

Para profundizar

LAS REACCIONES FOTOQUÍMICAS EN LA VIDA DIARIA

Silvana Irene Torri, Silvia Inés Catán

Cátedra de Química Inorgánica y Analítica, Departamento de Recursos Naturales y Ambiente, Facultad de Agronomía, Universidad de Buenos Aires, Argentina

e-mail: torri@agro.uba.ar

Resumen. La interacción entre la luz y la materia origina una gran variedad de fenómenos químicos y fisicoquímicos. La fotoquímica se encuentra en la intersección entre la química y la física. Ciertos procesos fotoquímicos implican fenómenos físicos como la absorción y emisión de luz, o procesos de transferencia electrónica, aunque no necesariamente implican cambios químicos. En este trabajo se presentan los principios básicos de la fotoquímica, destacando su importancia agronómica y ambiental.

Palabras clave: fotón, radical, radiación,

Photochemistry

Abstract. The interaction between light and matter originates a great variety of chemical and physicochemical phenomena. Photochemistry is located in the intersection between chemistry and physics. Certain photochemical processes involve physical phenomena such as absorption and emission of light, or electronic transfer processes, although they do not necessarily involve chemical changes. In this work, the basic principles of photochemistry are presented, highlighting its agronomic and environmental importance.

Key words: photon, radical, radiation,

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Las reacciones fotoquímicas se encuentran presentes en numerosos sistemas bióticos y abióticos. Sin embargo, su aprendizaje presenta ciertas dificultades debido a la complejidad de los conceptos, que en ocasiones resultan ser muy abstractos, o con poca relación con la cotidianidad.

El presente trabajo tiene como objetivo proponer un material teórico y numerosos ejemplos de aplicación, entre otros, tratando de minimizar la dificultad en la sistematización y empleo de estos contenidos. Este material sienta las bases teóricas para abordar con posterioridad conceptos de mayor complejidad, en las ciencias biológicas o aplicadas.

FOTOQUÍMICA

La fotoquímica es la rama de la química que estudia las reacciones que se producen como resultado de la absorción de la radiación electromagnética en la región del espectro visible-ultravioleta (entre 200 y 800 nm).

La radiación electromagnética es una forma de energía que se propaga a través del espacio por medio de ondas. Dicha radiación está formada por la superposición de dos campos oscilantes: un campo eléctrico y un campo magnético de idéntica frecuencia que se encuentran en fase. Ambos campos son perpendiculares entre sí y perpendiculares a la dirección de propagación de la radiación (Figura 1).

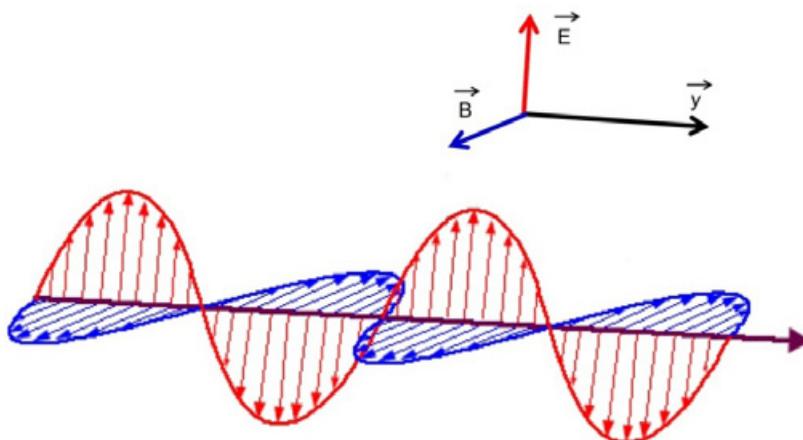


Figura 1: Esquema de una onda electromagnética en tres planos perpendiculares entre sí: campo eléctrico (E), magnético (B) y dirección de propagación de la onda (y)

A su vez, una onda consiste en la perturbación de alguna propiedad de un medio que transporta energía, aunque no materia.

Según las características del medio en que se propaga, las ondas se clasifican como:

1) **Ondas mecánicas:** necesitan un medio material, ya sea elástico o deformable (sólido, líquido o gaseoso) para propagarse. Las partículas del medio oscilan alrededor de un punto fijo, por lo que no existe transporte neto de materia a través del medio.

Un ejemplo de onda mecánica es la onda sonora, que se propaga a través del aire, pero no en el vacío. Otros ejemplos de ondas mecánicas son las ondas elásticas, como los terremotos, que se propagan a través del suelo, o las ondas de gravedad que se forman en el agua

al perturbar su equilibrio, como al tirar una piedra.

- 2) **Ondas electromagnéticas:** no necesitan de un medio para propagarse, pueden hacerlo en el vacío. Las ondas electromagnéticas se propagan a una velocidad (c) constante e igual a la velocidad de la luz (300000 km s^{-1}).

Un ejemplo de ondas electromagnéticas son las ondas de radio.

- 3) **Ondas gravitacionales:** son perturbaciones que alteran la geometría del espacio-tiempo. Se generan por ciertos cuerpos o sistema de cuerpos masivos acelerados que gravitan entre sí, como por ejemplo los planetas y las estrellas. Aunque es común representarlas propagándose en el vacío, técnicamente no se desplazan por ningún medio. Hasta ahora no ha sido posible detectar ninguna de estas ondas, aunque hay evidencia indirecta de su existencia.

Las ondas se definen en función de una serie de parámetros:

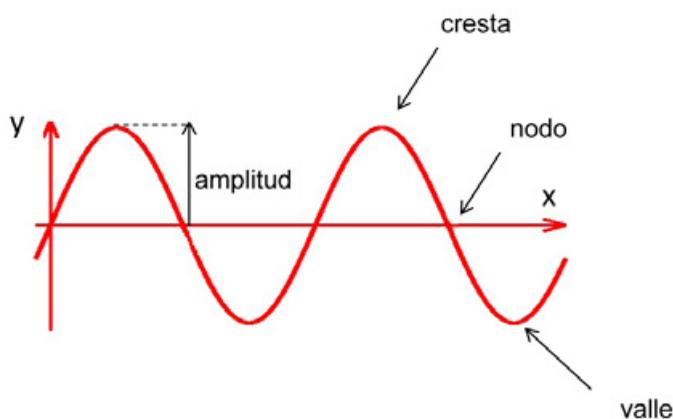


Figura 2: Nodo, cresta, valle y amplitud de una onda.

- **Nodo:** punto donde la onda cruza la línea de equilibrio (Figura 2).
- **Cresta:** es la posición más alta con respecto al nodo o posición de equilibrio
- **Valle:** es la posición más baja con respecto al nodo.
- **Amplitud:** La amplitud es la distancia vertical entre la cresta y el nodo.
- **Longitud de una onda (λ):** es la distancia existente entre dos crestas o dos valles consecutivos (Figura 3). También puede considerarse dos cruces por el nodo o punto de equilibrio. Se expresa en unidades de longitud, usualmente en nanómetros ($1\text{nm}=10^{-9} \text{ m}$).

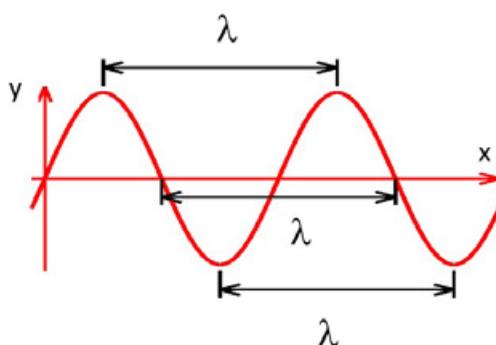


Figura 3: Longitud de una onda (λ).

- **Frecuencia (ν):** es el número de oscilaciones (ciclos) por unidad de tiempo (Figura 4). Se suele medir en Hercios (Hz). $1 \text{ Hz} = 1 \text{ ciclo/s}$. Por ejemplo, en la Figura 4, la frecuencia de la onda superior en un intervalo de tiempo de 1 segundo es de 2 Hz, ya que se han producidos dos oscilaciones (ciclos) en 1 segundo.

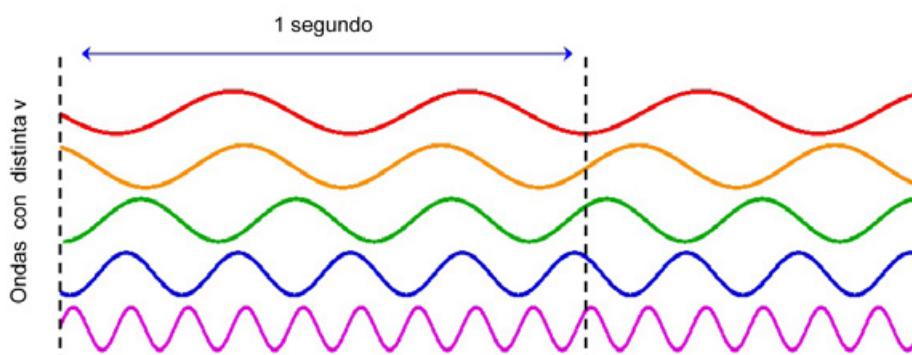


Figura 4: frecuencia de distintas ondas en una unidad de tiempo (1 s)

La frecuencia (ν) y la longitud de onda (λ) están relacionadas mediante la siguiente expresión:

$$c = \lambda \cdot \nu \quad (\text{Ecuación 1})$$

donde c es su velocidad de propagación en el vacío, λ es la longitud de onda y ν es la frecuencia.

La longitud de onda (λ) y la frecuencia (ν) son inversamente proporcionales, es decir: cuanto mayor es la longitud de onda, menor será su frecuencia (y viceversa). Las ondas electromagnéticas se diferencian unas de otras por su frecuencia y su longitud de onda, ya que todas se desplazan a la misma velocidad en el vacío ($c = 300.000 \text{ km s}^{-1}$).

Energía de las ondas electromagnéticas

Todo movimiento ondulatorio presenta una energía asociada. La físi-

ca clásica había supuesto que los átomos y moléculas podían absorber cantidades arbitrarias de energía radiante, es decir: que la energía era continua. Pero en 1900, un joven científico alemán llamado Max Planck propuso que los átomos y las moléculas solo podían absorber o emitir energía en cantidades discretas - como pequeños paquetes, los cuales denominó "cuantos". Einstein postuló, además, que la radiación está constituida por partículas denominadas fotones, que transportan energía. Posteriormente, numerosos físicos verificaron experimentalmente que la luz no solo presentaba propiedades ondulatorias, sino que también presentaba propiedades de las partículas (dualidad onda-partícula).

Actualmente se considera que la dualidad onda-partícula es un "concepto de la mecánica cuántica según el cual no hay diferencias fundamentales entre partículas y ondas: las partículas pueden comportarse como ondas y viceversa" (Hawking, 2001). Por lo tanto, el fotón es un cuanto de energía electromagnética con propiedades de partícula.

Con las teorías postuladas por Planck en 1900 y Einstein en 1905 se puede enunciar que "una sustancia no puede emitir ni absorber energía en forma de radiación de manera continua sino que la energía puede ser absorbida o emitida como múltiplos enteros de una cantidad definida denominada cuanto."

La energía de un cuanto o fotón puede calcularse de acuerdo a la expresión:

$$E = h \cdot \nu \quad (\text{Ecuación 2})$$

donde E: energía de un fotón o cuanto de radiación, h: constante de Planck ($h = 6,624 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$), ν : frecuencia.

Por ejemplo, la energía de un cuanto de energía o fotón para una onda electromagnética de la región visible, de $\lambda = 500 \text{ nm}$ se calcula combinando las Ecuaciones 1 y 2:

$$E = h \cdot \frac{c}{\lambda} = 6,624 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s} \cdot \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}}{500 \cdot 10^{-9} \text{ m}} = 0,0397 \cdot 10^{-17} \text{ J}$$

El valor extremadamente bajo que posee un cuanto en la región visible origina que la cuantización de la energía de las ondas electromagnéticas no presente efectos macroscópicos, sino que solamente se manifiesta a escala atómica.

La energía correspondiente a un mol de fotones se denomina Einstein (E_i).

$$E_i = N \cdot h \cdot \nu \quad (\text{Ecuación 3})$$

donde N: constante de Avogadro = $6,02 \times 10^{23}$ mol⁻¹, h: constante de Planck ($h = 6,624 \times 10^{-34}$ J.seg), ν : frecuencia.

El espectro electromagnético y la radiación solar

Se denomina espectro electromagnético a la distribución energética del conjunto de todas las ondas electromagnéticas, ordenadas según su λ o ν (Figura 5).

El espectro electromagnético suele representarse mediante una banda continua, que se extiende (de derecha a izquierda) desde la radiación de mayor energía, como los rayos gamma o los rayos X, pasando por la luz ultravioleta, la luz visible y los rayos infrarrojos, hasta las ondas electromagnéticas de menor energía, como las ondas de radio.

La mayor proporción de las ondas electromagnéticas que llegan a la atmósfera terrestre provienen del Sol. En el Sol se producen reacciones de fusión nuclear que desprenden energía, la cual es irradiada en todas las direcciones desde su superficie al espacio. Parte de la energía irradiada es transportada hasta la atmósfera terrestre, demorando aproximadamente ocho minutos en recorrer los 150 millones de km que separan el Sol de la Tierra.

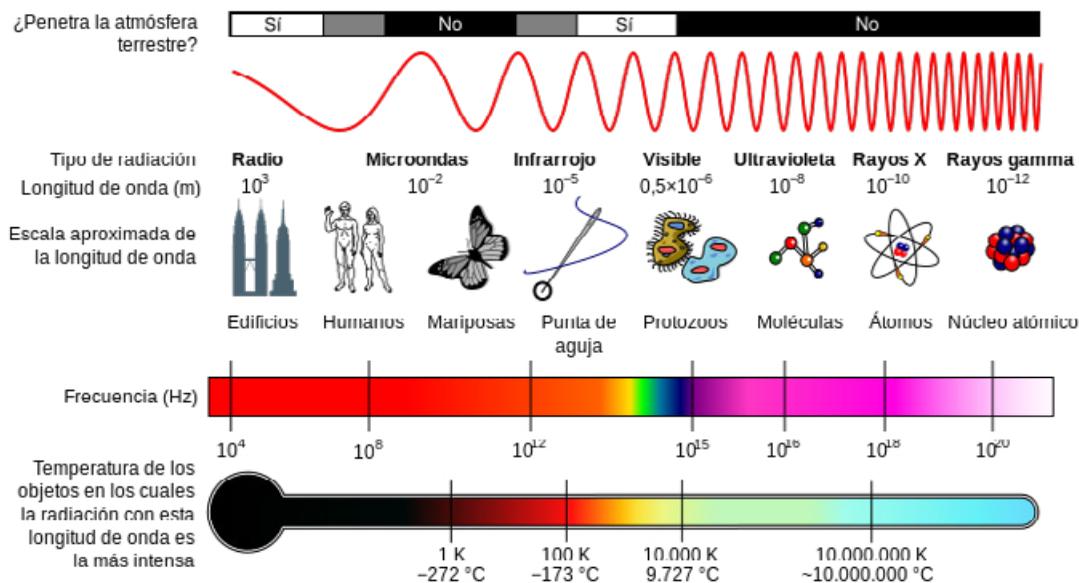


Figura 5: Esquema del espectro electromagnético. En la zona de la derecha se encuentran las ondas más energéticas, que son las de mayor frecuencia y menor longitud de onda.

La radiación solar es el conjunto de radiaciones electromagnéticas emitidas por el Sol. La atmósfera terrestre absorbe gran parte de dicha radiación. Por ejemplo, la Ionosfera absorbe las radiaciones electromagnéticas de onda corta ($\lambda < 200$ nm) como rayos X, rayos γ y parte de la radiación ultravioleta. Una alta proporción de la radiación ultravioleta es también

absorbida por la Ozonosfera. Las radiaciones infrarrojas y las de menor energía son absorbidas por el CO₂ y el vapor de agua atmosférico.

Efecto de la radiación electromagnética sobre la materia

Según la energía de la radiación electromagnética que absorben, las moléculas responden de diferente manera.

1. La absorción de la radiación correspondiente al infrarrojo (IR) lejano, de baja energía, provoca movimientos de rotación en las moléculas. Por el contrario, la absorción del IR cercano, de mayor energía, hace también vibrar los átomos de las moléculas (por ej. estiramiento de enlaces). Cabe destacar que la radiación IR carece de la energía necesaria para romper enlaces químicos. La energía absorbida aumenta la energía rotacional y/o vibracional molecular, que luego se disipa en forma de calor.
2. La absorción de radiación uv o visible provoca la excitación de los electrones de enlace. En ciertas ocasiones, los fotones tienen suficiente energía como para romper los enlaces de una molécula y producir cambios químicos (reacciones fotoquímicas).
3. La energía de los rayos X y de los rayos γ es muy elevada. Al interactuar estos rayos con un electrón externo, lo desplazan del átomo, originando un ión. Debido a las altas energías que poseen, los rayos X y γ constituyen radiación ionizante, que por sus características presentan un alto poder de penetración en la materia.

Secuencia Fotoquímica

Las reacciones fotoquímicas comprenden dos etapas cronológicas, que constituyen la secuencia fotoquímica:

1. Proceso primario o etapa luminosa

En esta primera etapa, la molécula absorbe un fotón en la región del espectro uv-visible (λ : 200-800 nm). Como consecuencia, la molécula pasa de un estado de mínima energía o estado fundamental a otro de mayor energía, denominado estado excitado.

Si se representa el estado fundamental de un átomo o molécula como M y el estado excitado como M*, la transición entre ambos estados se representa como



2. **Proceso secundario o etapa oscura**

Este proceso no requiere la presencia de radiación. Esta segunda etapa abarca todos los procesos derivados del estado excitado originado en la primera etapa, y es donde se produce la reacción química propiamente dicha, en uno o varios pasos.

Cabe destacar que los átomos o moléculas presentan un número limitado de niveles de energía, siendo el nivel energético más bajo el correspondiente al estado fundamental o basal (Figura 6). Mientras el átomo o molécula no absorba energía, sus electrones permanecerán en el estado fundamental. Por el contrario, al recibir energía (λ : 200-800 nm), ésta es transferida a los electrones externos (electrones de enlace o electrones no compartidos), los cuales se excitan y pasan a un nivel energético superior.

Otra forma de representar la transición electrónica es mediante el empleo de diagramas de energía (Figura 6). Cuando la molécula M absorbe un fotón, ciertos electrones pasan de un orbital de menor energía a un orbital de mayor energía, originando la molécula excitada M*.

Existe una gran diferencia de energía entre el estado fundamental y el estado electrónico excitado ($10^5 - 10^6$ J/mol).

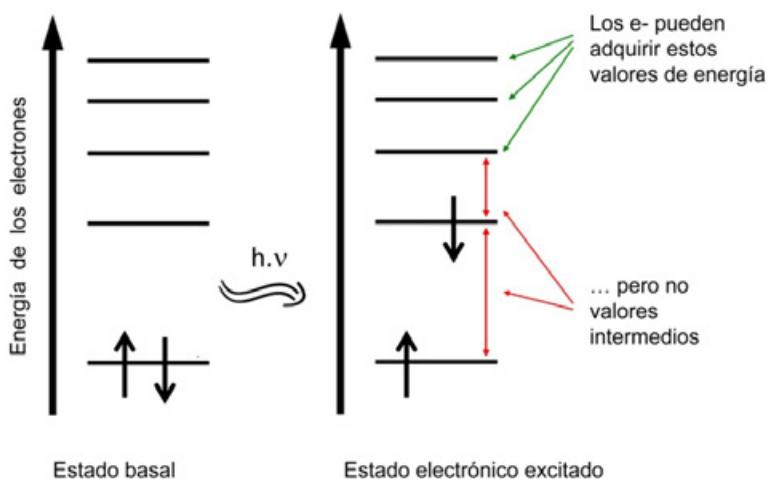


Figura 6: Diagrama de energía

Cuando un fotón incide sobre una molécula, su energía puede ser menor, mayor o igual a la energía requerida para pasar desde el estado fundamental al estado excitado (Ecuación 4).

- Si la energía del fotón es menor a la energía requerida para pasar del estado fundamental al estado excitado, no se llega al estado excitado M*.

- Si la energía del fotón es mayor o igual a la energía requerida para pasar desde el estado fundamental al estado excitado, el fotón es absorbido. En el caso que haya un excedente de energía, usualmente se disipa en forma de calor.

No es posible que dos o más fotones sumen sus energías para llevar a cabo una transición. Un fotón no puede realizar más de una transición.

La vida media de un sistema en el estado excitado suele ser muy breve. Una elevada proporción de moléculas no reaccionan fotoquímicamente porque se desactivan rápidamente, perdiendo su energía antes que pueda producirse la reacción. La molécula excitada M^* puede volver al estado de menor energía o estado fundamental (proceso fotofísico) o sufrir una reacción fotoquímica (Figura 7).

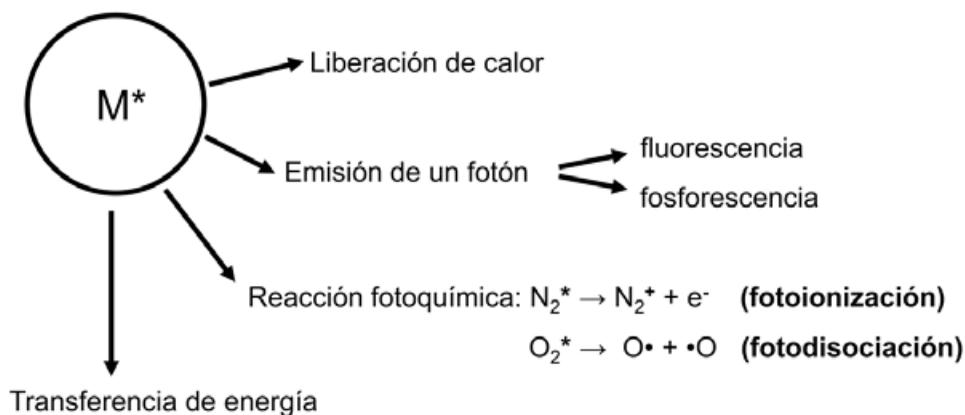


Figura 7: Principales mecanismos de desexcitación de una molécula excitada (M^*)

La vida media del estado excitado debe ser suficientemente prolongada para permitir la reacción fotoquímica.

Mecanismos de fotoionización y fotodisociación

Como ya se mencionó, en la etapa luminosa las moléculas absorben energía radiante en la zona del visible – UV, dando como resultado moléculas electrónicamente excitadas (M^*).

Por ejemplo: el dióxido de nitrógeno (NO_2) es una de las especies fotoquímicamente más reactivas en atmósferas contaminadas.

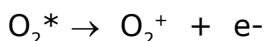
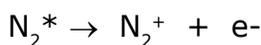


El exceso de energía de la molécula excitada M^* puede ser disipado a través de dos vías alternativas (Figura 7): formación de iones (fotoionización) o de radicales libres (fotodisociación).

Fotoionización

La fotoionización es el proceso mediante el cual se produce el desprendimiento de un electrón como resultado de la incidencia de un fotón sobre un átomo o molécula.

Por ejemplo, la fotoionización de N_2 y O_2 que ocurre en las capas altas de la atmósfera:

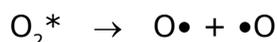


La fotoionización debida a la absorción de radiación UV es la principal responsable de la elevada concentración de iones a altitudes mayores a 50 km, dándole el nombre de *ionósfera* a esa capa de la atmósfera terrestre.

Fotodisociación

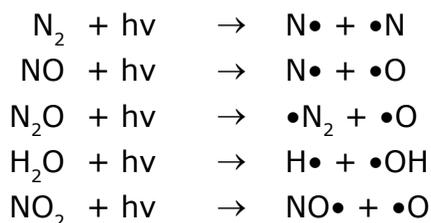
La fotodisociación es el proceso mediante el cual se produce la ruptura homolítica de un enlace químico en una molécula como consecuencia de la absorción de un fotón. Se generan así átomos o moléculas con uno o más electrones desapareados, denominados radicales libres. Estos procesos son frecuentes en la Tropósfera y Estratósfera, con compuestos como oxígeno y ozono, entre otros.

Por ejemplo, la fotodisociación del oxígeno se produce en la atmósfera, por encima de los 120 km (el símbolo \bullet indica el electrón no apareado en el radical libre).



La presencia de un electrón desapareado en lugar de un par electrónico le confiere al radical libre su elevada reactividad. Por ese motivo, los radicales libres son extremadamente inestables y, por tanto, muy reactivos, con vida media muy corta (milisegundos).

A continuación, se detallan algunas reacciones de fotodisociación.



Leyes fundamentales de la fotoquímica

Existen tres leyes que se aplican a las reacciones fotoquímicas:

1. **Ley de Grotthuss - Draper o Principio de la activación fotoquímica**

“Solamente la luz que es absorbida por una molécula puede producir un cambio fotoquímico en esa molécula.” Sin embargo, esto no significa que la absorción de luz lleve necesariamente a un cambio químico (Figura 7).

Aunque el enunciado de esta ley es evidente, ya que se ha definido la reacción fotoquímica como aquella que se produce por absorción de fotones, en la fecha en que fue enunciada (1818) no se conocían las transiciones cuánticas.

2. **Ley de Stark-Einstein, Principio de activación cuántica o ley del equivalente fotoquímico**

“Cada cuanto de luz absorbido activa solamente una molécula para una reacción fotoquímica”

Esta ley se aplica únicamente a la reacción que sucede en la etapa primaria, es decir, al proceso de absorción de luz de λ entre 200-800 nm. La absorción de un fotón solamente activa una molécula (M^*), aunque ésta no necesariamente reaccione posteriormente: la molécula activada puede liberar esa energía o reaccionar fotoquímicamente (proceso secundario o etapa oscura).

3. **Ley energética**

“La energía de un fotón absorbido debe ser igual o mayor al enlace más débil de la molécula.”

Esta es una consecuencia de la Ley de Conservación de Energía. Una reacción química requiere por lo general la ruptura de uno o más enlaces, de tal manera que si la energía del fotón absorbido es menor que la energía del enlace más débil, la reacción fotoquímica no es factible.

Por ejemplo, el NO_2 , un gas presente en el “smog fotoquímico”. Solamente la radiación con $\lambda \leq 395$ nm presenta suficiente energía para disociar el enlace N-O.

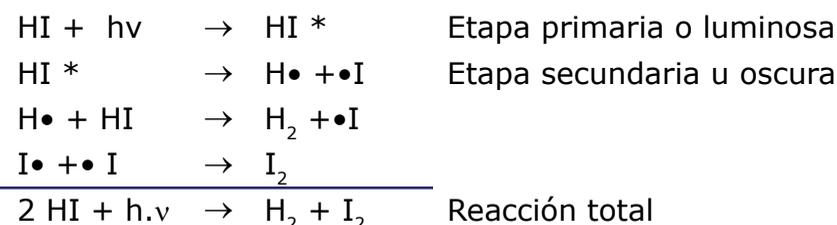
Rendimiento cuántico

Se define rendimiento cuántico de una reacción fotoquímica a la cantidad total (en moles) de moléculas que reaccionan por cada mol de fotones absorbidos:

$$\text{Rendimiento cuántico} = \frac{\text{Número de moléculas que reaccionan}}{\text{Número de fotones absorbidos}}$$

Si bien cada molécula puede absorber solamente un cuanto de energía y producir una sola molécula excitada (M^*), el proceso primario de absorción puede producir radicales libres, que inicien una serie de reacciones en cadena en la que forman parte un gran número de moléculas. En este caso, el rendimiento cuántico será mucho mayor a la unidad.

Por ejemplo: el rendimiento cuántico de la descomposición de ioduro de hidrógeno es:



$$\text{Rendimiento cuántico} = 2/1 = 2$$

En otras ocasiones, la molécula excitada M^* puede originar, además de la reacción fotoquímica, a otros procesos que no implican la rotura de enlaces, originando un rendimiento cuántico inferior a la unidad. En general, el rendimiento cuántico de las reacciones fotoquímicas puede oscilar entre amplios límites, entre 0,1 a 10^6 .

PROCESOS FOTOQUÍMICOS DE IMPORTANCIA AGRONÓMICA Y AMBIENTAL

Muchos procesos fotoquímicos se producen como consecuencia de la aparición de sustancias contaminantes en la atmósfera. Entre dichos contaminantes, pueden distinguirse los contaminantes primarios y los contaminantes secundarios.

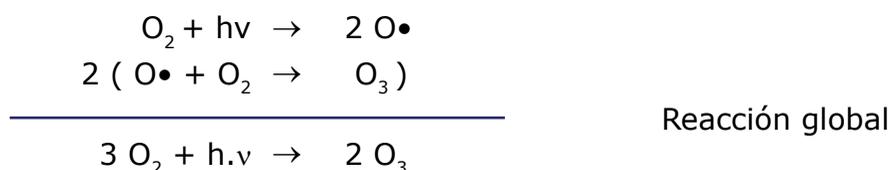
Los contaminantes primarios son emitidos directamente desde una fuente, mientras que los contaminantes secundarios se producen como consecuencia de las transformaciones y reacciones químicas y fotoquímicas que sufren los contaminantes primarios al ser liberados a la atmósfera.

A continuación, se citan algunos ejemplos de procesos fotoquímicos de importancia agronómica y ambiental.

1. El agujero de ozono

La capa de ozono se localiza en la Estratósfera. Esta capa se extiende aproximadamente de los 15 km a los 50 km de altitud, y reúne el 90 % del ozono presente en la atmósfera. La concentración de ozono (O_3) en dicha capa es del orden de 10 ppm. A esas altitudes, el ozono tiene un comportamiento benéfico ya que filtra la radiación ultravioleta proveniente del Sol.

El ozono se forma por la conversión fotoquímica del oxígeno (O_2), que absorbe un fotón de luz ultravioleta ($\lambda \leq 242$ nm.) y se disocia en átomos de O (muy reactivos, como todo radical libre) que reaccionan posteriormente con otras moléculas de oxígeno, formando ozono:



A su vez, el ozono absorbe la mayor parte de las radiaciones de longitud de onda entre 200 - 300 nm y se disocia:



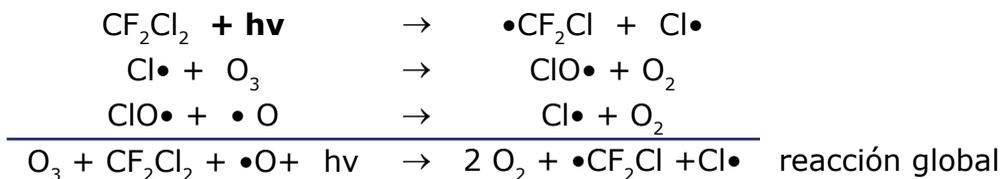
De este modo, y en condiciones sin perturbación, existe un equilibrio dinámico entre O_3 y O_2 , de tal modo que la concentración de ozono se mantiene constante en esa capa de la atmósfera.

Sin embargo, estas reacciones son fácilmente perturbables por distintas sustancias que llegan a la estratósfera, que originan la disminución en la concentración del O_3 estratosférico. Entre dichas sustancias, se encuentran los compuestos fluoroclorocarbonados y óxidos de N.

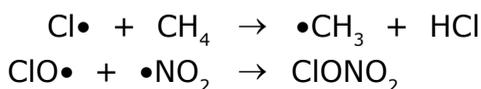
Compuestos fluoroclorocarbonados

Los compuestos fluoroclorocarbonados (CF_2Cl_2 , $CFCl_3$, entre otros) o freones fueron sintetizados a partir de 1932 para ser utilizados en equipos de refrigeración, radiadores o en envases de aerosoles. Los freones son estables e inocuos en la tropósfera (zona baja de la atmósfera). Al ser movilizados por vientos y corrientes de aire, pueden llegar a la

estratósfera donde, por acción de la radiación solar, se descomponen y liberan átomos de cloro (Cl):



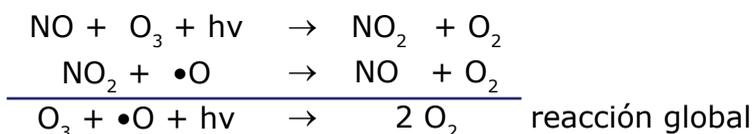
Este ciclo no continúa hasta eliminar totalmente el O_3 . Eventualmente, un radical cloro ($\text{Cl}\bullet$) reacciona con una molécula de metano (CH_4) presente en la estratósfera para formar ácido clorhídrico. En forma similar, un radical monóxido de cloro ($\text{ClO}\bullet$) puede reaccionar con un radical de dióxido de nitrógeno ($\bullet\text{NO}_2$). De este modo, la disminución de radicales cloro y monóxido de cloro disminuyen el ciclo catalítico de destrucción de ozono.



Óxidos de N.

La presencia de óxidos de nitrógeno (NO_x) en la estratósfera son también responsables de la disminución de la concentración de O_3 .

El NO y el NO_2 tienen un origen principalmente antropogénico, como reacciones de combustión a temperatura elevada. El N_2O procede fundamentalmente de fuentes naturales y, en muy baja proporción, por actividades agrícolas (procesos de desnitrificación).



Cabe destacar que el O_3 actúa como un potente filtro solar, evitando el paso de una parte dañina de la radiación ultravioleta que proviene del sol (UV-B radiación entre 320 y 280 nm), brindando a la vida terrestre una protección natural. A modo de ejemplo, la radiación UV con longitud de onda inferior a 290 nm posee energía a suficiente para romper los enlaces carbono-carbono (C-C) y carbono-nitrógeno (C-N) de proteínas, ácidos nucleicos y otras macromoléculas presentes en los organismos. Esta radiación es absorbida por la capa de ozono. Por otro lado, dicha capa permite el ingreso de la radiación ultravioleta requerida para el proceso de fotosíntesis, sin la cual no sería posible la vida en nuestro planeta.

El deterioro de la capa de ozono podría acarrear consecuencias negativas para el planeta, como incrementar el riesgo de salud de los seres vivos, con enfermedades como el cáncer de piel o la reducción de la efectividad del sistema inmunológico; incrementar el cambio climático, entre otros.

El Protocolo de Montreal (que entró mundialmente en vigencia en 1989) fue diseñado para proteger la capa de ozono, reduciendo la producción y el consumo de numerosas sustancias responsables de su agotamiento. Debido a su alto grado de aceptación e implementación, es considerado un ejemplo excepcional de cooperación internacional.

2. Smog fotoquímico

El término *smog* (neblumo) se originó en Inglaterra, por la combinación de las palabras *smoke* (humo) y *fog* (niebla). Existen dos tipos de *smog*: el *smog* industrial y el *smog* fotoquímico.

El *smog* fotoquímico

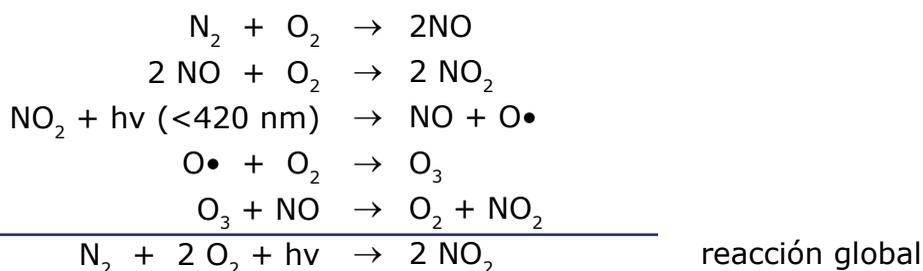
se origina como consecuencia de la formación de una mezcla de contaminantes secundarios en la tropósfera generados por reacciones fotoquímicas. Entre los contaminantes secundarios se encuentran el ozono (O_3), el dióxido de nitrógeno (NO_2) y compuestos nitrogenados como el nitrato de peroxiacetilo, conocidos genéricamente como sustancias PAN (nitratos de peroxiacilo).

El fenómeno del *smog* se describió por primera vez en 1940, y suele manifestarse en ciudades con tránsito vehicular elevado o con intensa actividad industrial, acompañado por clima cálido, soleado y con poco movimiento de masas de aire. En las localidades rodeadas por un cordón montañoso, la formación de *smog* se intensifica.

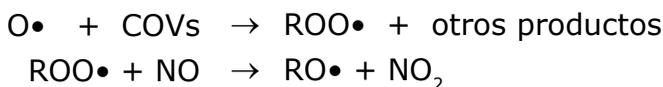
Los principales contaminantes primarios que originan el *smog* fotoquímico son los óxidos de nitrógeno, particularmente el monóxido de nitrógeno (NO) emitido por los vehículos, y los compuestos orgánicos volátiles (COVs). Entre los COVs de origen antrópico se encuentran los hidrocarburos no quemados emitidos por los vehículos y los combustibles volátiles. Una menor proporción proviene de zonas arbóreas, al emitirse naturalmente hidrocarburos, principalmente isopreno, pineno y limoneno.

El monóxido de nitrógeno (u óxido nítrico, NO) se forma cuando el oxígeno y el nitrógeno atmosféricos reaccionan a alta temperatura, como en los motores de combustión de los automóviles. Sin embargo, el óxido nítrico es una molécula altamente inestable, que en presencia de oxígeno se oxida rápidamente, convirtiéndose en dióxido de nitrógeno. Este compuesto absorbe radiación de la zona uv-visible y se disocia en monóxido de nitrógeno y radical oxígeno. Los radicales oxígeno son muy reactivos y se combinan con el oxígeno molecular de la tropósfera,

generando ozono. En ausencia de COVs, el ozono oxida al monóxido de nitrógeno generado en una etapa anterior, regenerando NO₂:



Cuando la concentración de COVs es elevada (por ejemplo en atmósferas contaminadas), los radicales oxígeno pueden reaccionar con los COVs generando radicales peroxi orgánicos (ROO•), que a su vez oxidan al NO:



De esta forma, el NO ya no está disponible para reaccionar con el O₃ y éste se acumula en la tropósfera.

A su vez, los radicales ROO• pueden reaccionar con O₂ y NO₂ dando lugar a un grupo de sustancias denominadas genéricamente sustancias PAN (nitratos de peroxiacilo, cuya fórmula general es C_xH_yO₃NO₂) que, junto con los óxidos de nitrógeno y el ozono forman una nube rojiza fuertemente oxidante.



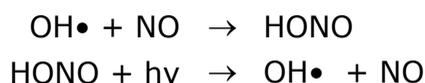
Por ejemplo, en la fórmula RCOONO₂, cuando R es un metilo, la sustancia se denomina nitrato de peroxiacetilo: CH₃COONO₂.

Esta es una de las reacciones más comunes para la formación de las sustancias PAN. Estas sustancias lentamente se descomponen por acción de la luz (fotólisis), siendo ésta su principal vía de eliminación de la atmósfera.

Otro radical que contribuye a la formación del *smog* fotoquímico es el radical hidroxilo (HO•) que puede formarse, por ejemplo, por reacción entre radicales •O y moléculas de agua



Los radicales HO• pueden reaccionar con el NO dando ácido nitroso, que se disocia en presencia de luz, pero es estable durante la noche.



El *smog* fotoquímico provoca severa irritación de los ojos y vías respiratorias, disminuye la visibilidad atmosférica, es tóxico para las plantas, y daña diversos materiales de construcción.

En la Tabla 1 se presentan los principales componentes del *smog* fotoquímico

Tabla1. principales componentes del *smog* fotoquímico

Compuesto	Fórmula	Concentración promedio (ppm)
ozono	O ₃	0,1
PAN	C _x H _y O ₃ NO ₂	0,004
Peróxido de hidrógeno	H ₂ O ₂	(0,18)
formaldehído	CH ₂ O	0,04
Aldehídos	RCHO	0,04
acroleína	CH ₂ CHCHO	0,007
Acido fórmico	HCOOH	0,05

3. Reacciones fotosensibilizadas: Fotosíntesis

En algunos procesos fotoquímicos la sustancia reaccionante no puede, por si misma, absorber directamente la radiación, sino que otra molécula que se conoce como fotosensible, absorbe la radiación y la transfiere a la molécula reaccionante. Los procesos de este tipo se conocen como reacciones fotosensibilizadas.

Un ejemplo de reacción fotosensibilizada es la fotosíntesis, que se produce en las plantas superiores, algas y cianobacterias bajo la influencia de la luz visible, entre λ : 400 - 700 nm. En esta reacción se produce la fotorreducción de dióxido de carbono en presencia de agua, con formación de hidratos de carbono y oxígeno, a través de una reacción que puede representarse como



En la fotosíntesis, la molécula sensibilizadora es la clorofila (clorofilas a y b). Cabe destacar que ni el dióxido de carbono ni el agua absorben radiación en la parte visible del espectro.

La intensidad de absorción de la clorofila en las distintas longitudes de onda del espectro visible no es constante. En la *Figura 8* se puede observar que la clorofila absorbe en las longitudes de onda correspondientes

al azul y rojo pero no en el verde, el cual es reflejado, razón por la cual las hojas son de color verde.

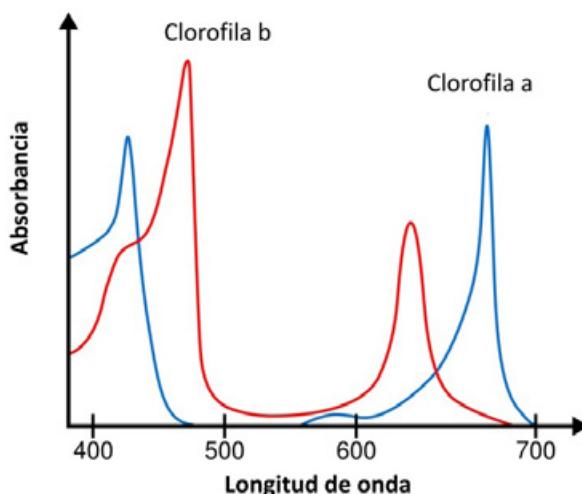


Figura 8: Espectro de absorción de la clorofila a y b

Es importante destacar que el color de un cuerpo depende de las radiaciones que emite, es decir, de las que no absorbe. Por ejemplo, un cuerpo de color rojo absorbe todas las radiaciones que recibe, menos las de color rojo, que son las que emite y llegan al ojo del observador. Un cuerpo blanco emite todas las radiaciones luminosas que recibe y no absorbe ninguna. En cambio, un cuerpo negro absorbe todos los colores y no emite ninguno. Cada elemento de la superficie terrestre ofrece una forma particular de reflejar o emitir la radiación electromagnética, siendo éste el fundamento físico de la teledetección, que utiliza las imágenes satelitales como fuente de información.

Además de la clorofila, existen otros pigmentos (como carotenos y xantofilas) diferentes a la clorofila que complementan la absorción de luz entre λ 450 - 650 nm, intervalo en que la clorofila es deficiente. Las cantidades y proporciones de pigmentos varían entre especies vegetales, otorgando el color característico a las hojas.

Si bien todos estos pigmentos pueden absorber luz, sólo la molécula de clorofila, combinada con una proteína específica, transforma la energía luminosa en energía química, por lo que recibe el nombre de centro de reacción fotoquímica. Todas las demás moléculas son simplemente colectoras de luz o moléculas antena.

La fotosíntesis es el proceso bioquímico más importante de la biósfera, por la liberación de oxígeno, utilizado en la respiración aerobia en medios acuáticos y terrestres, y por la síntesis de materia orgánica (hidratos de carbono) a partir de materia inorgánica (CO_2), imprescindible

para la constitución de los seres vivos. De hecho, los organismos fotosintetizadores terrestres y acuáticos fijan alrededor de 100 000 millones de toneladas de carbono por año (Field et al, 1998).

A modo de cierre, en esta unidad se estudiaron reacciones químicas en las que la activación de los reactivos se produce como consecuencia de la absorción de radiación electromagnética. A diferencia de las reacciones químicas ordinarias, en las que la elevación de la temperatura aumenta la energía de todas las moléculas presentes en el medio de reacción, la activación fotoquímica es más selectiva, ya que cada molécula absorbe radiación a determinadas longitud de onda. Por otro lado, la energía que interviene en la activación de las moléculas por vía fotoquímica (UV-visible) es muy superior a la involucrada en las reacciones térmicas. Mientras que estas últimas incrementan su energía cinética, de rotación o vibración como consecuencia de la absorción de energía en forma de calor, en los procesos fotoquímicos las moléculas absorben energía de la radiación electromagnética (luz) en la región UV-visible, alcanzando suficiente energía como para que sus electrones de valencia pasen a estados electrónicos excitados, llegando incluso a la ionización o ruptura de enlaces.

BIBLIOGRAFÍA DE CONSULTA

- Baird C (2014). *Química Ambiental* (2ª ed.) Buenos Aires: Reverte
- Chang, R. (2010). *Química*. (10ª ed) México: Mc. Graw-Hill
- Field CB, Behrenfeld MJ, Randerson JT, Falkowski P. (1998). Primary production of the biosphere: integrating terrestrial and oceanic components, *Science* (281) 237 - 240.
- Figueruelo, J E., Marino Dávila, M. (2004). *Química Física del Ambiente y de los Procesos Medioambientales*, Buenos Aires: Reverte
- Glasstone, S. y Lewis, D. (1961). *Elementos de Química-Física*. Buenos Aires: Médico Quirúrgica.
- Gray, H. y Haight, G. (1969). *Principios Básicos de Química*. Buenos Aires: Reverté.
- Hawkin S. (2001). *The Universe in a Nutshell*, Bantam Press
- Johnson R C. (1970). *Introducción a la Química Descriptiva*, Buenos Aires: Reverte
- Manahan S E., (2014). *Introducción a la Química Ambiental*, Buenos Aires: Reverte
- Masterton, W. y Slowinski, E. (1989). *Química General Superior*. México: Interamericana.