

6-Conclusiones generales e implicancias atmosféricas

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos del estudio de dos grupos de compuestos orgánicos oxigenados considerados como nuevos contaminantes atmosféricos, los COVs y los POPs (Convención de Estocolmo; European Commission, DG Environment; MOST Research European Commission, EVK2-CT-2001-00114). Los criterios en la elección de los métodos de estudio aquí presentados (estudios espectroscópicos y de las reacciones químicas en fase heterogénea con ozono) se basaron en las diferentes características espectroscópicas y químicas de cada grupo de compuestos que finalmente determinarán las distintas rutas por las cuales estos compuestos se degradarán en la atmósfera.

6.1-COVs

En la primera parte de este trabajo se determinó la sección eficaz de absorción UV (σ) en fase gaseosa y los coeficientes de extinción molar en distintas soluciones en el rango de longitud de onda de 200 a 300 nm entre 20 y 25 °C del primer grupo de compuestos COVs: una serie de ocho vinil éteres, a fin de determinar el grado de fotólisis como ruta degradativa en la troposfera. Se determinaron los espectros de absorción UV en fase gaseosa y en soluciones de solventes de distintas polaridades con el objeto de estudiar el efecto de la polaridad sobre el coeficiente de absorción UV en el rango espectral analizado. Actualmente está bien establecido que la posición y la intensidad de las bandas de absorción UV en solución puede verse afectada por la interacción del soluto con el solvente (Abboud, 1977; Kamlet, (1976, 1977, 1983); Taft, 1976; Reichardt, 1994). El objetivo de estas mediciones fue determinar el grado de fotólisis directa de estos compuestos en fase gaseosa debido a su naturaleza semivolátil, pero también en soluciones de diferentes polaridades ya que en el medio ambiente, los compuestos orgánicos semivolátiles se encuentran adsorbidos sobre la superficie de partículas, tanto líquidas como sólidas. En estas condiciones, las características espectroscópicas de una molécula dada se ven afectadas por las posibles interacciones con el

entorno en que se halla, así como las propiedades del mismo entorno. En este caso, las propiedades ópticas de las partículas y su grado de higroscopicidad.

Los resultados aquí obtenidos demuestran que los vinil éteres estudiados no presentan bandas de absorción de radiación UV a longitudes de onda mayores de 290 nm. Del análisis del efecto de la polaridad sobre la intensidad y posición de las bandas de absorción UV se deduce que la interacción del grupo cromóforo de estos compuestos con medios polares no generaría corrimientos batocrómicos de relevancia en la química atmosférica. Por lo tanto, se asume que la degradación en la atmósfera de los compuestos analizados (sin cromóforos capaces de absorber sobre 290 nm) procede principalmente por reacción con radicales OH y ozono.

Basados en los resultados anteriores se estudió la reacción de estos compuestos con ozono. Se seleccionó a la molécula de ODVE como compuesto modelo para estos estudios ya que su baja presión de vapor permite su estudio en fase sólida y en reactores de flujo. Se determinó el coeficiente de captura de ozono sobre una película sólida de ODVE en un reactor de flujo horizontal. Los resultados de estas experiencias demuestran que una reacción química ocurre rápidamente ($k_r \sim 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$) seguida del *uptake* de ozono ($\gamma_{\text{net}} = (1,2 \pm 0,1) 10^{-6}$) sobre la superficie por un proceso pseudo-estacionario.

El bajo valor del coeficiente de captura de ozono sobre una película sólida de ODVE se puede adjudicar a la estructura anfifílica de la molécula de ODVE (C20) y a la presencia de la larga cadena hidrocarbonada (18 átomos de C) de alto peso molecular. Los grupos vinoxi presentes en la superficie de una película sólida de ODVE reaccionan eficientemente con ozono, pero la baja densidad de dobles enlaces reactivos por molécula y la oxidación de los sitios activos superficiales por ozono generarían una película orgánica de reactividad comparable a la reportada para diversos alcanos (Moise, 2000, 2002 y 2005). 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 representan una fuente de consumo relevante para el ozono troposférico. Es altamente probable que la ruta de degradación de estos compuestos en la atmósfera sea principalmente la oxidación con ozono.

La identificación de los productos de la reacción en fase heterogénea ODVE-ozono se realizó por FTIR y GC-MS. En general, las reacciones estudiadas de ozono con compuestos insaturados oxigenados adsorbidos sobre aerosoles o en películas sólidas resultan en la formación de productos volátiles y no volátiles (Gouw, 1998; Klotz, 2004; Moise, 2000a; Thomas, 2001). En este trabajo se identificó al producto no volátil de la reacción en fase heterogénea ODVE-ozono como el formiato de alquilo y, en general, la longitud de la cadena

hidrocarbonada de los productos depende de la posición del doble enlace en la molécula de reactivo. Se determinó que la reacción de hidrólisis ácida de este compuesto sobre la superficie de partículas recubiertas por ODVE también es posible. Los análisis mediante GC-MS y FTIR identifican al alcohol correspondiente (1-octadeno) como el producto de esta reacción.

6.1.1-Estimación del tiempo de vida media (τ) de ODVE para la reacción con ozono

Si bien la familia de los vinil éteres no ha sido aún ampliamente utilizada a nivel industrial, el debate sobre su uso y emisión hacia el medio ambiente ha generado el desarrollo de investigaciones relacionadas al estudio del impacto potencial de estas sustancias como contaminantes atmosféricos (MOST, Research European Commission, EVK2-CT-2001-00114). Estos compuestos pueden ser liberados a la atmósfera por evaporación, adsorbidos a partículas o como partículas primarias. Una vez en la atmósfera, los compuestos insaturados serían oxidados principalmente por ozono y por el radical OH (Moise, 2005). Esta situación genera dos preguntas: cual es el impacto de compuestos orgánicos en la variación temporal de la concentración de ozono y cuanto tiempo se requerirá en transformar estos compuestos en la atmósfera. Asumiendo ciertas simplificaciones, el coeficiente de captura de ozono nos conduce a una medida del tiempo de vida media de ODVE con respecto a la reacción con ozono.

A partir de estas medidas del coeficiente de captura de ozono en un reactor de flujo horizontal es posible estimar el tiempo de vida media (τ) de ODVE a concentraciones típicas de ozono atmosférico ($[O_3] \approx 10^{11}-10^{12}$ moléculas cm^{-3} en áreas urbanas) en relación a su degradación como una película orgánica sólida, como sigue (ecuación 36):

$$\tau_{ODVE}/s = 4 [SA]_{sup} / u_{av} \gamma_{net} [O_3] \quad (36)$$

donde $[SA]_{sup}$ es la concentración de sitios activos en superficie que se estima del orden de 10^{14} moléculas cm^{-2} para una monocapa de ODVE, u_{av} es la velocidad molecular media de ozono, γ_{net} es el coeficiente de captura calculado en este trabajo. Se obtiene así un rango de tiempo de vida media que varía de 30 a 300 horas (1 a 12 días), dependiendo inversamente de la concentración de ozono. Sin embargo, la concentración de ODVE en una monocapa es muy elevada en comparación a las concentraciones de los compuestos insaturados factibles de ser

encontradas en la atmósfera, estimadas en menos de 1% de la superficie de aerosoles atmosféricos (Moise, 2005). Considerando una concentración en la atmósfera de 10^8 cm^{-3} de partículas homogéneas de un radio de 50 nm, se tiene una concentración de superficie total del orden $3 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ cm}^{-3}$. La concentración superficial de los compuestos insaturados se estima en $3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ cm}^{-3}$, correspondiente a 10^{10} moléculas cm^{-3} . De acuerdo a estas consideraciones y asumiendo que el valor del coeficiente de captura es el mismo sobre la superficie de partículas atmosféricas, el tiempo de vida media de ODVE en la reacción con ozono se reduce a 2 min. Debido al impacto de la dilución de los compuestos insaturados sobre las partículas no se puede identificar a este proceso como una fuente importante de consumo de ozono en la atmósfera. Estos resultados están en acuerdo con estudios previos (Moise, 2000; Moise, 2002a; Rudich, 2003, Thomas, 2001).

6.1.2-Mecanismo de reacción de ozono con compuestos insaturados sobre una superficie

El mecanismo de reacción de ozono sobre superficies orgánicas de compuestos insaturados ha sido sugerido como 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 espectroscopía infrarroja de reflexión total atenuada (ATR-FTIR) y los cambios de composición en la fase gaseosa, mediante FTIR de transmisión. Se demostró la formación de OCH_2 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 de sólidos orgánicos, 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 el mecanismo de reacción de ozono en fase gaseosa sobre la superficie de la fase sólida de compuestos insaturados propuesto involucra el ataque de una molécula de ozono al doble enlace. El ozónido se descompone por dos rutas de reacción (Sección 4.5.1). Los posibles productos en fase gaseosa serían OCH_2 , HC(O)OH , CO , CO_2 y H_2O .

Sobre la superficie se formarían distintos productos por varias rutas posibles: a) formación del carbonilo y/o del ácido carboxílico correspondientes, los cuales han sido identificados por espectroscopia IR (de Gouw; 1988); b) formación de radical OH (Paulson, 1997; Peiffer, 1998; Siese, 2001); c) formación de alcanos y liberación de CO_2 a la fase gaseosa (Thomas, 2001; Atkinson, 2003).

Algunos de los posibles productos de reacciones de compuestos insaturados con ozono liberados en la fase gaseosa son fotolábiles, como por ejemplo 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, ya que vuelven la superficie más hidrofílica. Estos productos poseen una mayor solubilidad en agua que los compuestos originales y pueden afectar el rol de las partículas de actuar como núcleos de condensación de nubes (Abdul-Razzak, 1998; Novakov, 1993; Saxena, 1995; Shulman, 1998). Los cambios en las propiedades ópticas de las partículas se producen debido a que estos compuestos pueden absorber la radiación solar y por lo tanto modificar las propiedades ópticas de las partículas de aerosol. Además la reacción de ozono con compuestos insaturados, tanto biogénicos como antropogénicos, pueden ser una fuente adicional de radicales OH en la troposfera, aún durante la noche (Atkinson, 2003).

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 las partículas atmosféricas (Guibert, 2003; Martin, 2003).

Si bien los experimentos llevados a cabo en el presente trabajo fueron realizados en condiciones próximas a las atmosféricas, estas no son idénticas a las que se hallan en la troposfera. La concentración de ODVE adsorbido en partículas en este estudio simula las condiciones de dilución infinita en las que se hallan los compuestos orgánicos en la atmósfera, así como la concentración de ozono se corresponde a la concentración troposférica. La naturaleza química homogénea de las partículas usadas aquí difiere de la composición de las partículas atmosféricas, caracterizada por un amplio grado de diversidad en la composición química como en la distribución de tamaños. El efecto de la temperatura no fue estudiado, así como tampoco el efecto de la humedad sobre la ozonólisis.

Los procesos oxidativos que sufren los compuestos orgánicos tanto en fase gaseosa como particulada, con los oxidantes atmosféricos (O_3 , radical OH y NO_3) producen compuestos orgánicos menos volátiles que los reactivos originales (Narukawa, 2002; Neusüß, 2000; Neusüß, 2002; Plewka, 2004). La presencia segura de ácidos carboxílicos en partículas troposféricas ha sido confirmada en los trabajos recién mencionados. Los cambios en la higroscopicidad de partículas se han estudiado en relación a la formación de películas orgánicas de moléculas de naturaleza anfífilas sobre la superficie (Abdul-Razzak, 1998; Broekhuizen, 2004; Charlson, 1992; Xiong, 1998). En estos estudios se comprobó que la presencia de películas orgánicas sobre la interfase disminuye el coeficiente de transporte de

agua en la interfase aire-solución en más de un orden de magnitud en comparación con agua pura. Los procesos oxidativos degradativos podrían entonces influir directamente en la acidez (Xiong, 1998) y en las propiedades radiativas de las partículas atmosféricas (Charlson, 1992). Desde el punto de vista ambiental, las reacciones de degradación como la estimación de los tiempos de vida media de los contaminantes atmosféricos proveerían información de gran utilidad en el cálculo de los posibles riesgos que se generarían su liberación a la atmósfera.

6.2-BDEs

El estudio de los BDEs se inició con la medida del coeficiente de captura de ozono en presencia y ausencia de radiación y de moléculas con capacidad de actuar como fotosensibilizadores en sistema de reactores de flujo horizontal. La fotólisis de los BDES ha sido ampliamente estudiada y es ya reconocida como una ruta de degradación (Palm, 2004; Sánchez-Prado, 2005; Soderstrom, 2004), aunque sus productos no han sido aun esclarecidos. Por el contrario, no hay datos disponibles en la literatura sobre la reacción de este grupo de compuestos con ozono en fase heterogénea.

Como conclusión, se puede afirmar que los BDEs muestran reactividad despreciable con ozono para las reacciones heterogéneas bajo las condiciones experimentales aquí estudiadas (los coeficientes de captura observados son del orden de 10^{-7}). La reacción de la molécula de ozono sobre difenil éteres polibrominados (BDEs) se ve desfavorecida debido a la naturaleza electrofílica del átomo de Br. La desactivación del sistema aromático es mayor en los BDEs con mayor grado de bromación. No se pudo atribuir ningún aumento de los valores experimentales de los coeficientes de captura de ozono en presencia de moléculas fotosensibilizadoras en comparación a las medidas registradas en ausencia de estas. Según lo tratado en la Sección 3.5.1.2.1, la explicación de la ausencia del efecto de fotosensibilización se atribuiría a que el estado triplete excitado de los BDEs debe caer muy por encima del estado excitado de la molécula de 4-BBA, de manera tal que la transferencia de energía intermolecular se vería impedida (Canonica, 1995; Shizuka, 1997).

Basados en los valores de coeficientes de captura calculados en este trabajo y asumiendo las mismas condiciones que en la Sección 6.1.1 para una monocapa de BDEs, se estimó un valor de la vida media de estos compuestos de más de 200 años. Esto sugiere que la degradación oxidativa de estos compuestos mediante el radical OH sería el proceso más relevante en la atmósfera. La constante de segundo orden para la reacción de BDE 209 con el radical OH fue estimada de $1.7 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ por el programa AOP de la *Syracuse Research*

Corporation (<http://syrrres.com>), basado en relaciones estructura-actividad y asumiendo una concentración de radical OH de $5 \cdot 10^5$ molécula cm^{-3} . Según estas estimaciones la vida media de BDE 209 en la atmósfera sería de 94 días. Raff et al. (2006) han realizado estudios de reactividad de BDEs mono- y dibromados en fase gaseosa con el radical OH y han estimado una vida media de aproximadamente 4 días. La extrapolación de estos resultados a BDEs de mayor grado de bromación en el medio ambiente se dificulta debido a la fuerte tendencia de estos últimos a adsorberse a sedimentos y suelos, donde los mecanismos de reactividad no tienen que ser necesariamente similares al que se desarrolla en fase gaseosa.

Varios estudios (Sellström, 1998; Örn, 1997; Jafvert, 2001) han investigados la degradación de BDE 209 bajo condiciones más cercanas a las ambientales y han mostrado, que si bien ocurre la degradación hacia especies menos bromadas, no es la principal vía de reacción. Jafvert et al. (2001) han probado que los congéneres menos bromados 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 asegurar el proceso que se desarrolla en el medio ambiente. En condiciones reales, estos compuestos se hallan adsorbidos en el seno de partículas y solo una pequeña fracción quedaría expuesta a la irradiación siendo susceptible a la fotodegradación.

Del análisis de la bibliografía actual, se concluye que no es posible estimar el grado de fotodegradación de BDE 209 o de las especies relacionadas con alto grado de bromación, ya que al encontrarse fuertemente adsorbidos a sedimentos y suelos, solo una fracción queda expuesta a la radiación solar. Por lo tanto, el grado de fotodegradación queda reducido prácticamente a cero para propósitos de cálculos ambientales, así como el grado de hidrólisis, ya que BDE 209 ha mostrado ser estable frente a esta reacción (*European Union Risk Assessment Report* (2002)).

Law et al (2006) han reportado que los valores de los congéneres BDEs en muestras de leche humana han decaído drásticamente desde el cese del uso de la mezcla comercial pentaBDE. Este hecho se asocia a la fuerte bioacumulación de los BDEs. Los autores también advierten que aún se desconocen los efectos en el medio ambiente del uso de la especie BDE 209, el cual muestra una gran tendencia a la bioacumulación, pero también puede degradarse fotolíticamente produciendo derivados de menor grado de bromación. Otro punto de riesgo potencial del uso de BDE 209 es la toxicidad secundaria debido a la posible formación de p-dioxinas y dibenzofuranos bromados. Estos productos ya han sido detectados durante la combustión de BDEs (Barontini, 2005, Palm, 2004).

El gran interés en los estudios de las vías degradativas de estos compuestos, bioacumulación, tiempos de vida media y transporte demuestran la necesidad de desentrañar el efecto del uso del BDEs en el medio ambiente. El trabajo de Vallack et al. (1998) puede ser considerado como un buen resumen de los principales tópicos que deben esclarecerse acerca de los BDEs en el medio ambiente para poder definir las consecuencias de su uso y las futuras acciones de control.