

4-Estudios espectroscópicos sobre modelos de aerosoles

4.1-Introducción

Las partículas de aerosoles atmosféricos presentan un amplio rango de variación en lo referido a composición y tamaño. Estos parámetros varían además con el tiempo medio de residencia de las partículas en la atmósfera como resultado de diferentes tipos de reacciones tanto químicas, especialmente con las especies oxidantes gaseosas, (Finlayson-Pitts, 2000) como fotolíticas (McMurry, 1999). En particular la composición de la superficie de las partículas merece atención especial debido al rol que desempeña en los procesos de transferencia de masa en la interfase y en las reacciones químicas superficiales que establecen en gran medida la dirección de las transformaciones atmosféricas. Estas transformaciones son relevantes tanto en fase gaseosa, porque pueden afectar la composición de dicha fase, especialmente la concentración de ozono estratosférico, como la composición de las partículas. Ha sido ya establecido que los cambios en la composición química de las partículas se asocian a cambios en sus propiedades ópticas (dispersión y absorción de radiación), los cuales afectan directamente al clima (IPCC, 2001).

Los compuestos orgánicos semivolátiles representan una fracción importante de la materia particulada presente en la atmósfera (Bertram, 2001; Finlayson-Pitts, 2000; Seinfeld y Pandis, 1998), con las variaciones propias asociadas al grado de urbanización o industrialización de la región considerada. Estos compuestos participan en procesos de transferencia de masa entre las fases particulada y gaseosa atmosféricas. Si consideramos las condiciones fisicoquímicas de una parcela de aire (definida como una porción de aire que se comporta como un sistema adiabático, con una temperatura potencial característica, Θ , y entropía constantes), el equilibrio de un compuesto orgánico entre ambas fases dependerá de la cantidad y calidad de la fase particulada disponible y de la composición química de ambas fases (Jang, 2002).

Sobre la fase particulada, los compuestos orgánicos estudiados en este trabajo (COVs y BDEs) se encuentran asociados o adsorbidos a las distintas clases de superficies atmosféricas (Abdul-Razzak, 2004; Edney, 2000; Ravishankara, 1997). Sobre partículas líquidas (fase

acuosa) estos compuestos se encontrarán casi exclusivamente en la interfase debido a su elevada hidrofobicidad (en el caso de BDEs: 5.9 (TetraBDEs) $< K_o/w < 10$ (DecaBDEs) (de Wit, 2002) o a su estructura anfifílica (en el caso de ODVE). Los compuestos orgánicos adsorbidos sobre partículas sólidas interactuarán con la superficie de manera tal que se alteraría la reactividad química de estos compuestos en relación a ozono o a las otras especies oxidantes presentes en la atmósfera así también como el grado de fotólisis.

Esto último quedó demostrado en estudios previos de fotólisis de BDEs, donde se determinó que el tiempo de vida media de estos compuestos en presencia de radiación varía drásticamente con el tipo de muestra. En solución, congéneres de alto grado de bromación (deca y nonabromados) fotolizan rápidamente (15 min.), produciendo una mezcla final de congéneres tri y tetrabromados (Palm, 2004; Sánchez-Prado, 2005). Pero estos resultados son difícilmente extrapolables a escenarios naturales, debido no solo al efecto del solvente en la fotólisis, sino también porque los BDEs presentan fuerte tendencia a adsorberse sobre partículas de sedimento por su alta hidrofobicidad y afinidad a unirse a superficies. Soderstrom et al. (2004) estudiaron la fotodegradación del derivado BDE 209 (el compuesto de mayor producción, alrededor de 30000 ton anuales en los años noventa) adsorbido sobre distintos tipos de sólidos (silica gel, arcilla, arena, sedimentos y suelos) y determinaron que la composición final de la mezcla de productos depende del tipo de sólido sobre el cual se adsorbe el reactivo. Los valores de las constantes de degradación de los contaminantes atmosféricos sólidos varían también según las propiedades químicas y físicas de las partículas sólidas. La posibilidad de un proceso de transferencia de energía entre los BDEs y el material transportador aumenta la constante de reacción fotolítica, así como fenómenos de *quenching* de los estados excitados, la reduce (Ahn, 2006).

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) es una poderosa herramienta para la identificación de compuestos orgánicos. El espectro vibracional de una molécula se considera una propiedad física única y es característico de la molécula. Como tal, el espectro infrarrojo se puede utilizar como huella digital para la identificación de un compuesto desconocido por comparación con espectros de compuestos estándares previamente registrados como referencia. En ausencia de referencia, es posible efectuar una interpretación básica del espectro a partir de principios generales, permitiendo la caracterización de los grupos funcionales presentes en una muestra desconocida.

En particular, la espectroscopia infrarroja de transmisión y la espectroscopia infrarroja de Reflectancia Difusa (DRIFTS) permiten el análisis de compuestos sólidos adsorbidos sobre

distintos tipos de superficies e incluso partículas. Esta técnica posibilita entonces estudiar compuestos orgánicos sólidos asociados a partículas atmosféricas.

Para llevar a cabo los estudios espectroscópicos sobre modelos de aerosoles, se seleccionó a la molécula de ODVE como compuesto modelo del grupo de vinil éteres (COV). Los integrantes menores de este grupo han sido intensamente estudiados dentro del marco del proyecto MOST (European Project - Multiphase Chemistry of Oxygenated Species in the Troposphere). El grupo de POP (los BDEs) fue estudiado más detalladamente mediante esta técnica debido a su alta afinidad de unión a las partículas (Palm, 2002). Esta propiedad les confiere la característica de bioacumularse en sedimentos y suelos (de Wit, 2000) y la posibilidad de ser transportados largas distancias adsorbidos en la fase particulada atmosférica. Sumado a esto, al ser compuestos relativamente nuevos en la industria, no se los ha estudiado intensamente adsorbidos en fase sólida.

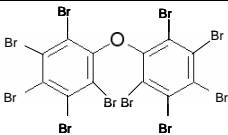
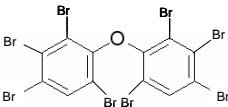
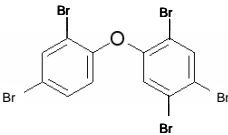
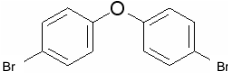
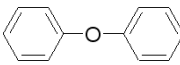
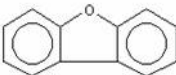
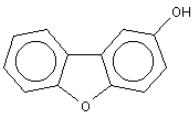
Para este estudio se seleccionaron partículas de dióxido de silicio (SiO_2) y de óxido de aluminio (Al_2O_3) como modelos de aerosoles troposféricos. Son materiales altamente dispersos e inertes y óxidos habituales en la atmósfera (Flego, 1999), en donde han sido identificados como soportes o transportadores importantes de diferentes tipos de sustancias. Las partículas seleccionadas fueron recubiertas con los compuestos orgánicos estudiados. El grado de recubrimiento de la superficie por el compuesto orgánico fue calculado con el objeto de emular las condiciones de dilución infinita en las que se hallan los compuestos orgánicos en la atmósfera. En este capítulo se presentan los resultados de diferentes estudios (reacciones heterogéneas y fotolíticas) de ODVE y BDEs mediante diferentes variaciones de la técnica FTIR, a fin de detectar los cambios en la estructura química de los compuestos adsorbidos a una fase sólida.

4.2-Materiales

Los compuestos orgánicos oxigenados estudiados fueron octadecilvinil éter (ODVE, 85 %, \leq 15 % de hexadecilvinil éter, BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, Alemania), seleccionado como compuesto modelo del grupo de COVs y una serie de difenil éteres con distintos grado de bromación (Tabla 4-1): 2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-decabromodifenil éter (BDE 209, Albemarle, USA); 2,2',3,3',4,4',6,6'-octabromodifenil éter (BDE 197, mezcla comercial, Great Lakes, USA); 2,2',4,4',5-pentabromodifenil éter (BDE 99, mezcla comercial, Great Lakes, USA); 4,4'-dibromodifenil éter (BDE 15, 99% Sigma-Aldrich,); difenil éter (DPE, 99 %

Sigma-Aldrich, Steinheim, Alemania); dibenzofurano (DBF, 99% Sigma-Aldrich, Steinheim, Alemania); 2-hidroxidibenzofurano (2-OH DBF, 98 % Sigma-Aldrich, Steinheim, Alemania)

Tabla 4-1: Compuestos analizados por espectroscopía DRIFTS

Compuesto	Estructura química	N° CAS
BDE 209		1163-19-5
BDE 197		32536-52-0
BDE 99		32534-81-9
BDE 15		2050-47-7
DPE		101-84-8
DBF		132-64-9
2-OH DBF		86-77-1

Como modelos de aerosoles se seleccionaron dos clases de partículas: Aerosil 380 (SiO₂, 380 m² g⁻¹, Degussa, Alemania) y Alumina C (Al₂O₃, 150 m² g⁻¹, Degussa, Alemania). Ambos son materiales altamente dispersos e inertes y de elevada relación área/peso. Estas características los convierten en materiales ideales para ser utilizados como modelos de laboratorio de aerosoles atmosféricos.

Para la determinación de los espectros IR de transmisión en pastillas se utilizó bromuro potásico (KBr, FT-IR grade, ≥ 99% Sigma-Aldrich, Steinheim, Alemania), el cual fue previamente secado en estufa a 120°C durante un tiempo mínimo de 12 hs y conservado en desecador. Para la determinación de los espectros IR por espectroscopia DRIFTS, se utilizó

fluoruro de calcio (CaF_2 , optical grade, 99.99%, Sigma-Aldrich, Steinheim, Alemania) como material de alto grado de reflexión.

Tetrahidrofurano (THF) fue utilizado como solvente para los ensayos de fotólisis de BDEs y diclorometano (DCM) (99,9% HPLC grade, Sigma-Aldrich, Steinheim, Alemania), como solvente para la preparación de las soluciones de ODVE.

4.3-Sección experimental

4.3.1-Purificación de ODVE por destilación molecular

El producto comercial ODVE es una mezcla compuesta por 85% ODVE y 15% hexadecilvinil éter (HDVE) aproximadamente. A fin de efectuar los estudios espectroscópicos, HDVE fue destilado de la mezcla comercial mediante la técnica de destilación molecular. Esta técnica de separación es aconsejable para purificar o concentrar productos termosensibles de alto peso molecular, de elevada viscosidad o de altos puntos de ebullición y/o fusión, como en el caso de ODVE (punto de ebullición = 172-192°C a 6,7 mbar) (BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, Alemania)

Principio de operación

Muchos compuestos orgánicos no pueden ser sometidos a temperaturas cercanas a su punto normal de ebullición sin sufrir una descomposición térmica. Si tales sustancias deben separarse por destilación, la presión y la temperatura correspondientes deben mantenerse bajas. Asimismo, el tiempo de exposición debe reducirse al mínimo. La destilación molecular o destilación de camino corto, es particularmente apropiada para el procesamiento de componentes de baja volatilidad que se descomponen fácilmente a altas temperaturas (termolábiles o termosensibles).

La destilación molecular es un proceso de separación por destilación, continuo y de alto vacío. Se distingue de la destilación convencional por la menor temperatura, el menor tiempo de residencia y la baja concentración de oxígeno, a los que son sometidos los materiales.

Condiciones de operación

El sistema consta básicamente de un balón donde se coloca la mezcla a destilar (Temperatura de destilación = 70°C), un condensador interno (-4°C). Un sistema de vacío, constituido por una bomba mecánica y una bomba difusora, permitió trabajar a niveles de presión del orden de 0,01 mbar. El balón de destilación fue recubierto por una camisa termoeléctrica a fin de mantener la temperatura constante a 70°C durante el proceso de destilación (Figura 4-1).



Figura 4-1: Equipamiento de destilación molecular

Debido a que la impureza (hexadecilvinil éter) tiene menor punto de ebullición que el compuesto en estudio, la fracción de interés es la remanente en el balón de destilación. El grado de purificación fue seguido mediante espectroscopia IR de la fracción remanente. Dicha fracción fue almacenada a 4°C en oscuridad.

4.3.2-Preparación de modelos de partículas recubiertas con distintos compuestos orgánicos

4.3.2.1-Preparación de ODVE adsorbido en partículas

Distintas soluciones de ODVE destilado fueron preparadas en DCM. Volúmenes adecuados de estas soluciones fueron mezclados con una cantidad pesada de las partículas en estudio (Aerosil 380 o Alumina C) en un balón de destilación. A continuación las mezclas fueron homogeneizadas por ultrasonificación durante 10 min., después de lo cual fueron colocadas en un sistema rotavapor (40 Torr de presión y $T = 40^{\circ}\text{C}$) (Figura 4-2) durante 90-120 min. hasta

lograr la evaporación del solvente. Las partículas recubiertas así preparadas fueron conservadas a temperatura ambiente en desecador y protegidas de la luz.

Las distintas suspensiones fueron diseñadas a fin de lograr un grado de recubrimiento de la superficie total de las partículas por el compuesto orgánico de aproximadamente 1% p/p compuestos/adsorbente. Un recubrimiento del orden de 1% puede ser considerado como una situación de dilución infinita y representa adecuadamente las condiciones atmosféricas en las que se encuentran los compuestos orgánicos.

4.3.2.2-Preparación de pastillas de KBr

Cantidades adecuadas de los distintos tipos de muestras (ODVE destilado, ODVE adsorbido a partículas de Aerosil 380 o Alumina C y dichas partículas puras) fueron mezcladas con 150-200 mg de bromuro de potasio seco para lograr una mezcla de 1-2% p/p de concentración final del compuesto dado. Las mezclas fueron homogeneizadas con un mortero a fin de obtener un polvo finamente dividido. Posteriormente las mezclas se colocaron en un troquel (13 mm de diámetro) para su compresión mediante el uso de una prensa hidráulica (6-7 ton) durante 3 min. En compartimiento de las mezclas fue previamente evacuado conectando el troquel a una bomba de vacío durante 1 min. antes de aplicar presión. Una vez liberada la presión, las pastillas fueron colocadas inmediatamente en el soporte adecuado para el registro del espectro IR de transmisión.

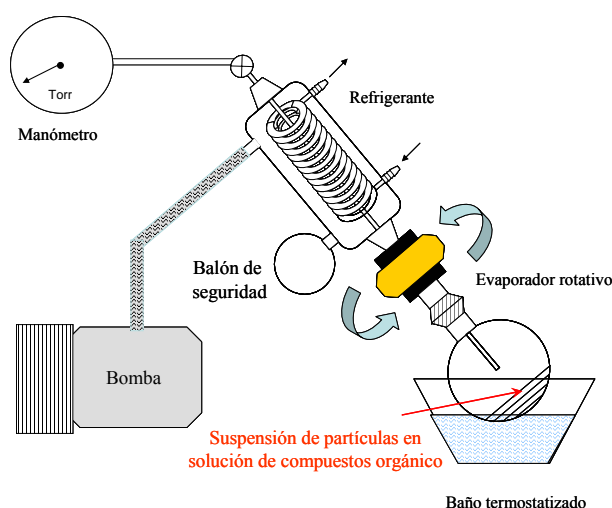


Figura 4-2: Sistema rotavapor para la preparación de partículas recubiertas con compuestos orgánicos.

Debido a la baja concentración de los compuestos orgánicos sobre la superficie de las partículas (1-2% p/p), la preparación de pastillas de KBr con 2% de partículas recubiertas

produce a su vez dilución en la cantidad del compuesto orgánico (0,02-0,04%) en la pastilla a ser analizada.

4.3.2.3-Preparación de BDEs adsorbidos a partículas

Para la preparación de las mezclas de partículas recubiertas con BDEs se utilizó el sistema rotavapor descrito en la sección 4.3.2.1. Los BDEs fueron disueltos en THF y mezclados con distintas cantidades de Aerosil 380 en las proporciones mostradas en la Tabla 4-2.

Tabla 4-2: BDEs analizados por espectroscopia DRIFTS adsorbidos sobre partículas de Aerosil 380. C_{SiO_2} : concentración de BDEs en SiO_2 , C_{CaF_2} : concentración final de BDEs en la mezcla con CaF_2 a ser analizada.

Compuesto	C_{SiO_2}	C_{CaF_2}
BDE 209	5,1 %p/p	1,4 %p/p
BDE 197	4,9 %p/p	1,5 %p/p
BDE 99	4,8 % p/p	1,5 %p/p

Las partículas recubiertas así preparadas fueron conservadas a temperatura ambiente en desecador y protegidas de la luz.

4.3.2.4-Preparación de mezclas sólidas de CaF_2

La calidad de los espectros DRIFTS depende fuertemente del tamaño de las partículas y de la concentración y características de la muestra (Anexo V). Las mezclas de los compuestos a ser analizados (ya sea puros o adsorbidos sobre partículas de SiO_2) con CaF_2 fueron molidas previamente al registro de los espectros DRIFTS, con el objeto de obtener cristales menores y homogéneos. Las concentraciones de los compuestos puros en las mezclas de CaF_2 fueron entre 4% y 11%p/p. En la Tabla 4-2 se muestra la concentración final de los BDEs adsorbidos sobre partículas de Aerosil 380. Las muestras de Aerosil 380 recubiertas de BDEs debieron ser diluidas con CaF_2 debido a la intensa absorción IR de las partículas de Aerosil 380.

Las mezclas así preparadas fueron colocadas en el portamuestra (S, Figura V-5, Anexo V) y compactadas. Con la ayuda de una espátula se alisó la superficie, a fin de obtener una interfase plana y lo más reproducible posible para el fenómeno de reflexión.

4.3.3-Ozonólisis de ODVE absorbido sobre una superficie

La reacción de ozonólisis de ODVE se estudió en dos sistemas diferentes: ODVE absorbido a partículas de Aerosil 380 (1% p/p) en un reactor de flujo horizontal y sobre una película sólida de ODVE. La película sólida se preparó depositando 8-10 gotas de una solución de ODVE en DCM (3,8 mg/ml) sobre la ventana de KBr (diámetro=2 cm) de una celda para la medida de espectros IR en fase gaseosa (vol=125,7 cm³). Ozono, producido por un generador fotolítico de ozono (Sorbius, Berlin, Alemania), fue inyectado en la celda y monitoreado *online* por un analizador de ozono por quimioluminiscencia (UPK, Alemania). La concentración de ozono a la entrada de la celda de medida se mantuvo constante durante toda la experiencia en 1 ppm (parte por millón). La velocidad de flujo se mantuvo en 100 ml/min. Todos los espectros IR de la película sólida de ODVE durante la ozonólisis fueron registrados en un espectrofotómetro FT-IR de la marca Bruker modelo IFS 48 (detalles en Anexo I), con 32 acumulaciones con resolución de 2 cm⁻¹. Se registraron entre 20 y 30 espectros en cada experiencia. El tiempo de medida de cada espectro fue de 39,7 segundos y el tiempo entre cada espectro fue de 2 s.

Las partículas de Aerosil 380 recubiertas con ODVE (0,5 g) fueron depositadas en la paredes de un reactor horizontal de flujo (vol=377 cm³, área interna=188,5 cm²). El ozono fue inyectado y monitoreado en las mismas condiciones de concentración y flujo que en el estudio de la película sólida de ODVE.

4.3.4-Cromatografía gaseosa-Espectroscopia de masa

Tanto las películas sólidas de ODVE como las partículas recubiertas con ODVE expuestas a ozono (sección 4.3.2) fueron extraídas en 20 ml de DCM. Las suspensiones fueron homogeneizadas y posteriormente centrifugadas a 5000 rpm durante 3 min. Los sobrenadantes fueron investigados por Cromatografía Gaseosa-Espectroscopia de Masa (GC-MS). Como referencia, se prepararon soluciones a partir de las muestras respectivas de ODVE que no sufrieron ozonólisis. El espectrómetro de masa utilizado fue un Sichromat 2 (Siemens, Alemania) con ionización electrónica (70eV), acoplado a una columna para GC: DB-5HT (Agilent Technologies; diámetro interno 15m x 0.25 mm, longitud 15m, espesor 0.1 µm). Los parámetros de la GC fueron los siguientes: volumen inyectado: 1 µl, temperatura inicial: 300°C, temperatura de interfase: 340°C. El programa de temperatura de la GC fue: 1 min a 90 °C – aumento de temperatura a 140°C con 2 °C/min - aumento de temperatura a 220°C con 6 °C/min, aumento de temperatura a 330°C con 8 °C/min - 2min a 330°C.

4.3.5-Fotólisis de BDE 209

A fin de estudiar por espectroscopia DRIFTS los productos de la degradación fotolítica, una solución saturada del compuesto decabromado, BDE 209, en THF fue fotolizada a diferentes tiempos (1 y 24 hs) en un dispositivo *merry-go-around* con lámpara de Xenón (Philips XOP-7, 500 W). Como filtros se utilizaron vidrio Duran y una capa de agua de 1,5 mm de espesor. Las distintas soluciones fotolizadas fueron conservadas a temperatura ambiente en desecador y protegidas de la luz hasta su utilización. Para la preparación de la mezcla sólida necesaria para la determinación del espectro DRIFTS, 3 ml de las soluciones fotolizadas fueron mezcladas con 300 mg de CaF₂. Las suspensiones fueron homogenizadas por ultrasonificación y el solvente fue eliminado por evaporación a baja presión.

4.3.6-Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier

Los espectros IR de transmisión de las pastillas conteniendo partículas de Aerosil 380 o de Alumina C puras o recubiertas con compuestos orgánicos fueron registrados en un espectrofotómetro FTIR de la marca Bruker modelo IFS 48 en un detector DTGS (sulfato de triglicina deuterado), con resolución de 4 cm⁻¹, 128 acumulaciones y exactitud en el número de ondas de ± 0,01 cm⁻¹. Tanto el compartimiento de la muestra como el sistema óptico del espectrofotómetro fueron purgados con N₂ durante el registro de los espectros. Como referencia se registraron los espectros de pastillas preparadas con Aerosil 380 o con Alumina C en ausencia de compuestos orgánicos.

Para las medidas de los espectros de Reflectancia Difusa (DRIFTS) de las muestras de partículas recubiertas por compuestos orgánicos se utilizó un espectrofotómetro FTIR de marca Bruker modelo IFS 113 V con un detector MCT. Tanto el compartimiento de la muestra como el sistema óptico del espectrofotómetro fueron purgados con N₂ durante el registro de los espectros. El principio de funcionamiento de este modelo se asemeja al explicado para el modelo IFS 48 (Anexo V). Los espectros IR se registraron con una resolución de 4 cm⁻¹, 128 acumulaciones para las muestras de compuestos orgánicos puros en CaF₂ y 512 acumulaciones para las muestras de partículas recubiertas con el compuesto orgánico en CaF₂. En la Figura V-5 (Anexo V) se ha detallado el esquema óptico del accesorio requerido para el registro de espectros IR de muestras sólidas por técnica de reflectancia difusa.

4.4-Resultados

4.4.1-Espectros IR de los materiales particulados como modelos de aerosoles

Los espectros IR de transmisión de pastillas de KBr conteniendo 2% p/p de Aerosil 380 o de Alumina C se registraron en el rango de 4000 a 400 cm^{-1} (Figura 4-3), en las condiciones detalladas en la sección 4.3.2. Las pastillas de KBr conteniendo Aerosil 380 o Alumina C fueron preparadas como se indica en la sección 4.3.1.2. A pesar de que ambos materiales presentan propiedades físicas apropiadas para ser utilizados como modelos ideales de aerosoles atmosféricos y son ampliamente utilizados con este fin, espectroscópicamente tienen la desventaja de presentar bandas de absorción intensas en la región IR media. A fin de determinar en que regiones o ventanas del espectro IR es factible analizar los compuestos orgánicos estudiados absorbidos sobre las partículas seleccionadas, se registraron los espectros IR de los materiales particulados puros. Posteriormente estos espectros fueron utilizados como referencia (ecuación V-1, Anexo V) para la determinación de los espectros IR de los compuestos adsorbidos sobre partículas.

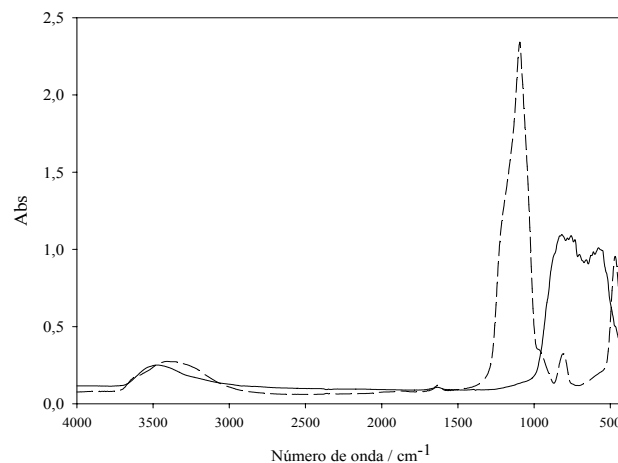


Figura 4-3: Espectros FTIR de pastillas de KBr conteniendo 2% p/p de Alumina C (trazo continuo) y Aerosil 380 (trazo discontinuo).

En la Figura 4-3 se muestra que ambos materiales particulados presentan una banda ancha de absorción intensa a 3400 cm^{-1} , característica de la vibración de estiramiento del grupo O-H. La banda a 1625 cm^{-1} ha sido reportada por Carlton et al. (1999) como una banda común de combinación en muestras de aerosoles debido a la presencia de OH proveniente de moléculas de agua. Las bandas más débiles (1875 y 1975 cm^{-1}) en el espectro de Aerosil 380 han sido asignadas a sobretonos y combinaciones de las vibraciones fundamentales de los grupos

superficiales, ya que las partículas de Aerosil contienen alta densidad de grupos hidroxilos superficiales (Frunza, 2003a).

En estas condiciones de preparación, las pastillas de Aerosil 380 presentan una banda de absorción intensa en la región de 1500 a 600 cm^{-1} (absorción característica del enlace Si-O-Si) y lo mismo se observa a partir de 1000 cm^{-1} para Alumina C (absorción atribuida al enlace Al-O-Al) (Acchar, 2006).

4.4.2-ODVE

4.4.2.1-Análisis IR de ODVE destilado

Previamente a la realización de los estudios espectroscópicos de las partículas recubiertas con ODVE, se analizó el ODVE purificado por destilación mediante FTIR de transmisión en pastillas de KBr (Figura 4-4) y se lo comparó con el espectro de ODVE en solución (10% en CCl_4 entre 3800 y 1330 cm^{-1} , 10% en CS_2 entre 1330 y 460 cm^{-1}) proveniente de la base de datos del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST- *National Institute of Standards and Technology*). En el espectro NIST se observan dos bandas contaminantes provenientes del CS_2 , alrededor de 850 cm^{-1} y del CCl_4 , alrededor de 1550 cm^{-1} .

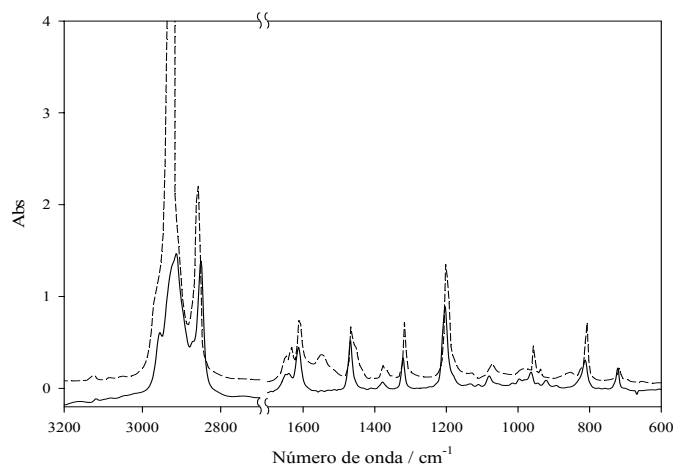


Figura 4-4: Espectros IR de pastilla de 2% p/p ODVE purificado por destilación molecular (trazo continuo) y de soluciones 10% en CCl_4 entre 3800 y 1330 cm^{-1} y 10% en CS_2 entre 1330 y 460 cm^{-1} proveniente de la base de datos NIST (trazo discontinuo).

El espectro IR de ODVE presenta una banda débil a 3120 cm^{-1} , atribuida al estiramiento antisimétrico del grupo CH_2 terminal del grupo vinilo; dos bandas intensas a 2913 y 2850 cm^{-1} , atribuidas al estiramiento simétrico y antisimétrico de los enlaces C-H los grupos CH_2 y CH_3 de la cadena hidrocarbonada. La banda a 1608 cm^{-1} se asigna al estiramiento del doble

enlace C=C; seguida de una banda a 1467 cm^{-1} atribuida a la deformación antisimétrica y simétrica de los grupos metilenos, a 1204 cm^{-1} atribuida al estiramiento antisimétrico del grupo C-O-C, a 963 cm^{-1} atribuida al estiramiento simétrico del mismo grupo y a 812 cm^{-1} , debido a la deformación fuera del plano (*out of plane*) de los C-H del grupo vinilo (Tabla 4-3).

4.4.2.2-Espectros IR de ODVE adsorbido a partículas

El objetivo del análisis directo de los espectros IR de ODVE sobre la superficie de partículas es determinar las posibles transformaciones químicas que esta molécula pueda sufrir en estas condiciones. Para esto, se registraron los espectros IR de ODVE purificado por destilación molecular y de ODVE adsorbido a partículas. En ambos casos se prepararon pastillas de KBr (sección 4.3.1.2). Como referencia se registraron los espectros de pastillas de KBr y de pastillas de KBr conteniendo partículas de Alumina C en concentración 1% p/p respectivamente.

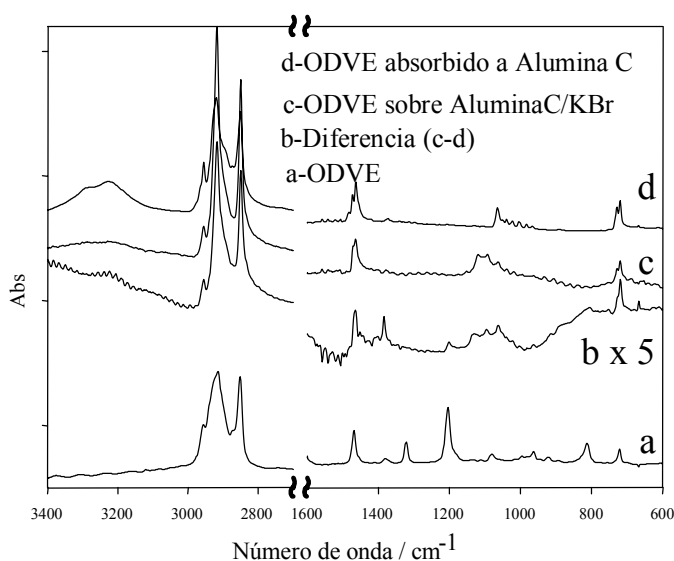


Figura 4-5: Espectros IR de: (a)-película fina de ODVE entre dos ventanas de KBr; (b)-espectro diferencia (c)-(d); (c)- ODVE en pastilla de KBr conteniendo Alumina C; (d)-pastilla de ODVE adsorbido a Alumina C/KBr. El espectro (b) ha sido multiplicado por un factor de 5.

Los espectros de diferentes pastillas conteniendo ODVE adsorbidos sobre partículas y depositado sobre ellas fueron comparados con espectros de este compuesto registrados entre dos ventanas de KBr. Los espectros mostrados en la Figura 4-5 son el resultado de las medidas realizadas con Alumina C y son el promedio de 7-10 mediciones. Los espectros c y d de la Figura 4-5 fueron calculados usando el espectro de pastillas de KBr conteniendo

partículas de Alumina C como referencia (ecuación V-1, Anexo V), a fin de excluir las bandas de absorción provenientes de las partículas.

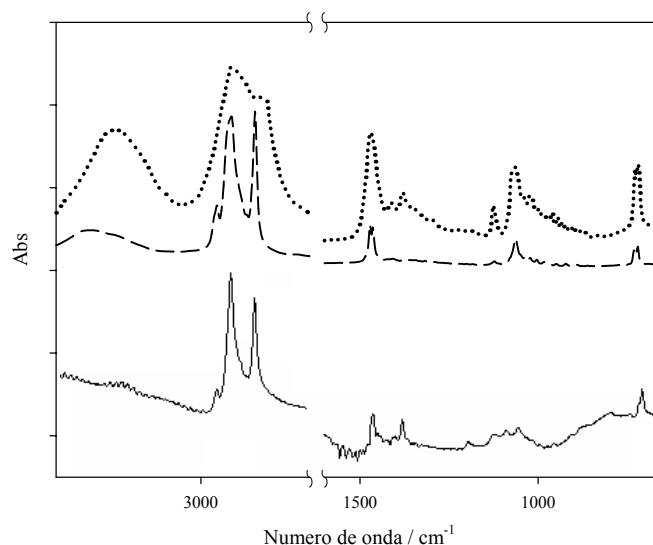


Figura 4-6: Espectros IR del producto de hidrólisis de ODVE, de 1-octadecanol en estado sólido proveniente de la base de datos NIST (trazo de puntos) y de una película de 1-eicosanol depositada en una ventana de KBr (trazo discontinuo).

No se observan cambios en el espectro IR de ODVE registrado sobre una ventana de KBr durante el tiempo de la experiencia. Se determinó el espectro IR de ODVE depositado sobre la superficie de una pastilla de KBr conteniendo 0,2% Alumina C. Para esto 10 μl de una solución de ODVE 0,1 g/L en DCM fueron depositados sobre pastillas de KBr. Una vez que el solvente fue evaporado, se midieron los espectros IR de transmisión. El espectro diferencia entre éste y el registrado a partir de una pastilla de KBr conteniendo Alumina C recubierta previamente con ODVE muestra nuevas bandas de absorción IR a 3305 cm^{-1} asignada al estiramiento del grupo O-H que participa en enlaces puente de hidrógeno; 1472 cm^{-1} asignada a la deformación de CH_2 de los grupos metilos de la cadena hidrocarbonada; 1383 cm^{-1} a la deformación en el plano del grupo O-H. La banda a 1063 cm^{-1} se muestra como el centro aproximado de un grupo de frecuencias, patrón característico del estiramiento del grupo C-O de alcoholes primarios y a 722 cm^{-1} , atribuida al balanceo de los metilenos de la cadena hidrocarbonada. No se observan diferencias entre el espectro IR de ODVE depositado sobre la superficie de una pastilla de KBr conteniendo 0,2% Alumina C y el espectro de ODVE depositado sobre la superficie de una pastilla de KBr. El producto se ha identificado como 1-octadecanol ($\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{O}$, 270 g mol^{-1}) (Figura 4-6 y Tabla 4-3) y provendría de la hidrólisis de la molécula de ODVE adsorbida a la superficie de las partículas de Alumina C. La hidrólisis ocurriría durante el proceso de preparación de las partículas recubiertas con ODVE (Sección 4.3.2.1) y sería catalizada por la superficie ácida del Al_2O_3 . El espectro IR de 1-eicosanol

(C₂₀H₄₂O, 98%, Sigma-Aldrich, Steinheim, Alemania) en pastillas de KBr fue también registrado en este estudio a fin de comparar éste con el compuesto encontrado sobre la superficie de partículas de Al₂O₃, ya que debido a su estructura química similar (ambos son alcoholes primarios con diferencia de dos grupos metilos en la cadena alifática) deben presentar un espectros IR semejante (Figura 4-6).

La confirmación de la identificación del producto formado en la preparación de las partículas se realizó mediante GC-MS. Para esto, se realizó una extracción con DCM de partículas recubiertas de ODVE que no fueron expuestas a ozono. El cromatograma gaseoso de este extracto presenta un pico nuevo a tiempo de retención de 19,58 min, en comparación con el cromatograma de una solución de ODVE. El espectro de masas del nuevo compuesto hallado en el extracto de las partículas de Alumina C recubiertas inicialmente con ODVE en DCM concuerda con el espectro de masas de 1-octadecanol (270 g mol⁻¹) de la base de datos NIST (Spectrum MS-NW-6839-AIST/NIMC Database- Japan), con fragmentos de m/z de 252, (PM-18) y de 224 (252-28 (2xCH₂)), seguidos por el patrón de fragmentación de cadenas alifáticas (ver sección 4.4.2.4).

Tabla 4-3: Números de ondas (cm⁻¹) y asignaciones de las bandas de absorción IR de ODVE y del producto formado durante la preparación de las partículas de Alumina C recubiertas con ODVE.

ODVE	Producto de hidrólisis	1-octadecanol ^b	1-eicosanol ^c	Asignación ^a
	3305	3244	3303	ν (O-H)
3119				ν_{as} (CH ₂) _{terminal}
2956-2913-2850	2955-2915- 2850	2918-2836	2954-2916-2850	$\nu_{as/s}$ (CH ₂) ν_{as} (CH ₂) _{terminal}
1609				ν (C=C) _{conjugado}
1468	1472	1473	1464	δ (CH ₂) _{metileno}
	1383	1383	1377	δ en el plano (C-O-H)
1204				ν_{as} (C-O-C)
1080				<i>twisting</i> (CH ₂) _{metileno}
	1063	1065	1063	ν (C-O) _{alcohol primario}
963				ν_s (C-O-C)
812				$\delta_{out\ of\ plane}$ (C=C-H) _{vinil}
722	720	719	719	<i>balanceo</i> (CH ₂) _n (n>3)

^a Coates, 2000, ^b base de datos NIST, ^c este trabajo

Los estudios (aún no publicados) llevados a cabo en el BAYCEER (Bayreuth, Alemania), muestran que el porcentaje de recuperación de ODVE a partir de partículas tratadas previamente con solución de NaOH aumenta en comparación al porcentaje de ODVE

recuperado de partículas no tratadas (66% y 10%, respectivamente). Por lo tanto, se seleccionó a las primeras como modelos de aerosoles para los estudios posteriores.

4.4.2.3-Espectros IR de la ozonólisis de ODVE

En la Figura 4-7 se presentan los espectros IR registrados durante la ozonólisis de ODVE adsorbido en la superficie de partículas. Los espectros fueron calculados usando el espectro de las partículas como referencia (ecuación V-1, Anexo V), a fin de excluir las bandas de absorción provenientes de las partículas. Los espectros recolectados a distintos tiempos después de la inyección de ozono en la celda de medida muestran cambios significativos comparados con el espectro inicial. Las nuevas bandas IR se detectan en el primer espectro, registrado a los 40 segundos de exposición con ozono. Los espectros IR siguientes no muestran cambios significativos en comparación al primer espectro de la ozonólisis. En la Figura 4-7 en trazo rojo se muestra además el espectro diferencia entre el espectro de ODVE antes de la reacción con ozono y el espectro a los 800 s de ozonólisis. La línea de base fue corregida en todos los casos por el método *rubberband* con 64 puntos y fueron normalizados por el método de mínimos y máximos en el rango de frecuencias de 2978 a 2874 cm^{-1} ($\text{v}_{\text{as/s}} \text{CH}_2$) antes de la sustracción. Las bandas IR formadas durante la ozonólisis y las bandas asignadas a ODVE que disminuyen durante este proceso se listan en la Tabla 4-4.

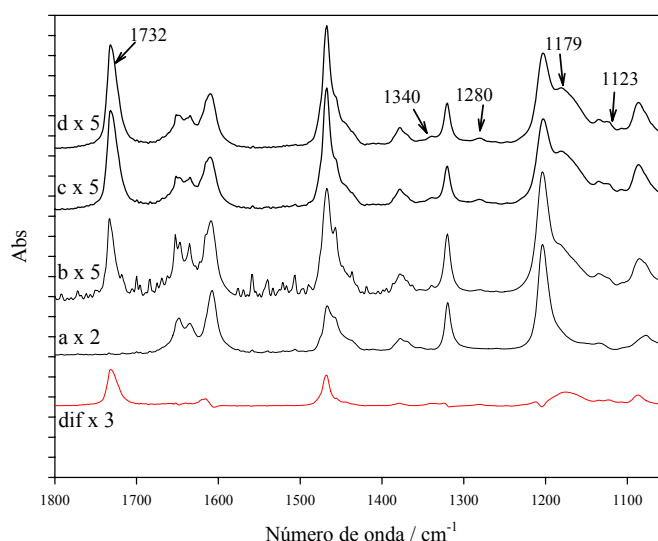


Figura 4-7: Detalle de los espectros IR de ODVE adsorbidos sobre SiO_2 registrados a distintos tiempos de la ozonólisis: a-t=0 s, b-t=40 s, c-t=400 s, d-t=800 s. En rojo se muestra el espectro diferencia a-d. Los espectros fueron multiplicados por los factores respectivos indicados en la figura.

Tabla 4-4: Números de ondas (cm^{-1}) y asignaciones de las bandas de absorción IR de ODVE y de las nuevas bandas detectadas durante la reacción de ozonólisis.

ODVE	durante ozonólisis	Producto(s)	Formiatos de alquilos (HC(O)OR) ^b	Asignación ^a
		1732	1729 a 1748	ν (C=O)
1609	d			ν (C=C) _{conjugado}
1468	s/c			$\delta_{\text{as/s}}$ (CH ₂) _{metileno}
		1340	1350 a 1388	ν_s (C-O) ^a -C(O)O-ads
		1280	1253 a 1262	τ - δ (C-O)-C(O)O-
1204	d			ν_{as} (C-O-C)
		1179	1162 a 1192	ν (C-O-C)
		1123	1122 a 1123	

^a Raskó (2001), ^b Serie de formiatos de alquilos (R= CH₃ a (CH₂)₆CH₃) de las bases de datos Opus (Bruker) y NIST
d: disminución, s/c: sin cambios

La disminución de las intensidades de las bandas de absorción asociadas al grupo vinoxil en función del tiempo de ozonólisis se presentan en la Figura 4-8-A, mientras que en la Figura 4-8-B se puede apreciar el cambio de las áreas de las nuevas bandas asociadas a la reacción de ozonólisis.

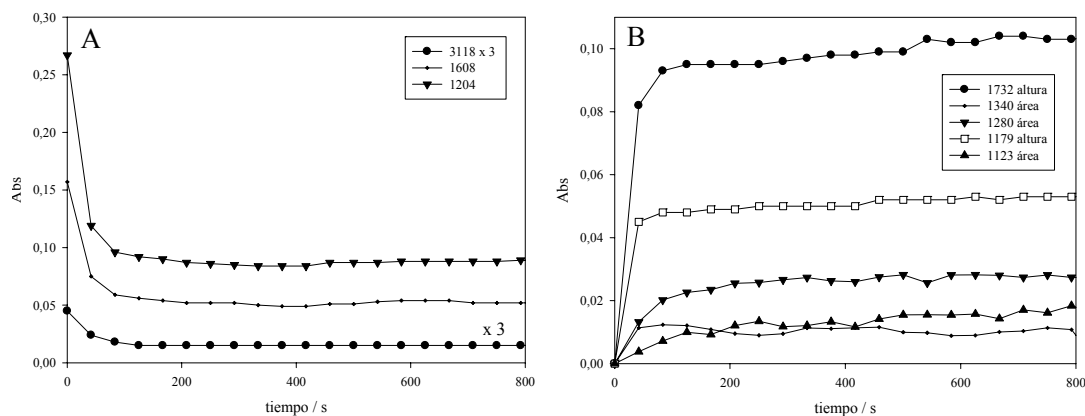


Figura 4-8: A-Diminución de las intensidades de las bandas de absorción IR de ODVE en función del tiempo de ozonólisis. B-Aumento de las intensidades de las nuevas bandas de absorción IR en función del tiempo de ozonólisis

4.4.2.4-Espectroscopia de masa de los productos de la ozonólisis de ODVE

Los productos de la ozonólisis de ODVE en fase sólida se analizaron por GC-MS según lo indicado en la sección 4.3.3. El cromatograma gaseoso del extracto en DCM de las partículas de SiO₂ recubiertas con ODVE después de la ozonólisis presenta un solo pico nuevo a tiempo

de retención 25,84 min, en comparación con el cromatograma del extracto de ODVE adsorbido a la superficie de partículas de SiO₂ sin exposición a ozono considerado como referencia (Figura 4-9). El pico de mayor intensidad observado en el cromatograma de referencia a tiempo de retención 23,02 min corresponde a ODVE (peso molecular=296,5g mol⁻¹, ion molecular, m/z=296) en perfecto acuerdo con el estándar. El producto formado durante la ozonólisis presenta dos cluster de iones: en los rangos de 295-297 m/z y de 252-254 m/z y un pico a 224 m/z. Los patrones de fragmentación a m/z menores de 130, tanto de ODVE como del producto de la ozonólisis, muestran el patrón característico de las cadenas alifáticas saturadas debido a la pérdida sucesivas de grupos metilenos de 14 m/z. En el rango de 220-300 m/z se marcan las diferencias asociadas a la oxidación por ozono del grupo vinilo del ODVE. El producto de la ozonólisis muestra un patrón de fragmentación consistente con los espectros de masas de diferentes formatos de alquilo (HC(O)OR con R=5 a 8 átomos de C) proveniente de la base de datos de NIST, donde sistemáticamente se observa un fragmento de m/z igual a la diferencia PM-45 (HC(O)O). El espectro de masas del producto de la ozonólisis se correspondería a la molécula de formiato de octadecanoilo (HC(O)O(CH₂)₁₇CH₃) de peso molecular 298 g mol⁻¹. La pérdida del grupo HCOO origina el fragmento de 253 m/z correspondiente a una cadena alifática de 18 átomos de C.

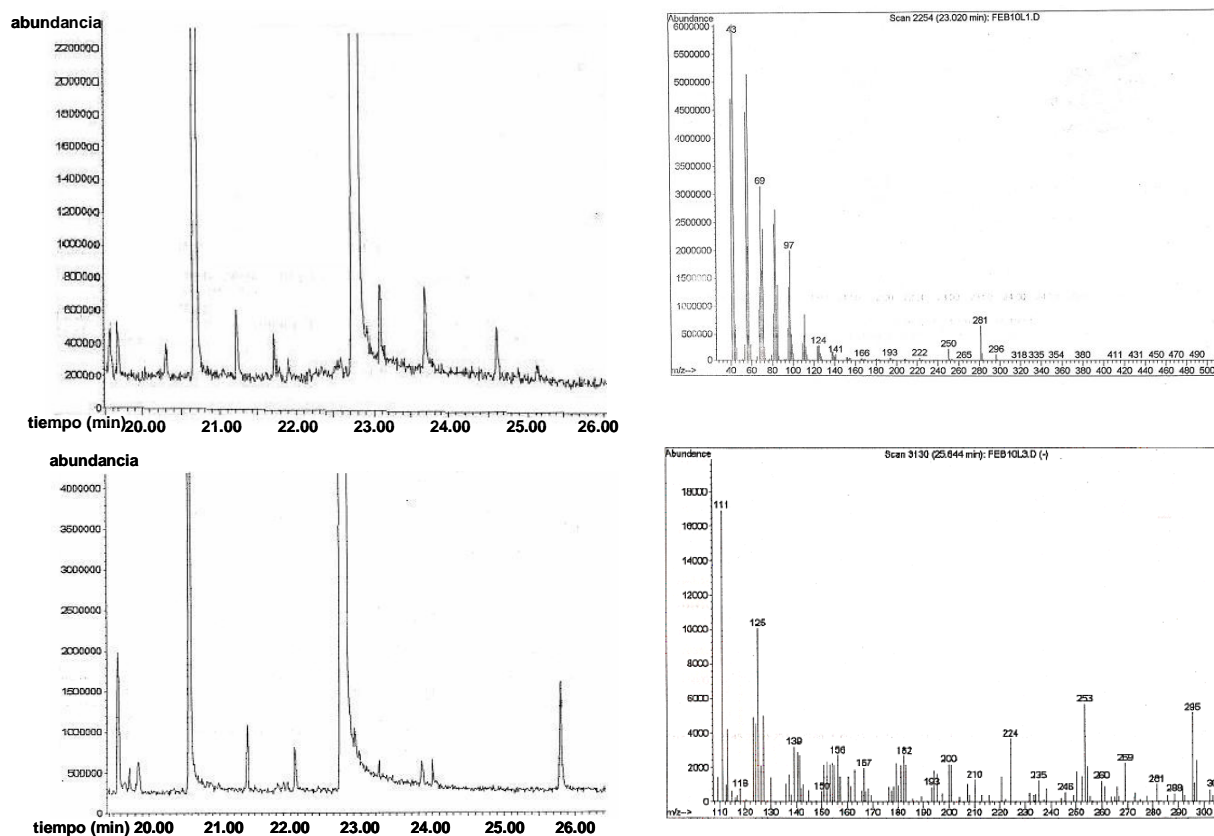


Figura 4-9: Análisis por GC-MS de soluciones de extractos a partir de partículas de Aerosil 380 recubiertas con ODVE. Parte superior: antes de la ozonólisis; parte inferior: después de la ozonólisis.

4.4.3-BDEs

4.4.3.1-Espectros DRIFTS de BDEs puros

En esta sección se presentan los resultados del estudio espectroscópico de diferentes BDEs en estado sólido, ya sea puros o adsorbidos sobre partículas. Como era de esperarse en este tipo de moléculas complejas, los espectros DRIFTS de los BDEs puros estudiados muestran un gran número de bandas, combinaciones y sobretonos localizados en la región desde 1700 a 740 cm^{-1} (Figura 4-10 a 4-13). El análisis de las bandas de absorción IR entre 700 y 500 cm^{-1} se ve limitado por la absorción del CaF_2 usado como material dispersivo en esta técnica.

Los espectros de BDE 209, BDE 15 y DPE obtenidos por espectroscopia DRIFTS en este trabajo fueron comparados con los espectros de la base de datos NIST (Figura 4-10 a 4-13). La posición de las bandas y su asignación se detallan en la Tabla 4-5.

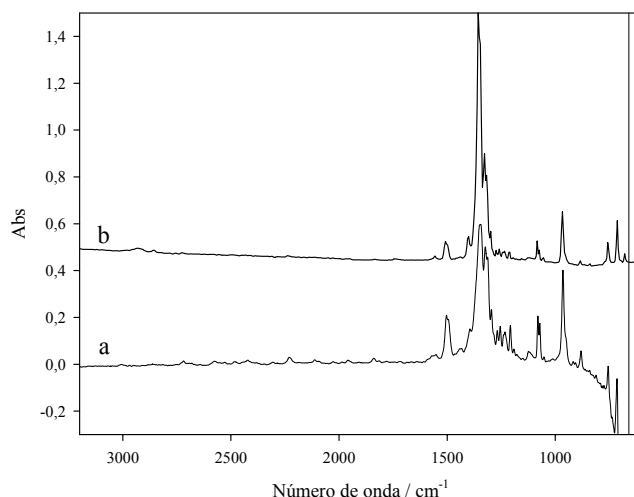


Figura 4-10: Espectros IR de BDE 209: a-DRIFTS de este trabajo; b-Fase sólida de la base de datos NIST.

En la Figura 4-13 se presentan los espectros DRIFTS de los BDEs puros. Las especies BDE 197, 99 y 15 poseen una banda débil alrededor de 3100 cm^{-1} , ausente en el espectro de la especie BDE 209 y más ancha e intensa en el espectro de DPE. Esta banda se asigna a la vibración de los enlaces -C-H (estiramiento) del sistema aromático, que están ausente en la molécula de BDE 209 (especie con máximo grado de bromación posible para éste tipos de moléculas) y alcanzan el máximo número en la molécula de DPE (especie con mínimo grado de bromación posible para éste tipos de moléculas).

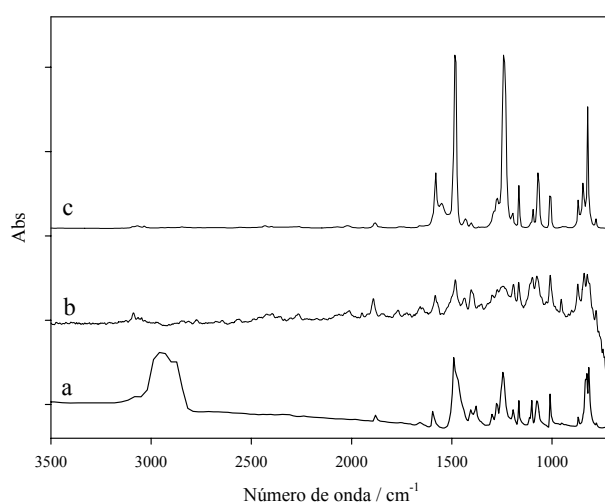


Figura 4-11: Espectros IR de BDE 15: a-Fase sólida de la base de datos NIST; b-DRIFTS de este trabajo; c-Fase líquida de la base de datos NIST.

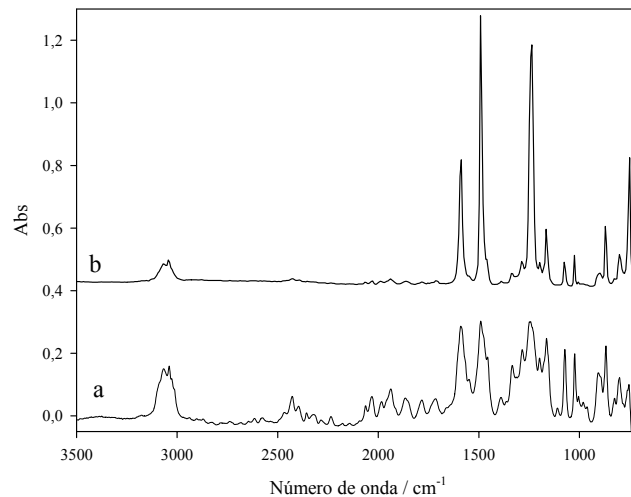


Figura 4-12: Espectros IR de DPE: a-DRIFTS de este trabajo; b-Fase líquida de la base de datos NIST.

El espectro de DPE (Figura 4-12) presenta las dos bandas características de sistemas aromáticos: 1584 y 1487 cm^{-1} correspondientes al estiramiento de los enlaces C=C-C del anillo aromático. La forma de estas bandas y la relación de intensidades entre ellas dependen fuertemente de la posición y naturaleza de los sustituyentes del anillo aromático. Consecuentemente, los cambios observados en las bandas mencionadas en los espectros b-e en la Figura 4-13 muestran las diferencias en el número y en la posición de los sustituyentes Br de los anillos aromáticos. El solapamiento de las bandas en la región por debajo de 1500 cm^{-1} del espectro y la limitación en el rango espectral dificultan la asignación de las bandas observadas a los diferentes patrones de sustitución de los átomos de Br en cada compuesto.

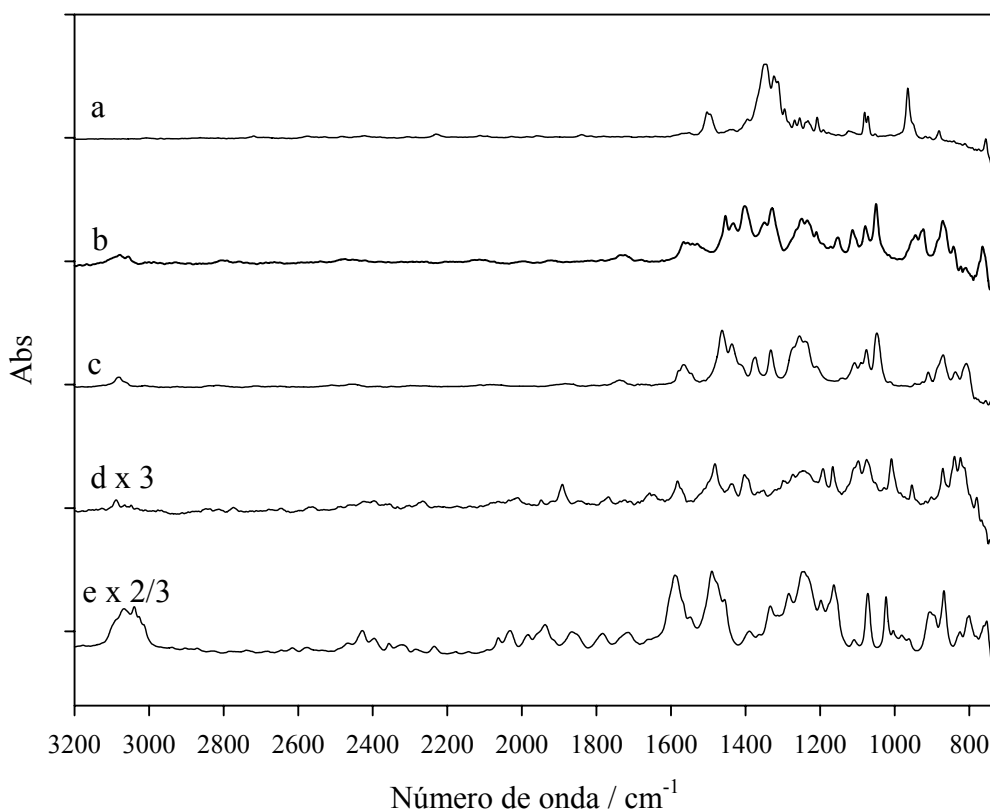


Figura 4-13: Espectros DRIFTS de: a-BDE 209, b-BDE 197, c-BDE 99, d-BDE 15, e- DPE. Los espectros d y e fueron multiplicados por los factores 3 y 2/3 respectivamente.

Otra función química característica al IR presente en la molécula de DPE es el enlace éter Ar-O-Ar. La banda intensa centrada en 1243 cm^{-1} se asigna al estiramiento antisimétrico de esta función aromática (Coates, 2000).

La molécula de DPE se comporta espectroscópicamente como un anillo aromático monosustituido, donde las vibraciones de deformación (*bending*) de los enlaces C-H fuera del plano (δ_{oop} CCH) se observan entre 870 y 750 cm^{-1} .

En general, la presencia de un solo átomo de halógeno (X) en una molécula orgánica no aromática genera un grupo único y característico de bandas en el espectro IR, y por consiguiente, una identificación directa. En el caso general de los compuestos aromáticos halosustituidos no se observan bandas bien definidas. Las bandas de absorción asignadas a la vibración de estiramiento del enlace Ar-Br se esperan encontrar entre 1073 y 1028 cm^{-1} (Günzler y Böck, 1990). A medida que aumenta el número de sustituyentes halógenos en el anillo aromático, aumenta también la complejidad del espectro IR. La posición y la intensidad de las bandas de absorción propias de las vibraciones de deformación fuera del plano del enlace -C-H aromático dependerán de las posiciones relativas de los halógenos. Normalmente estas bandas se encuentran en la región por debajo de 1500 cm^{-1} del espectro, por lo tanto se

dificulta su análisis. En los anillos aromáticos halosustituídos, la intensidad de estas bandas se ve aumentada tres a cuatro veces en relación a las absorciones de anillos aromáticos no sustituidos.

Tabla 4-5: Números de ondas (cm^{-1}) y asignaciones de la bandas de absorción IR de los BDEs estudiados por espectroscopía DRIFTS en este trabajo.

BDE 209	BDE 15	DPE	Asign.
	3088	3066 3040	$\nu(\text{CH})_{\text{arom}}$
1503	1582 1482	1584 1487	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{arom}}$
1345 1324	1247	1235	$\nu(\text{Ar-O-Ar})$
1081	1098 1075 1009	1072 1023	$\nu(\text{Aryl-Br})$ $\delta_{\text{ip}}(\text{C-C-H})$ δ del anillo
965			$\nu(\text{Aryl-Br})$
	871 840	867 755	$\delta_{\text{oop}}(\text{C-C-H})$ δ del anillo
	824 sustituyentes en para (1,4- dibromo)		

La electrogenatividad del halógeno también debe ser considerada, ya que afectará en gran medida la intensidad de la vibración de los grupos vecinos, incluyendo los H adyacentes. En estos casos, el corrimiento de las frecuencias de los enlaces -C-H será hacia mayores números de ondas cuando el halógeno sea donador de densidad electrónica. El enlace -C-H será entonces más fuerte. En caso contrario se observarán corrimientos hacia menores números de ondas.

En los espectros IR de las especies de BDEs estudiados se producen dos efectos contrapuestos. El primero es el aumento de la intensidad de las bandas asignadas al enlace C-H del anillo aromático y el corrimiento hacia mayores frecuencias por la presencia de un número creciente de átomos de Br en los anillos aromáticos. El segundo efecto, contrapuesto al primero, es la disminución de la intensidad y número de dichas bandas por disminución en el número de átomos H en el anillo.

En el espectro de BDE 209, la posición de la banda de absorción de la función éter Ar-O-Ar se encuentra a números de onda mayores, debido a la presencia de 10 sustituyentes Br. El efecto de estos sustituyentes donores de densidad electrónica al anillo fortalece el enlace éter al generar desplazamiento de carga electrónica desde el sistema aromático al mencionado enlace.

El espectro de BDE 15 muestra claramente nuevas bandas en comparación al de DPE (Figura 4-13). El grupo de bandas entre 860 y 800 cm^{-1} es asignado a la deformación de los enlaces C-H fuera del plano (δ_{oop} (CCH)) por la presencia de los sustituyentes Br en posición *para* con respecto al O de la función éter. El efecto donador de electrones del átomo de Br produce también un corrimiento a menores números de onda de las bandas correspondientes al estiramiento del grupo C=C-C del anillo aromático (Tabla 4-5).

La relación de intensidades entre las bandas correspondientes al estiramiento del grupo C=C-C del anillo aromático y su posición cambian en los espectros de BDE 99 y BDE 197 (Figura 4-13). En realidad estos compuestos son mezclas comerciales de varios BDEs y la interpretación de los espectros DRIFTS se vuelve confusa. Sin embargo se puede advertir un angostamiento de la banda asociada a la función éter (alrededor de 1240 cm^{-1}) y un aumento de la intensidad de la banda a 1490 en relación a la de 1590 cm^{-1} . Es de remarcar que el espectro de BDE 209 presenta solo la banda a 1503, de intensidad débil (estiramiento del grupo C=C-C) y una banda más angosta pero intensa a 1345 cm^{-1} (estiramiento antisimétrico de la función éter).

4.4.3.2-Espectros DRIFTS de BDEs adsorbidos a partículas

El objetivo de esta sección fue analizar el beneficio de la utilización de la técnica de espectroscopia DRIFTS para el estudio directo de las partículas recubiertas con estos compuestos a fin de implementarla como técnica para el estudio de muestras de aerosoles ambientales.

Se analizaron tres especies de BDEs: BDE 209, BDE 197 y BDE 99 (Figura 4-14). Los espectros IR se midieron utilizando el espectro DRIFTS de Aerosil 380 puro como referencia. Las concentraciones finales de los compuestos BDEs de estos espectros se muestran en la Tabla 4-2. En la Figura 4-15 se presenta el espectro DRIFTS de partículas de Aerosil 380 diluidas 1/3 aprox. con CaF_2 .

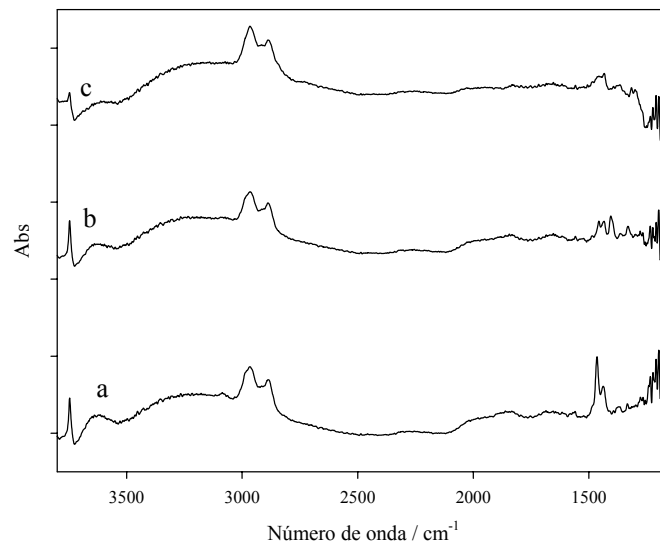


Figura 4-14: Espectros DRIFTS de partículas de Aerosil 380 recubiertas con: a-BDE 15, b-BDE 197, c-BDE 209.

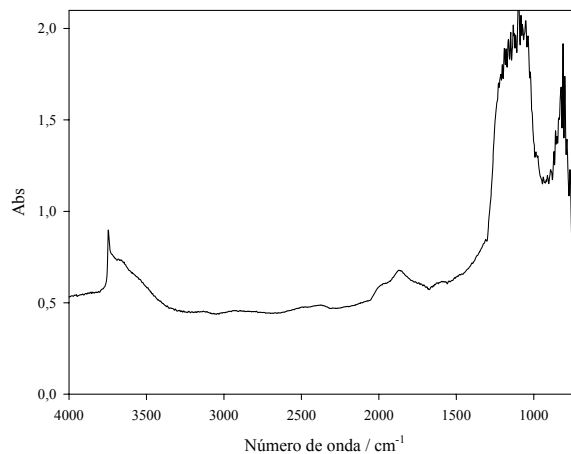


Figura 4-15: Espectro DRIFTS de partículas de Aerosil 380, concentración 27% p/p en CaF_2 .

El rango espectral se reduce a números de ondas mayores de 1200 cm^{-1} debido a la absorción de las partículas de Aerosil 380 en las muestras (Figura 4-14). Si bien es posible distinguir ciertas bandas de absorción alrededor de 1400 cm^{-1} , la concentración final de los BDEs sobre las partículas no fue suficientemente elevada para permitir una identificación clara de los compuestos en estos espectros.

En estas condiciones experimentales se detectaron bandas de absorción a 2960 y a 2885 cm^{-1} para todos los espectros de BDEs. Estas bandas se asignan a estiramientos del enlace $-\text{C}-\text{H}$ aromático. Cabe destacar que estas bandas no se encuentran en los espectros DRIFTS de los BDEs puros. Su origen se puede asignar al THF, solvente usado en la preparación de BDEs adsorbidos a partículas, o bien a productos de la descomposición de los BDEs durante la

preparación de las partículas de Aerosil 380. La banda ancha centrada en 3200 cm^{-1} se asigna a una función -OH que participa en enlaces puentes de H y provendría de los grupos -OH hidratados superficiales de las partículas de SiO_2 .

Esta técnica permite obtener una ventana espectral más ancha para el estudio de partículas recubiertas por compuestos orgánicos en comparación con la técnica tradicional de pastillas de KBr (Figura 4-3). El espectro DRIFTS de Aerosil 380 presenta un corrimiento hacia mayores números de ondas (alrededor de 3700 cm^{-1}) de la banda de absorción asignada al estiramiento de los grupos -OH y no se observan bandas a 2960 y 2885 cm^{-1} , que si están presentes en la muestras de Aerosil 380 recubiertas con los BDEs estudiados.

4.4.3.3-Espectros DRIFTS de BDE 209 a distintos tiempos de fotólisis

Los espectros DRIFTS de las soluciones de BDE 209 en THF a distintos tiempos de fotólisis se presentan en la Figura 4-16. Las mezclas de productos de la fotólisis de BDE 209 (lámpara de Xenón de 500 W) generan espectros DRIFTS complejos. Sin embargo, es posible distinguir las bandas de absorción IR que demuestran la formación de grupos O-H asociados a puentes de H (banda ancha a 3410 cm^{-1}) y de grupos C=O (una banda con dos picos, a 1774 y a 1727 cm^{-1}). La presencia de estos dos picos es característica de grupos C=O cetónicos ya sea conjugados con un doble enlace o pertenecientes a lactonas. La banda a 1774 cm^{-1} , asociada a la presencia de las bandas en las regiones de 1209 cm^{-1} a 1183 cm^{-1} y de 1097 cm^{-1} a 1068 cm^{-1} , es consistente con el patrón de bandas de compuestos que contienen grupos carbonílicos unidos a ciclos de 5 ó 4 átomos de C. Se observa también un aumento de la intensidad de las bandas asignadas al estiramiento del enlace -C-H (alrededor de 2950 cm^{-1} y 2870 cm^{-1}) y al estiramiento del enlace -C=C- de anillos aromáticos (alrededor de 1459 cm^{-1}). La región por debajo de 1500 cm^{-1} del espectro muestra un aumento en el número y en la intensidad de las bandas con un elevado grado de solapamiento a medida que aumenta el tiempo de fotólisis. Las nuevas bandas se asocian a la presencia de los grupos C-O, C=O y O-H. Las principales bandas de absorción IR de los productos de la fotólisis y de compuestos relacionados y sus asignaciones se resumen en la Tabla 4-6.

Las especies de menor grado de bromación (Palm, 2004; Sánchez-Prado, 2005) han sido identificados como productos de la fotólisis de BDEs de mayor grado de bromación pero la composición final de la mezcla fotolizada depende del tiempo de fotólisis, de la intensidad de la radiación incidente y del tipo de matriz de la muestra (Soderstrom, 2004). En trabajos

recientes se han mencionado a los dibenzofuranos como productos de degradación de BDEs (Palm, 2004).

Tabla 4-6: Números de ondas (cm^{-1}) y asignaciones posibles de las bandas de absorción IR de los espectros DRIFTS de soluciones de BDE 209 a distintos tiempos de fotólisis (lámpara de Xenon de 500 W).

BDE 209	Producto (s) de la fotólisis			DBF ^a	2-OH	Benzofuranona ^b	Posibles asignaciones
	0 h	1 h	24 h		DBF ^a		
		3410	3410		3171		ν (OH)
	2915	2960	2954		3070	2948	ν (CH) _{aromático}
	2850	2873	2893		2910	2869	
	1736	1774	1773			1763 - 1743	ν (C=O) _{lactona o conjugada a C=C}
		1727	1724				
		1667			1600	1620	ν (C=O) _{cetona conjugada o quinonas}
		1646				1603	
1503	1472	1459	1458	1470	1447	1473	ν (C=C) _{aromático}
			1442	1450	1482	1433	
1345	1313	1365	1367	1342	1310	1364	ν (Ar-O-Ar)
1324	1291	1313	1346	1314	1363	1286	δ (C=O) _{lactona}
		1291		1282			ν/δ (C-O/OH)
				1238			
	1175	1163	1183	1194	1162	1209	ν (C-O-C) _{lactona o furano}
							δ (anillo) _{furano y benzeno}
1081	1069	1069	1068	1017		1097	ν (Aryl-Br)
	1030	1031	1036			1051	δ_{ip} (C-C-H)
							ν (OH) _{aromático}
965		958	991				ν (Aryl-Br)
		932	968				δ (O-H) _{oop}
			959				

^a base de datos NIST, ^b Pandey, 2003.

Con fines comparativos y de identificación, se registraron los espectros DRIFTS de DBF y de 2-OH DBF (Figura 4-17). En espectros IR de transmisión de una película sólida de BDF, Xu et al. (2006) han identificado las bandas a 1471 cm^{-1} , 1445 cm^{-1} (estiramiento del C=C del anillo aromático) y 1198 cm^{-1} (estiramiento del enlace C-O-C en el anillo furano de DBF). Los autores reportan también bandas a 1323 cm^{-1} , 1241 cm^{-1} y a 1099 cm^{-1} sin asignación.

Debido a la gran complejidad de los espectros obtenidos de la fotólisis de las soluciones de BDE 209 no es posible identificar un único producto de la fotólisis. El patrón de las bandas IR presentes en estos espectros sugiere que la fotólisis de BDE 209 genera compuestos hidroxilados y carbonílicos, posiblemente conjugados con sistemas aromáticos, de menor

grado de bromación que el reactivo original. La información espectroscópica es también consistente con la presencia de ésteres cíclicos, como furanos y lactonas.

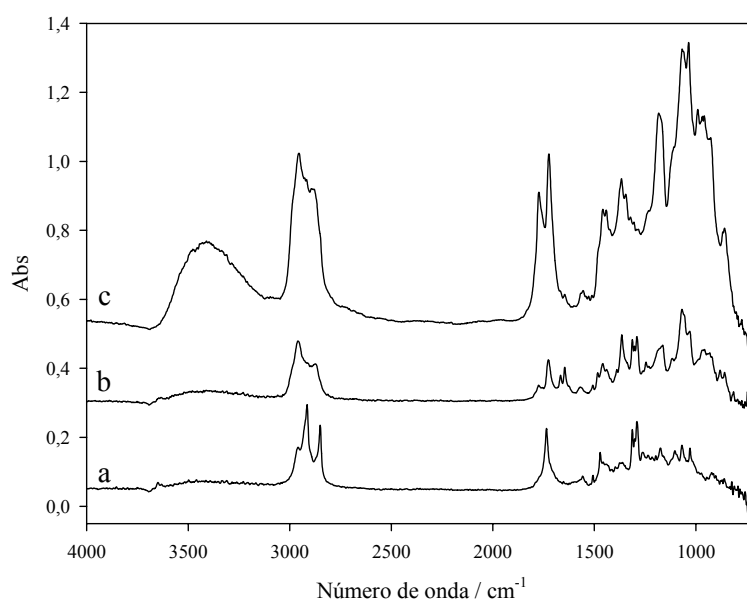


Figura 4-16: Espectros DRIFTS de BDE 209 a diferentes tiempos de fotólisis con una lámpara de Xenon de 500 W: a- 0 h; b- 1 h; c- 24 h.

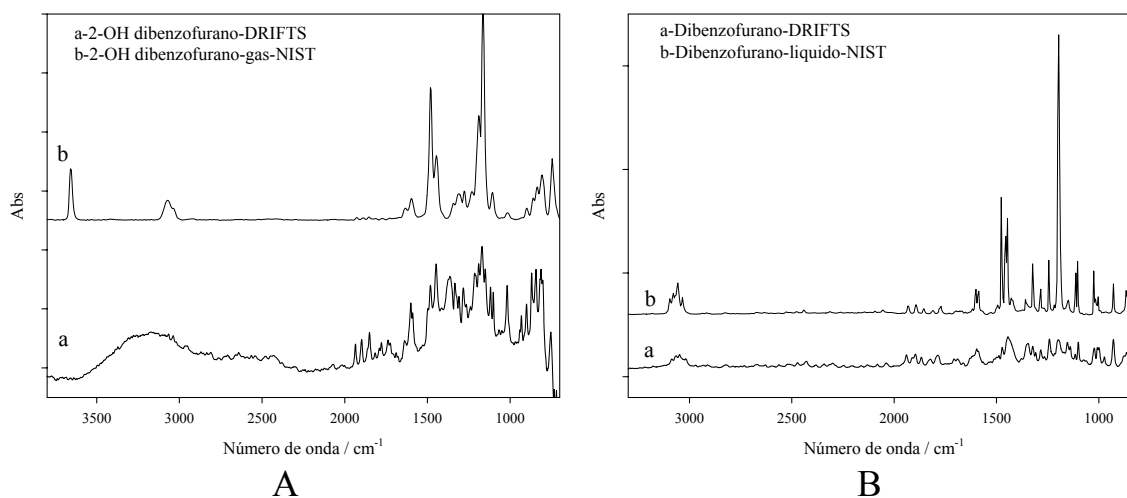


Figura 4-17: A: Espectros IR de 2-OH DBF: a-DRIFTS de este trabajo; b-Fase gaseosa de la base de datos NIST; B: Espectros IR de DBF: a-DRIFTS de este trabajo; b-Fase líquida de la base de datos NIST.

4.5-Discusión

4.5.1-ODVE

Los estudios de espectroscopia IR y de masas revelan que la molécula de ODVE absorbida sobre la superficie de Alumina C sufre hidrólisis a temperatura ambiente durante el proceso de preparación de las partículas con el compuesto adsorbido. El producto de hidrólisis, el alcohol correspondiente 1-octadecanol, fue identificado sobre la superficie de estas partículas mediante espectroscopia IR y CG-MS. Estos resultados fueron presentados y discutidos en el marco del proyecto europeo MOST, donde se concluye que la hidrólisis ácida de los vinil éteres sobre distintas superficies debe ser considerada como un proceso de relevancia en la ruta de degradación de estos compuestos en el medio ambiente.

El análisis directo por FTIR de los cambios producidos en la molécula de ODVE en fase sólida durante la ozonólisis indica que el ataque de la molécula de ozono está centrado sobre el doble enlace C=C del grupo vinoxí. La aparición de una banda intensa a 1732 cm^{-1} se asocia a la formación de un enlace C=O. Mientras que la ausencia de una banda ancha típica alrededor de 3500 cm^{-1} , descarta la presencia del enlace O-H de una función ácido carboxílico, la posición de la banda de C=O a 1732 cm^{-1} se asocia a la función carbonilo de un éster no conjugado.

Las bandas débiles que aparecen a 1340 cm^{-1} ($\nu_s(\text{OCO})$ del grupo HC(O)O- adsorbido sobre TiO_2 (Raskó, 2004)), 1280 cm^{-1} (tensión-deformación de C-O en una función ácida), 1179 cm^{-1} y 1123 cm^{-1} (ambas bandas de estiramiento de C-O-C en una función ácida) confirman la oxidación de la molécula de ODVE por ozono. La disminución de las intensidades de las bandas a 3120 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)_{\text{terminal}}$), a 1609 cm^{-1} ($\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{conjugado}}$) y a 1204 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})_{\text{conjugado}}$) indican que el ataque de la molécula de ozono es sobre el doble enlace del grupo vinoxí de ODVE.

La banda a 1080 cm^{-1} ($\nu\text{ C-O}$) en los espectros de ODVE aumenta su intensidad durante la reacción con ozono y se desplaza hacia 1086 cm^{-1} . El corrimiento en el número de ondas (6 cm^{-1}) de esta vibración se asocia a un aumento de la fuerza del enlace de la función éter por disminución de su conjugación con grupo vinoxí en presencia de ozono. Durante la ozonólisis, no se afectaría la función éter pero sí el doble enlace C=C que participa en la conjugación.

Se ha sugerido que el mecanismo de reacción de ozono sobre superficies orgánicas de alquenos es similar al que se describió en fase gaseosa para este grupo de compuestos (Grosjean, 1997; Grosjean, 1999; Kroll, 2002; Thomas, 2001). En estos trabajos, las superficies orgánicas fueron analizadas mediante espectroscopia infrarroja de reflexión total atenuada (ATR-FTIR) y los cambios de composición en la fase gaseosa, mediante espectroscopia IR de transmisión. Se demostró la formación de anhídrido fórmico a partir de compuestos orgánicos con dobles enlaces terminales. El rendimiento de la reacción mostró dependencia con la humedad relativa y con la presión. En presencia de grupos carbonílicos y de ácidos carboxílicos sobre la superficie sólidas orgánicas, el ozono reacciona produciendo OCH_2 , HC(O)OH , CO y CO_2 que se liberan a la fase gaseosa.

En base a los datos presentados se propuso un mecanismo de reacción de ozono en fase gaseosa con compuestos insaturados en la superficie de la fase sólida. En primer lugar, una molécula de ozono ataca al doble enlace formando el ozónido primario, el cual se reacomoda en un ozónido secundario. Este puede estabilizarse o descomponer por dos rutas de reacción.

En la primera ruta de descomposición se forma el intermediario de Criegee (CI), el cual se libera en la fase gaseosa, dejando un aldehído en la superficie. El CI liberado puede sufrir una serie de descomposiciones cuyos posibles productos son OCH_2 , HC(O)OH , CO , CO_2 y H_2O .

En la segunda ruta de degradación, el ozónido primario se descompone sobre la superficie, liberando un aldehído a la fase gaseosa y dejando en la superficie el correspondiente CI, el cual puede descomponerse por varias rutas posibles:

- a) formación del compuesto carbonílico y/o del ácido carboxílico correspondientes, los cuales han sido identificados por espectroscopia IR (de Gouw; 1988);
- b) formación de radical OH^\bullet (Paulson, 1997; Peiffer, 1998; Siese, 2001);
- c) formación de grupos metilos y liberación de CO_2 a la fase gaseosa (Thomas, 2001; Atkinson, 2003).

La evidencia espectroscópica en este trabajo indicaría que el o los productos de la ozonólisis de ODVE en fase sólida serían los compuestos más oxidados, posiblemente el formiato de octadecanoilo, ácido fórmico y formaldehído, en concordancia con los mecanismos de reacción propuestos para vinil éteres en fase gaseosa (Klotz, 2004) y para los alquenos terminales estudiados en fase sólida (Thomas, 2001). Los estudios llevados a cabo por Klotz et al. (2004) de la ozonólisis de metil vinil éter en fase gaseosa arrojaron rendimientos del 73% en la producción de formiato de metilo. En la Figura 4-18 se esquematiza el mecanismo de reacción de la ozonólisis que conduciría a la formación de formiato de octadecanoilo en fase sólida.

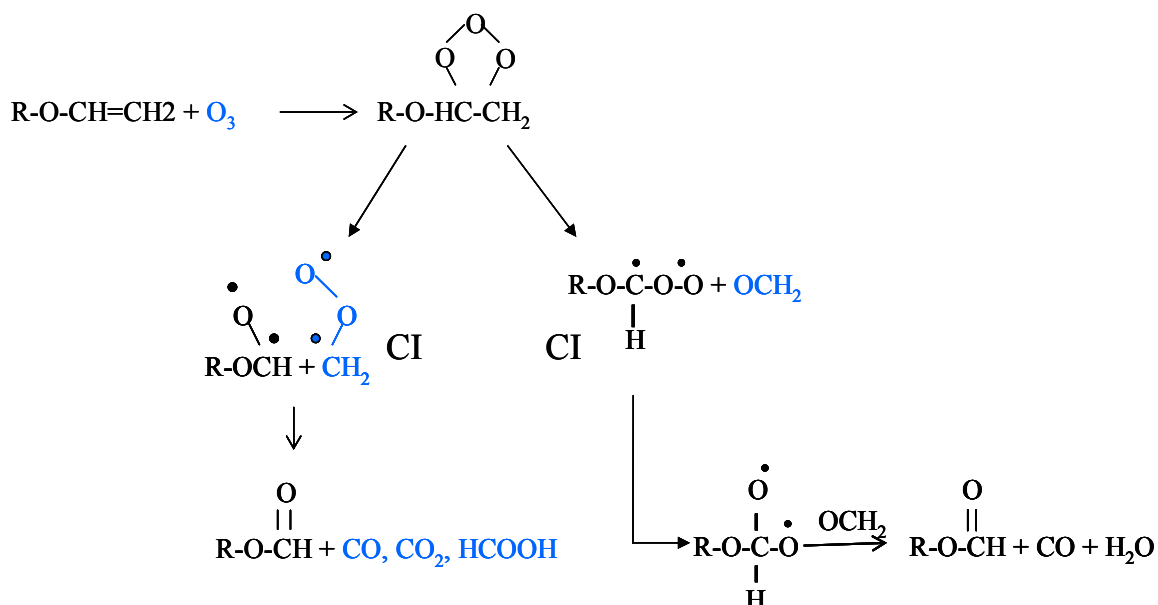


Figura 4-18: Mecanismo propuesto para la reacción de ozonólisis de ODVE en fase sólida. CI: intermediario de Criegee; en trazo azul: compuestos en fase gaseosa.

Algunos de los posibles productos de reacciones de compuestos insaturados con ozono liberados a la fase gaseosa son fotolábiles, como por ejemplo los aldehídos. Por otro lado, la formación de compuestos carbonílicos y aldehídos sobre la superficie de las partículas se asocia a cambios en el grado de higroscopicidad y en las propiedades ópticas de las mismas. Estos cambios afectarían las propiedades de aerosoles presentes en la atmósfera e influirían en los cambios climáticos, a través de cambios en la formación de núcleos de condensación de nubes y en el grado de absorción y dispersión de la radiación solar por estas partículas (Guibert, 2003; Martín, 2003).

4.5.2-BDEs

Los estudios realizados mediante la técnica DRIFTS para BDEs adsorbidos sobre partículas resultaron no ser lo suficientemente sensibles para poder identificar a estos compuestos adsorbidos sobre partículas o determinar si sufren alguna modificación química en este estado.

El análisis de los espectros infrarrojos de las mezclas comerciales permiten reconocer ciertas características IR comunes de este tipo de moléculas pero no una determinación inequívoca. El hecho de que los productos comerciales son en realidad mezclas de distintos congéneres contribuye a la incerteza analítica.

Los espectros DRIFTS de los productos de la fotólisis claramente confirman que los principales productos de la fotodegradación no son las especies de menor grado de

bromación, sino compuestos más oxidados, con grupos O-H asociados a puentes de H, grupos C=O, posiblemente anhídridos (dos picos) y ésteres cíclicos, posiblemente furanos o lactonas. La información disponible acerca de la fotodegradación de los BDEs indican que este compuesto degrada en un amplio rango de condiciones diferentes (*European Union Risk Assessment Report*, 2002). Los estudios llevados a cabo en solución indican que los congéneres de menor grado de bromación, los cuales son más tóxicos que el compuesto original, los dibenzofuranos polibromados y las dibenzodioxinas polibromadas son posibles productos de la fotólisis de BDE 209 con radiación UV y natural (Figura 4-19). En solución, sin embargo, se pueden producir ciertas reacciones de donación de H desde el solvente que afectaría la composición de la mezcla final de productos y generaría ciertas imprecisiones en la extrapolación de los resultados al medio ambiente.

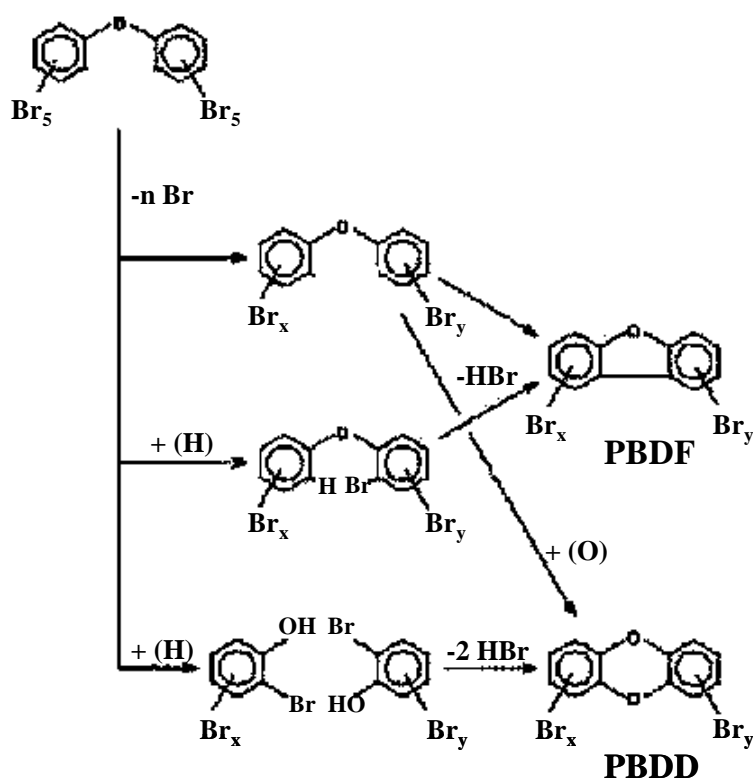


Figura 4-19: Posibles mecanismos para la formación de dibenzofuranospolibromados (PBDF) y dibenzodioxinas polibromadas. (de Boer, 2000)

Varios estudios (resumidos en el *European Union Risk Assessment Report*) han investigado la degradación de BDE 209 bajo condiciones más acordes con las ambientales y han mostrado que la degradación hacia congéneres menos bromados ocurre pero 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 ocurriría pero a un grado extremadamente lento. Jafvert y Hua (2001) han probado que las especies menos bromadas también pueden sufrir a su vez fotodegradación. Los productos finales permanecen aún desconocidos.

El estudio de los productos de fotodegradación sobre superficies aporta nuevos datos al estudio de BDEs, pero aún así no es posible hacer inferencias directas de la situación real en el medio ambiente. En condiciones reales, estos compuestos se hallan adsorbidos en el seno de partículas (*European Union Risk Assessment Report, 2002; European Commission, 2005*) y solo una pequeña fracción quedaría expuesta a la irradiación y sería susceptible de fotodegradación.