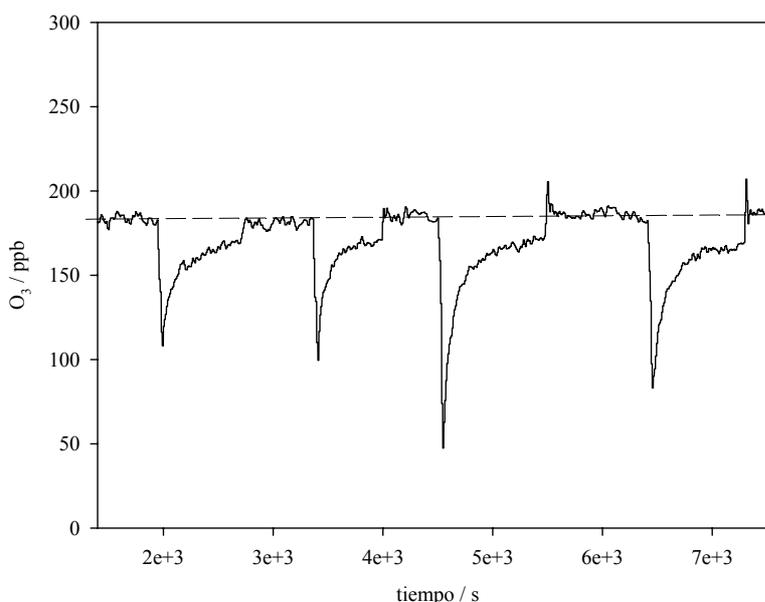


Figura 3-13: Perfil de la variación de la concentración de ozono en fase gaseosa en contacto con una película sólida de 4,4'-dibromodifenil éter (BDE 15) para distintos tiempos de residencia de la fase gaseosa en el reactor tubular, $c_0 = 130$ ppb, $v = 1,66$ cm s⁻¹.

3.4.2.2.4-2,2',3,3',4,4',6,6'-Octabromodifenil éter (CAS 32536-52-0)

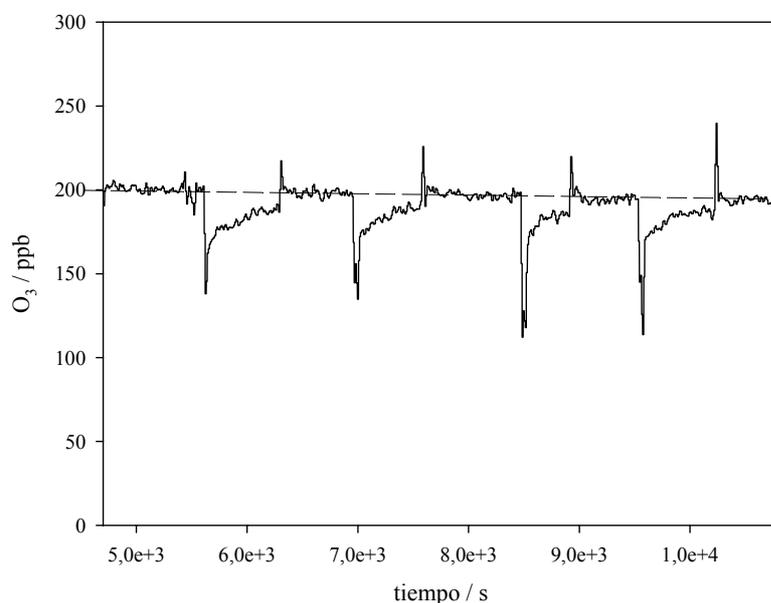


Figura 3-14: Perfil de la variación de la concentración de ozono en fase gaseosa en contacto con una película sólida de 2,2',3,3',4,4',6,6'-octabromodifenil éter (BDE 197) para distintos tiempos de residencia de la fase gaseosa en el reactor tubular, $c_0 = 198$ ppb, $v = 2,10$ cm s⁻¹.

En particular DPE, BDE 3 y BDE 197 (Figuras 3-11, -12 y -14 respectivamente), presentan un perfil con una disminución inicial leve en la concentración de ozono que se cree es debido a la perturbación del flujo laminar generada por el movimiento del tubo inyector más que al desarrollo de reacción química. La concentración de ozono se estabiliza relativamente rápido hasta alcanzar nuevamente una situación de equilibrio en el tiempo. Aunque no se alcanza el nivel original de ozono, las diferencias entre la concentración de ozono inicial y la concentración de ozono para cada posición del tubo inyector fueron muy pequeñas. Los coeficientes de captura observados son del orden de 10^{-7} , aun más bajos que los reportados para películas sólidas de alcanos (Moise, 2000). A diferencia de lo recién mencionado, BDE 15 (Figura 3-13) presenta un perfil tipo C, en donde es posible reconocer el desarrollo de una reacción química inicial. Este comportamiento se aleja del esperado según lo mostrado por los otros integrantes de la serie de BDEs analizados, si bien el coeficiente de captura calculado en este caso mantuvo el mismo orden de magnitud que los otros BDEs.

Tabla 3-4: Constantes de pseudo-primer orden (k_s) y coeficientes de captura reactiva (γ_{net}) de los BDEs y de DPE calculados en la oscuridad en reactor de flujo a 20°C.

Compuesto	k_s / s^{-1}	γ_{net} oscuridad
DPE	$0,013 \pm 0,001$	$(4,2 \pm 0,8) 10^{-7}$
BDE 3	$0,009 \pm 0,009$	$(2,8 \pm 0,6) 10^{-7}$
BDE 15	$0,010 \pm 0,001$	$(3,2 \pm 0,6) 10^{-7}$
BDE 197	$0,005 \pm 0,005$	$(1,5 \pm 0,2) 10^{-7}$

Los valores de k_s fueron corregidos según lo explicado en el Anexo III

Los BDEs muestran reactividad despreciable con ozono para las reacciones heterogéneas bajo las condiciones experimentales aquí estudiadas.

3.4.3-Coeficiente de captura de ozono sobre películas orgánicas sólidas: Fotosensibilización

En esta sección se analiza el efecto de radiación UV/vis en el grado de captura de ozono sobre películas sólidas mixtas de los compuestos aromáticos BDEs y de 4-BBA seleccionado como compuesto fotosensible. La elección del sistema se basa en el conocimiento de la presencia de numerosos compuestos aromáticos sustituidos no volátiles sobre o en partículas de aerosoles troposféricos (Seinfeld, 1998). 4-BBA fue seleccionado como fotocatalizador debido a su baja presión de vapor que permite la preparación de películas orgánicas sólidas estables para su posterior estudio en sistemas de flujo (Gligorovski, 2006; Nieto-Gligorovski, 2008).

El espectro de absorción UV de 4-BBA presenta una banda ancha en el rango de 300-370 nm y alto rendimiento de formación de estados tripletes excitados al ser irradiado con radiación UV.

El espectro de absorción UV/vis de la molécula de 4-BBA se muestra en la Figura 3-15. Un volumen de 1 ml de una solución de 4-BBA ($4,2 \cdot 10^{-6} \text{ mg ml}^{-1}$) en acetona fue depositado sobre una ventana de vidrio de cuarzo (diámetro = 5 cm). El solvente fue evaporado a 100°C durante 2 min. El espectro de absorción UV/vis de la película sólida fue registrado en un espectrógrafo Shamrock SR303i (Andor Technology), con 0,1 nm de resolución, equipado con un monocromador triple giratorio (2400 l/mm, 68 x 68 mm). Una cámara CCD iDus (*Charge-Coupled Devices*: Dispositivos acoplados de carga eléctrica, Andor Technology) fue utilizada como detector.

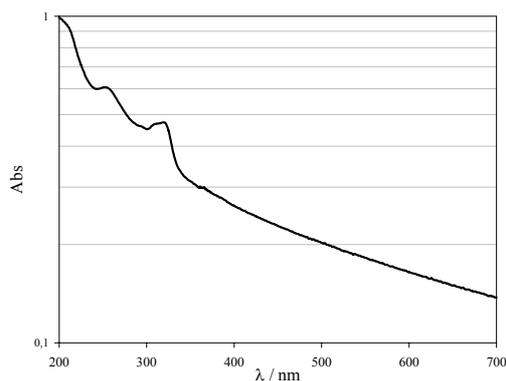


Figura 3-15: Espectro de absorción UV/vis de una película sólida de 4-BBA.

Se determinaron los coeficientes de captura de ozono sobre una película sólida de 4-BBA en oscuridad e irradiada con luz UV/vis (Figura 3-16 y Tabla 3-5) a los efectos de compararlos con los coeficientes calculados para las mezclas de este fotocatalizador con cada uno de los BDEs. El valor del coeficiente de captura de 4-BBA en oscuridad fue de $(4,8 \pm 0,1) 10^{-7}$

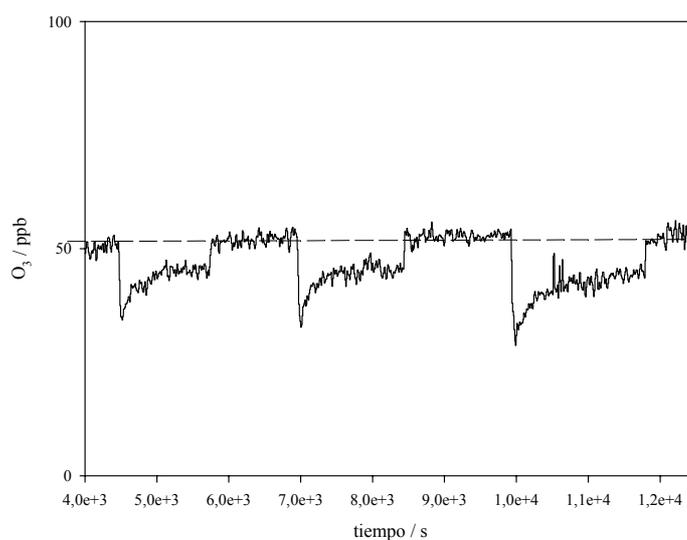


Figura 3-16: Perfil de la variación de la concentración de ozono en fase gaseosa en contacto con una película sólida de 4-BBA para distintos tiempos de residencia de la fase gaseosa en el reactor tubular, $c_0 = 50$ ppb, $v = 1,25$ cm s⁻¹.

En la Tabla 3-5 se presentan las constantes de pseudo-primer orden corregidas (k_s) y los coeficientes de captura reactiva (γ_{net}) de los BDEs y de DPE en presencia de fotocatalizador (4-BBA) y de radiación en el rango de 315-400 nm calculados en este trabajo. Los valores obtenidos demuestran que estos compuestos no generan captura reactiva de ozono bajo estas condiciones. Si bien se detecta una pérdida leve de ozono sobre la película orgánica sólida, ésta se puede atribuir a procesos de absorción de naturaleza reversible.

En la Figura 3-17 se muestra la variación de la concentración de ozono en función del tiempo de residencia en el reactor para los BDEs y para DFE en ausencia (trazo negro) y en presencia de radiación y fotocatalizador (trazo rojo). Las barras de error en los valores de la relación entre las concentraciones de ozono inicial y a tiempo de residencia t , representan los errores aleatorios en las medidas experimentales provenientes de los errores aleatorios en la medida de concentración de ozono (± 1 ppb) y en la determinación de los valores de los flujos aire y nitrógeno ($\pm 1\%$).

Tabla 3-5: Constantes de pseudo-primero orden (k_s) y coeficientes de captura reactiva (γ_{net}) de los BDEs y de DPE en presencia de radiación y de 4-BBA como compuesto fotosensible. T = 20°C.

Compuesto	k_s / s^{-1}	γ_{net}
4-BBA	$0,014 \pm 0,001$	$(4,2 \pm 0,8) 10^{-7}$
DPE	$0,022 \pm 0,002$	$(6,7 \pm 1,4) 10^{-7}$
BDE 3	$0,020 \pm 0,002$	$(6,2 \pm 1,2) 10^{-7}$
BDE 15	$0,009 \pm 0,001$	$(2,7 \pm 0,6) 10^{-7}$
BDE 197	$0,017 \pm 0,002$	$(5 \pm 1) 10^{-7}$

Los valores de k_s fueron corregidos según lo explicado en el Anexo III

Análisis estadístico

El análisis estadístico de los intervalos de confianza (95%) de las rectas de regresión lineal (Figura 3-17) demuestra que existe solapamiento de los valores obtenidos de k_s (pendientes de las rectas de la variación de la concentración de ozono en función del tiempo) para ambos grupos de experiencias (en presencia y en ausencia de fotosensibilización) (detalle no mostrado sobre el gráfico). El efecto de la fotosensibilización en la reacción de ozono sobre las películas orgánicas sólidas de estos compuestos se estudió mediante el test estadístico t de Student, para la comparación de medias de dos poblaciones pareadas. Para esto los cinco valores experimentales de los coeficientes de captura en presencia y en ausencia de fotosensibilización (Tablas 3-4 y 3-5) fueron considerados como dos grupos diferentes. El test de Student (4 grados de libertad) no mostró diferencia significativa entre las medias de ambos grupos ($T = -2,1147$, $p = 0,1019 > 0,05$). Si bien se observó una disminución de los valores de los coeficientes de captura con el aumento del número de sustituyentes Br en la molécula de BDE (Figura 3-18), no se encontró evidencia estadística significativa que demuestre un

comportamiento diferencial en el grado de captura de ozono en función del número de sustituyentes Br en estos ensayos.

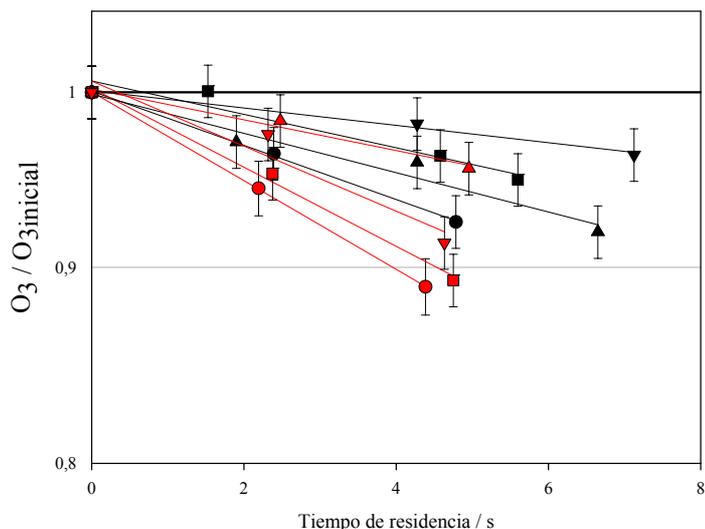


Figura 3-17: Variación relativa de la concentración de ozono en función del tiempo de residencia de la fase gaseosa en el reactor tubular en contacto con películas sólidas de BDEs: ●: DPE, ■: BDE 3, ▲: BDE 15, ▼: BDE 197. Símbolos rojos: mezclas BDE + 4-BBA irradiadas en el rango 315 a 400 nm. Símbolos negros: BDE. Los coeficientes de correlación de las rectas de regresión lineal por cuadrados mínimos variaron entre: $0,93 < r^2 < 0,99995$.

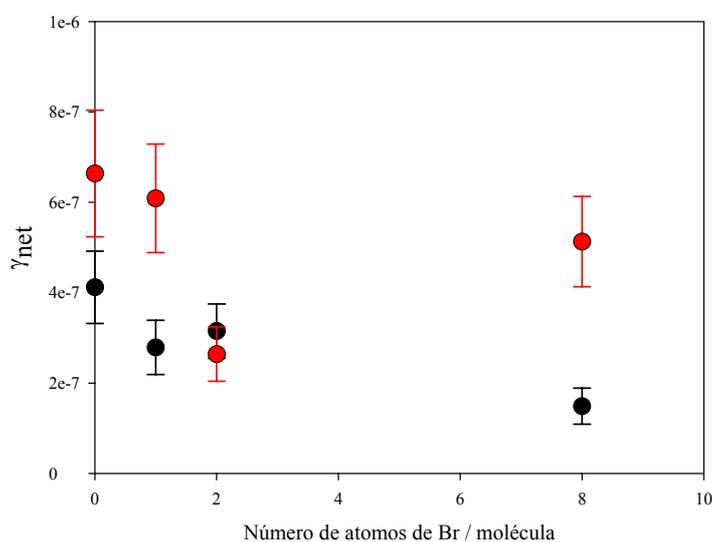


Figura 3-18: Coeficientes de pérdida neta de ozono sobre películas sólidas de BDEs en función del número de sustituyentes Br presentes en cada molécula. Símbolos negros: medidas en oscuridad, símbolos rojos: medidas en presencia de 4-BBA y radiación en el rango de 315 a 400 nm.

3.5-Discusión

3.5.1-Reacción ozono-superficies sólidas

El ozono es un importante oxidante en la troposfera y precursor del radical OH, principal responsable de la oxidación de hidrocarburos presentes en la atmósfera (Findayson-Pitts, 1997). La determinación del coeficiente de captura de ozono sobre modelos de aerosoles orgánicos y sobre películas sólidas y líquidas es uno de los procesos más estudiados en química atmosférica, junto con la identificación de productos (Alebic-Juretic, 1997; Moise, 2000; Moise, 2002b; Roeselova, 2003; Schuetze, 2002; Stewart, 2004; Sullivan, 2004; Thornberry, 2004; Tobias, 2000; Usher, 2003; entre otros)

3.5.1.1-Reacción ozono-alqueno

de Gouw et al. (1998) han demostrado que el ozono reacciona eficientemente ($\gamma \approx 10^{-2}$ - 10^{-3}) con líquidos orgánicos que contienen dobles enlaces (1-trideceno, α -pineno, tolueno, metacroleína y aceite de canola) y menos eficientemente con aldehídos y cetonas (tridecanal, 2-tridecanona; $\gamma \approx 10^{-4}$), alcanos (tridecano), alcoholes (1-tridecanol) y ácidos carboxílicos (ácido tridecanóico) ($\gamma \leq 10^{-3}$). Se observó una dependencia débil con la temperatura. El coeficiente de captura de ozono fue mayor para moléculas más pequeñas, probablemente debido a la mayor concentración de sitios activos por molécula.

Moise et al. (2000) compararon los coeficientes de captura de ozono obtenidos sobre películas líquidas de alcanos y alquenos con los obtenidos sobre películas sólidas (congeladas) de los mismos compuestos. El análisis comparativo de los resultados en ambas fases, líquidos y sólidos, permitió diferenciar la contribución a la reactividad total de los fenómenos que ocurren en el seno de la fase condensada de los que ocurren solo en la superficie. Los coeficientes de captura de los alcanos estudiados, ya sea en fase líquida o sobre la superficie de la fase sólida congelada fueron despreciables, mientras que valores de los coeficientes de capturas obtenidos para los alquenos fueron muchos más elevados ($\gamma \approx 10^{-3}$ - 10^{-4}). Más aún, los valores calculados para los coeficientes de captura de alquenos en la fase líquida fueron un orden de magnitud mayor que los calculados sobre la fase sólida congelada ($\gamma \approx 10^{-5}$). Los autores estudiaron la dependencia del coeficiente de captura de 1-hexadeceno con la temperatura y demostraron que la disminución de γ se asocia al cambio de fase. Este proceso

mostró ser reversible y fue atribuido a la solubilidad del ozono seguida de reacción química en el seno de la fase líquida. Sobre la fase sólida, se observó además que el coeficiente de captura disminuye con el tiempo, efecto atribuido a la disminución del número de dobles enlaces presentes en la superficie de la fase sólida debido a la reacción con ozono. En ensayos similares con ácidos grasos insaturados de cadenas hidrocarbonadas largas con uno y dos dobles enlaces (de origen marino y presentes en aerosoles debido a su propiedades anfífilicas) se determinó que el coeficiente de captura de ozono aumenta con el número de dobles enlaces presentes en la cadena hidrocarbonada, y en fase líquida, γ es proporcional a la raíz cuadrada de la concentración de los dobles enlaces en el seno del líquido, como era de esperarse en procesos reacto-difusivos. Los coeficientes de captura mostraron una drástica caída de su valor al pasar de una fase a otra, pero sin dependencia directa con la temperatura (Moise, 2002b).

Mediante estudios de espectroscopia FTIR, de Gouw et al. (1998) demostraron que la reacción de ozono con alquenos procede solamente a través de los dobles enlaces. El corrimiento y ensanchamiento de las bandas de absorción IR reportados por estos autores sugieren un aumento en el grado de desorden de la superficie inducido por la reacción química. En ensayos similares con alcanos expuestos a ozono no se detectaron cambios similares en la superficie (Moise, 2000a).

Dubowski et al. (2004) concluyen que los alquenos reaccionan con ozono sobre la superficie más rápidamente que sus análogos en fase gaseosa. Su trabajo sobre SAM de alquenos terminales de 3 y 8 carbonos indica una disminución de los dobles enlaces en superficie después de reaccionar con ozono y muestran que la molécula de ozono reacciona solo sobre la superficie. Estos autores reportan un valor de la constante de velocidad de segundo orden (k_r , $\text{cm}^2 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$) para la reacción de ozono en fase gaseosa sobre una monocapa de un alqueno terminal de 8 átomos de C de $(2 \pm 1) 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$. Valores del mismo orden de magnitud fueron reportados para la reacción de ozono con benzo(α)pireno pero adsorbido sobre aerosoles ($(2,6 \pm 0,8) 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$) (Alebic-Juretic, 1990). El orden de la constante de velocidad estimado en este trabajo fue de $10^{-17} \text{ cm}^2 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ y se halla en acuerdo con valores reportados previamente para sistemas similares. Por otro lado, la película orgánica pura de ODVE presenta un bajo valor de γ_{net} reactivo ($\approx 10^{-6}$) en estas condiciones experimentales. Moise et al. (2000, 2002 y 2005) han reportado valores más elevados ($\approx 10^{-3}$ - 10^{-5}) de coeficientes de captura de ozono sobre diversos vinil éteres y alquenos, tanto en fase líquida como sólida, mientras que para alcanos, los valores reportados son del orden de 10^{-6} . La discrepancia se puede atribuir a la estructura anfífilica de la

molécula de ODVE (20 átomos de C) debido a la presencia de la larga cadena hidrocarbonada (18 átomos de C) de alto peso molecular en comparación a los compuestos por ellos analizados. La baja densidad de dobles enlaces reactivos por molécula de ODVE y la oxidación por ozono de los sitios activos superficiales generarían una película orgánica de reactividad comparable a la reportada para diversos alcanos.

En relación a los resultados obtenidos para ODVE en este trabajo, se concluye que los grupos vinilo presentes en la superficie de una película sólida de ODVE reaccionan eficientemente con ozono. Si se considera además que la concentración superficial de este tipo de compuestos sobre una partícula de aerosol troposférico será del orden de 1% (Moise, 2005), entonces es posible predecir que este tipo de compuestos no representarán una fuente de consumo relevante para el ozono troposférico. Es altamente probable que la ruta de degradación en la atmósfera sea principalmente la oxidación con ozono (Saunders, 2003).

3.5.1.2-Reacción ozono-ciclo aromático

La molécula de ozono reacciona selectivamente con compuestos aromáticos (Langlais, 1991). Mediante sustitución electrofílica, la molécula de ozono ataca los sitios de alta densidad electrónica del anillo aromático. Por lo tanto, compuestos aromáticos sustituidos por grupos donores de electrones (OH, NH₂, etc.) al sistema aromático presentarán átomos de carbono con mayor densidad electrónica en las posiciones orto y para con respecto al sustituyente mencionado. Estas posiciones son altamente reactivas con la molécula de ozono. Por el contrario, sustituyentes electrofílicos (-COOH, NO₂), tendrán un efecto desactivante sobre el sistema aromático para la reacción con ozono. En este caso el ataque de la molécula de ozono se produce sobre el átomo de carbono en posición meta con respecto al sustituyente electrofílico. Los productos primarios de la ozonólisis de compuestos aromáticos son compuestos aromáticos dihidroxilados, más susceptibles de reaccionar con ozono que el compuesto reactivo inicial. El progreso de la ozonólisis lleva a la formación de compuestos quinoídes que, mediante la abertura del ciclo aromático, producirán compuestos alifáticos con funciones carbonílicas y/o carboxílicas (Figura 3-19).

En particular, la reacción de la molécula de ozono sobre difenil éteres polibrominados (BDEs) se verá desfavorecida debido a la naturaleza electrofílica del átomo de Br. La desactivación del sistema aromático será mayor en los BDE con mayor grado de bromación.

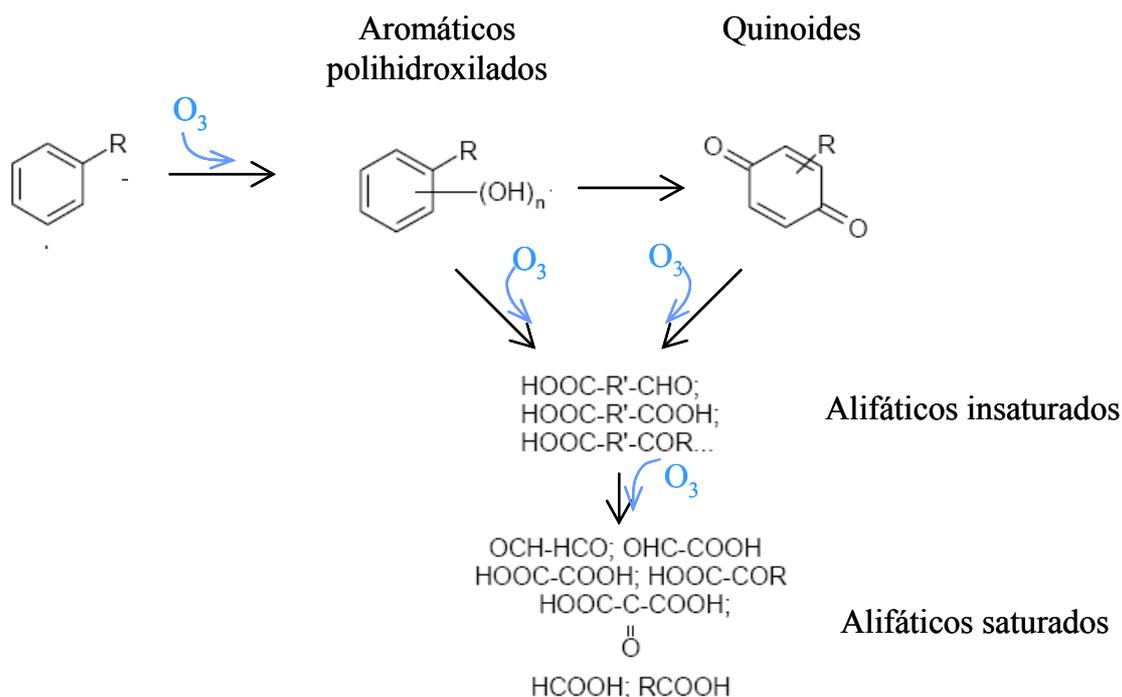


Figura 3-19: Esquema de la ozonólisis de compuestos aromáticos (Langlais, 1991).

3.5.1.2.1-Fotosensibilización

Estudios de Canonica et al. (1995) y George et al. (2005) han marcado discrepancias entre el comportamiento observado en los ensayos de laboratorio y el observado en el medio ambiente. El mecanismo postulado para explicar estos fenómenos se basa en la capacidad oxidante de los estados tripletes excitados de moléculas orgánicas fotosensibles. Debido a que estos compuestos presentan bandas de absorción en UV/vis (Lutz, 1973), en presencia de radiación solar generarán estados triplete excitados en la troposfera. Ya sea mediante transferencia electrónica o de energía hacia compuestos aromáticos, las moléculas fotosensibles podrían activar a estos compuestos aromáticos para la oxidación en la troposfera (Figura 3-20). El mecanismo de transferencia intermolecular dependería de la relación entre las energías de los estados excitados triplete de la molécula fotosensible y del compuesto aromático. (Canonica, 1995; Shizuka, 1997). Las rutas de degradación posteriores involucrarían complejas reacciones heterogéneas a través de radicales libres.

Entre las moléculas orgánicas naturales fotosensibles se han identificado a las cetonas aromáticas: como 3'-metoxiacetofenona, 2-acetonaftona y benzofenona (Canonica, 2000). En este trabajo, los autores concluyen que estas cetonas aromáticas son fuertes oxidantes de fenoles sustituidos, y en general, de cualquier compuesto orgánico con un potencial de oxidación similar o menor que el de los compuestos fenólicos ahí analizados.

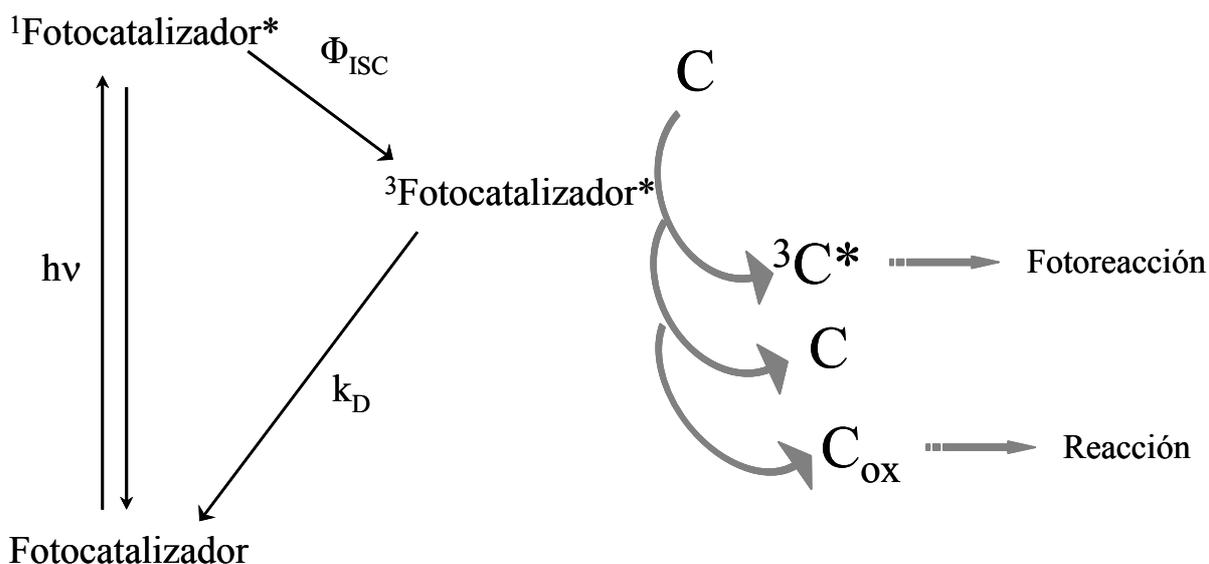


Figura 3-20: Esquema del mecanismo de fotocatalisis mediante transferencia de energía desde un estado triplete excitado de moléculas orgánicas fotocatalizadoras hacia compuestos orgánicos aromáticos (C). Φ_{ISC} : rendimiento cuántico de la transferencia de energía intermolecular (*intersystem crossing*), k_D : constante de desactivación de primer orden (Canonica, 1995).

Dentro de los llamados compuestos orgánicos naturales fotosensibles se agrupan, en general a compuestos aromáticos carbonílicos no fenólicos (como benzaldehídos, acetofenonas, etc.), provenientes de la combustión de biomasa y de sustancias húmicas. Anastasio et al (1997) han estudiado el efecto de radiación de 313 nm sobre un grupo de 11 de estos compuestos con distintos fenoles en soluciones acuosas. En estas experiencias se ha detectado la formación de peróxido de hidrógeno y la disminución de la concentración del fenol pero no del compuesto carbonílico. Estas observaciones indican que el compuesto fenólico actúa como último donador de electrones y demuestran que el compuesto carbonílico tiene función de fotocatalizador.

Si bien se considera a la fotólisis como la ruta principal de degradación de BDEs en el medio ambiente (de Boer, 2000; Jafvert, 2001; Palm, 1998; Sánchez-Prado, 2005; Soderstrom, 2004), el objetivo de las experiencias realizadas en este trabajo fue esclarecer si efectivamente estos compuestos tienen capacidad de reaccionar con ozono por procesos fotoinducidos en reacciones heterogéneas. A partir de los resultados obtenidos en este trabajo se concluye entonces que las películas sólidas de los compuestos BDEs no presentan reactividad química con ozono en las condiciones estudiadas como tampoco aumento alguno en la reactividad debido a la presencia de luz y de moléculas fotosensibles.