

ESTUDIO DE REACCIONES HETEROGÉNEAS SOBRE MODELOS DE AEROSOLES ATMOSFÉRICOS UTILIZANDO TÉCNICAS MICROESPECTROSCÓPICAS

Luciana C. Juncal (1), Yanina B. Bava (1), A. Lorena Picone (1), Samantha Seng (2), Myriam Moreau (2), Isabelle De Waele (2), Yeny A. Tobón (2), Sophie Sobanska (2), Rosana M. Romano (1)

(1) Centro de Química Inorgánica “Dr. Pedro J. Aymonino” CEQUINOR (UNLP-CONICET), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, 47 esquina 115, La Plata (1900), Argentina.

(2) Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR), UMR CNRS 8516, Université Lille 1 Sciences et Technologies, Bât, C5, 59650 Villeneuve d’Ascq Cedex, Francia.
romano@quimica.unlp.edu.ar

Las partículas de aerosoles a menudo se componen de mezclas complejas de especies químicas, que durante su transporte en la tropósfera se exponen a contaminantes, humedad y radiación, desempeñando un papel esencial relacionado con la química heterogénea en la atmósfera. La evaluación del impacto de dichas partículas requiere no sólo la identificación de las fuentes, la determinación del tamaño y la composición de las mismas, sino también el conocimiento de su reactividad. Esto último ha despertado un gran interés en la comunidad científica, en parte por sus graves consecuencias ambientales y sobre la salud. En primer lugar, la dispersión de la luz y las propiedades de absorción de partículas de aerosol pueden afectar el balance radiativo de la Tierra, y la materia particulada (MP) puede actuar como núcleo de nubes condensadas (*cloud condensation nuclei*, CCN) [1]. En segundo lugar, el impacto en la salud humana de la MP está ampliamente demostrado, y depende de su composición, su heterogeneidad química y su distribución de tamaños, que se origina por el envejecimiento de las partículas. Por otro lado, los compuestos que contienen azufre son altamente reactivos y juegan un papel importante en la formación de aerosoles y en la producción de la lluvia ácida. Se ha demostrado que en la atmósfera los compuestos orgánicos de azufre de origen marino (por ejemplo, sulfuro de dimetilo (DMS), CH_3SCH_3) se transforman bajo la influencia de la radiación solar para formar nuevos productos y/o partículas secundarias [2]. La mayor fuente de DMS en el ambiente marino es el dimetilsulfoniopropionato ($(\text{CH}_3)_2\text{S}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}^-$, DMSP), un producto natural de plantas acuáticas y algas. El DMSP se degrada principalmente a través de dos rutas, siendo los productos mayoritarios de degradación DMS, acrilato, 3-metilmercaptopropionato ($\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$, MMPA) y 3-mercaptopropionato ($\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}^-$, MPA) [3]. La fotoreactividad de compuestos conteniendo azufre presentes en la atmósfera es compleja y ha sido ampliamente estudiada en la fase gaseosa; sin embargo poco se conoce acerca de su fotoquímica cuando interactúan con partículas de sales marinas. En este trabajo, se llevaron a cabo experimentos de laboratorio para simular la reacción heterogénea en la superficie de las partículas de sal marina (NaCl), recubierta con metiltioglicolato ($\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{SH}$, MTG) y expuesto a cambios en el porcentaje de humedad relativa (%RH) y luz UV-Visible de amplio espectro. El MTG se utilizó como modelo de compuesto conteniendo azufre, teniendo en cuenta las similitudes que comparte con MMPA y MPA. La observación de los procesos que ocurren en las superficies de NaCl se realizó por microespectroscopia Raman, μ -Raman (Labram-HR Evolution microespectrómetro Raman confocal, Horiba, Jobin-Yvon), microespectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, μ -FTIR (Hyperion 3000 μ -FTIR, Bruker), y Microscopía de Fuerza Atómica, AFM (NT-MDT, Ntegra, Moscow). La implementación de microscopios acoplados a equipos de espectroscopia vibracional, como por ejemplo espectroscopia infrarroja y Raman resulta especialmente adecuada para el estudio de los mecanismos de fotoevolución en superficies de diferentes sistemas moleculares, como modelo de aerosoles o materia particulada. El uso combinado de estas técnicas microespectroscópicas resulta una herramienta muy poderosa para la determinación de la morfología y la distribución de especies moleculares sobre la superficie de partículas, posibilitando un estudio más profundo de la composición heterogénea de partículas de aerosol desde las capas internas (pocos nm) hasta la superficie exterior. El MTG fue depositado por *spin-coating* sobre la superficie cristales de NaCl (100) previamente cortados y mantenidos en atmósfera con humedad controlada. Se pudo observar por AFM en modo de semi-contacto (*tapping mode*) la distribución irregular de gotas de distinto tamaño de MTG sobre el NaCl (Fig. 1) cuya composición pudo ser analizada a través de espectroscopias μ -

4° Congreso de la Asociación Argentina de Microscopía (SAMIC 2016)

Raman y μ -FTIR. Cada una de las gotas analizadas estaban compuestas por una mezcla de MTG y su derivado disulfuro, $(\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{S})_2$ (Fig. 2). A medida que transcurre el tiempo luego de recubrir la superficie de NaCl la composición relativa de la mezcla cambia. Pudo observarse que la intensidad relativa de la banda Raman atribuible al modo vibracional ν (S–H) correspondiente a la molécula de MTG disminuye, mientras que la banda debida al enlace disulfuro, ν (S–S), aumenta en intensidad. Las muestras preparadas fueron expuestas durante diferentes tiempos a radiación UV–Visible de amplio espectro ($250 \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$). En los espectros μ -FTIR, después de diferentes tiempos de irradiación, las bandas asignadas a la mezcla $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{SH}$ y $(\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{S})_2$ disminuyeron en intensidad mientras que aparecieron nuevas absorciones que fueron asignadas a diferentes productos de fotooxidación (S_8 y SO_4^{2-} principalmente). Se demuestra de esta forma la formación de S_8 y Na_2SO_4 sobre la superficie de NaCl a través de la fotodegradación de compuestos orgánicos conteniendo azufre.

REFERENCIAS

- [1] M. O. Andreae, P. J. Crutzen, (1997) “Atmospheric Aerosols: Biogeochemical Sources and Role in Atmospheric Chemistry” *Science* 276(5315):1052-1058.
 [2] T. Chen, M. Jang, (2012) “Secondary organic aerosol formation from photooxidation of a mixture of dimethyl sulfide and isoprene” *Atm. Environ.* 46:271-278.
 [3] J. S. Dickschat, P. Rabe, C. A. Citron, (2015) “The chemical biology of Dimethylsulfoniopropionate” *Org. Biomol. Chem.* 13:1954-1968.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al programa ECOS (A13E05) del MinCyT, a la Facultad de Ciencias Exactas de la UNLP y al CONICET por el apoyo financiero.

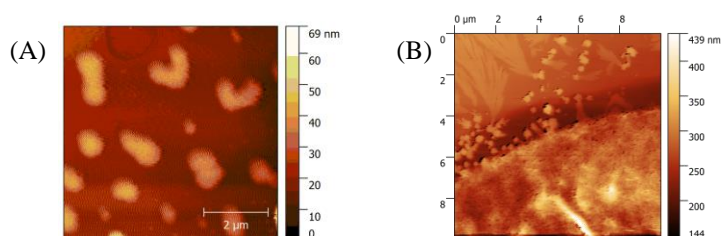


Figura 1. Imágenes TM-AFM de la superficie de NaCl (100) recubiertas con MTG en condiciones ambientales (A) y después de 60 minutos de exposición a radiación UV-Vis de amplio espectro ($250 \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$) (B).

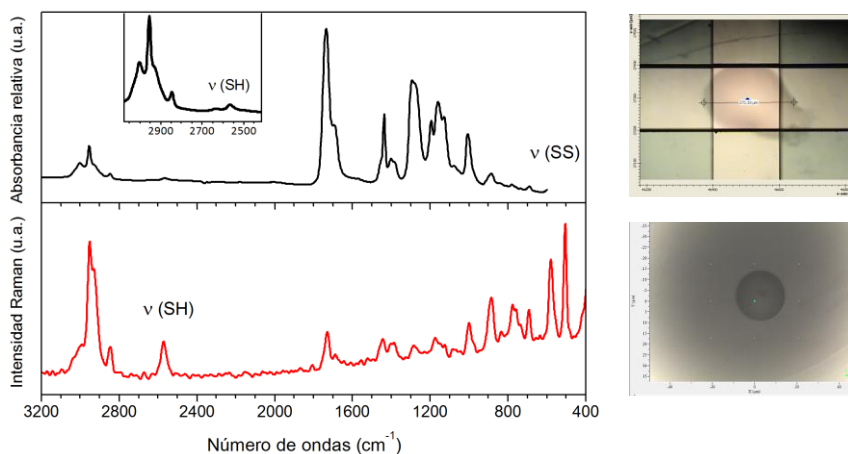


Figura 2. Espectros μ -FTIR (arriba) y μ -Raman (abajo) de gotas formadas sobre la superficie de NaCl (100) luego de depositar MTG. En los espectros puede observarse la presencia de una mezcla $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{SH}$ / $(\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{S})_2$. A la derecha se muestran las correspondientes imágenes ópticas.

