

# **Estudio de procesos físico-químicos en los que intervienen partículas de nube y precipitación**

por María Lila Asar

Presentado ante la Facultad de Matemática, Astronomía y Física como  
parte de los requerimientos para la obtención del grado de Doctora en  
Física de la  
**UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA**

Marzo de 2013

© FaMAF – UNC 2013

Director: Eldo Edgardo Avila

## Clasificación

- 92.60.hf Tropospheric composition and chemistry, constituent transport and chemistry
- 62.60.Nv Cloud physics and chemistry
- 92.60.Sz Air quality and air pollution
- 82.20.Wt Computational modeling; simulation

## Palabras clave:

Nubes – ácido acético – razón de captura – coeficiente de retención – acreción – Dinámica Molecular – acetona

## Resumen

Los procesos de captura y liberación de gases por parte de gotas de nube juegan un papel importante en la composición química de la atmósfera porque redistribuyen verticalmente los compuestos traza que son emitidos desde la superficie de la Tierra. En la presente tesis se estudiaron estos dos procesos para el ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) y gotas de tamaño micrométrico mediante experimentos de laboratorio y simulaciones con Dinámica Molecular.

Se desarrolló una cámara de nube dentro de la cual se realizó la mezcla de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  con gotas de agua. Midiendo la concentración de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  en las gotas de nube y en el aire de la cámara mediante cromatografía gaseosa, se determinó la razón de captura. Los experimentos fueron llevados a cabo en condiciones de nube cálida y se encontró una dependencia lineal de la razón de captura con la temperatura entre 278 y 285 K. Los valores de la razón de captura obtenidos en este trabajo van de 620 a  $2140 \text{ m}^3 \text{ L}^{-1}$ . Los resultados experimentales se comparan con mediciones de campo porque, hasta el momento, no hay otras mediciones de laboratorio de este parámetro reportadas en la literatura. Se discuten estos resultados utilizando las predicciones teóricas según la ley de Henry.

La acreción de gotas de  $\text{H}_2\text{O}$  sobreenfriadas sobre una partícula de hielo es un proceso que también puede afectar a la composición química de la atmósfera. De un gas traza soluble presente en la gota líquida, sólo una fracción permanece cuando la gota es congelada, mientras que el resto es devuelto a la fase gaseosa. Para estudiar este proceso, se introdujeron gotas de solución de concentración conocida de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  dentro de la cámara de nube, mantenida a temperaturas por debajo de  $0^\circ\text{C}$ . En un túnel de viento, se produjo la acreción por impacto de las gotas sobre un blanco. Se determinó el coeficiente de retención (**R**) midiendo las concentraciones de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  en la acreción y en las gotas líquidas. Los experimentos se realizaron para temperaturas entre 263 y 272 K, contenidos de agua líquida entre  $0,1$  y  $1,2 \text{ g m}^{-3}$ , y dos velocidades:  $2,3$  y  $3,7 \text{ m s}^{-1}$ . Los valores de **R** que se obtuvieron están en un rango entre  $0,021$  y  $0,381$ . No se encontró evidencia de que **R** depende de los parámetros variados en este estudio. Se comparan los resultados con los reportados por otros autores.

Se llevaron a cabo simulaciones para hielo y agua TIP5PE con  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (CHARMM27). Se estudió la fuerza de atracción de una molécula de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  a superficies tanto de hielo como de agua, encontrándose una marcada preferencia del ácido acético por las interfases. Se analizó el comportamiento del  $\text{CH}_3\text{COOH}$  dentro de un volumen de agua, permitiéndole moverse con libertad, encontrando una clara predilección por la superficie. Posteriormente se permitió la congelación de una mezcla de agua-ácido acético-hielo, hallándose una tendencia a incorporar el contaminante a la red cristalina. Se discuten estos resultados con los obtenidos en los experimentos de laboratorio.

## Abstract

The capture and release process of gases by cloud droplets plays an important role in the chemical composition of the atmosphere because vertically redistribute trace compounds that are emitted at the surface of Earth. In this thesis we studied these two processes for acetic acid ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) and micrometer-sized droplets through laboratory experiments and Molecular Dynamics simulations.

We developed a cloud chamber into which the mixture of  $\text{CH}_3\text{COOH}$  with water droplets is performed. Measuring the concentration of  $\text{CH}_3\text{COOH}$  in the cloud droplets and in the chamber air by gas chromatography, the scavenging ratio it was determined. The experiments were carried out in warm cloud conditions and found a linear dependence of the scavenging ratio with temperature between 278 and 285 K. The scavenging ratio values obtained range from 620 to 2140  $\text{m}^3 \text{L}^{-1}$ . The experimental results are compared with field measurements because, so far, no other laboratory measurements of this parameter are reported in the literature. These results are discussed using theoretical predictions of Henry's law.

The accretion of supercooled water droplets on an ice particle is a process that can also affect the chemical composition of the atmosphere. If there is a soluble trace gas present in the liquid droplet, only a fraction remains when the drop is frozen, while the remainder is returned to the gaseous phase. To study this process, we introduced drops of solution of known concentration of  $\text{CH}_3\text{COOH}$  within the cloud chamber, kept at temperatures below 0 °C. In a wind tunnel, accretion occurred by impact of drops on a cylinder. We determined the retention coefficient (R) by measuring concentrations of  $\text{CH}_3\text{COOH}$  in the accretion and liquid droplets. Experiments were performed at temperatures between 263 and 272 K, liquid water content between 0.1 and 1.2  $\text{g m}^{-3}$ , and two speeds: 2.3 and 3.7  $\text{m s}^{-1}$ . R values which are obtained within a range between 0.021 and 0.381. No evidence was found that R depends on the parameters varied in this study. We compare the results with those reported by other authors.

Simulations were performed for ice and water TIP5PE with  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (CHARMM27). We studied the attractive force that suffers a molecule of  $\text{CH}_3\text{COOH}$  to both ice and water surfaces, being a marked preference for the interfaces. The behavior of  $\text{CH}_3\text{COOH}$  in a volume of water, allowing it to move freely, shows a clear preference for the surface. Subsequently allowed freezing a mixture of water-acetic acid-ice, being a trend to incorporate the contaminant into the crystal lattice. We discuss these results with those obtained in the laboratory experiments.

*Dedicada a mi esposo Pablo y a mi hijo Fernando*

# ÍNDICE GENERAL

## CAPITULO 1

<b>MARCO TEÓRICO GENERAL</b> .....	<b>8</b>
<b>1.1 Nubes</b> .....	<b>8</b>
<b>1.2 Especies químicas contaminantes</b> .....	<b>9</b>
<b>1.3 Captura de gases por gotas</b> .....	<b>9</b>
1.3.1 El proceso de captura .....	11
1.3.2 Los parámetros de captura .....	12
<b>1.4 Interacción entre hielo y gases</b> .....	<b>13</b>
1.4.1 Adsorción / Absorción .....	15
1.4.2 Acreción.....	16
<b>OBJETIVOS Y ESTRUCTURA DE LA TESIS</b> .....	<b>19</b>

## CAPITULO 2

<b>CAPTURA DE CONTAMINANTES POR GOTAS DE NUBE. ESTUDIOS DE LABORATORIO</b> .....	<b>21</b>
<b>2.1 Antecedentes</b> .....	<b>21</b>
<b>2.2 Objetivos particulares</b> .....	<b>24</b>
<b>2.3 Descripción del equipamiento</b> .....	<b>24</b>
2.3.1 Cámara de nube.....	25
2.3.2 Trampa para gotas .....	26
2.3.3 Caracterización de la nube.....	27
2.3.4 Análisis de muestra líquida .....	29
2.3.5 Trampa criogénica para gases.....	30
2.3.6 Obtención de la muestra .....	31
<b>2.4 Resultados</b> .....	<b>32</b>
<b>2.5 Discusión y conclusiones</b> .....	<b>35</b>

## CAPITULO 3

<b>LIBERACIÓN DE CONTAMINANTES POR CONGELAMIENTO DE GOTAS DE NUBE. ESTUDIOS DE LABORATORIO.</b> .....	<b>38</b>
---	-----------

<b>3.2 Antecedentes</b> .....	<b>38</b>
<b>3.2 Objetivos particulares</b> .....	<b>41</b>
<b>3.3 Desarrollo del equipamiento</b> .....	<b>42</b>
3.3.1 Cámara de nube.....	42
3.3.2 Túnel para acreción.....	43
3.3.3 Método de acreción.....	43
3.3.4 Contenido efectivo de agua líquida.....	44
3.3.5 Análisis de muestras.....	44
<b>3.4 Resultados</b> .....	<b>44</b>
<b>3.5 Discusión y conclusiones</b> .....	<b>48</b>
 <b>CAPITULO 4</b>	
<b>SIMULACIONES CON DINÁMICA MOLECULAR</b> .....	<b>50</b>
<b>4.1 Antecedentes</b> .....	<b>50</b>
<b>4.2 Objetivos particulares</b> .....	<b>51</b>
<b>4.3 Modelo de agua: TIP5PE</b> .....	<b>51</b>
<b>4.4 Estudio de la mezcla de agua con acetona</b> .....	<b>52</b>
4.4.1 Modelos de acetona.....	53
4.4.2 Resultados.....	54
4.4.3 Conclusiones.....	59
<b>4.5 Estudio del comportamiento del ácido acético frente a hidrometeoros</b> .....	<b>60</b>
4.5.1 Modelos de ácido acético.....	60
4.5.2 Simulaciones con agua líquida.....	61
4.5.3 Simulaciones con hielo.....	67
<b>4.6 Conclusiones</b> .....	<b>73</b>
 <b>CAPITULO 5</b>	
<b>CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS</b> .....	<b>74</b>
<b>BIBLIOGRAFIA</b> .....	<b>76</b>
<b>AGRADECIMIENTOS</b> .....	<b>88</b>

# CAPITULO 1

## Marco teórico general

*En el presente capítulo se definen los aspectos teóricos involucrados en el estudio de la captura de contaminantes por partículas de nube. En una primera sección se describen brevemente las nubes y la composición gaseosa de la atmósfera. A continuación se explican los procesos de captura por gotas líquidas y por hielo.*

### 1.1 Nubes

Las nubes son una parte importante de la atmósfera de la Tierra. Estas se presentan tanto en la superficie, por ejemplo en forma de niebla, como en la mesosfera, donde se observan las nubes noctilucentes. Las nubes se forman cuando el aire se ha enfriado lo suficiente como para que su humedad relativa exceda el 100%. Este enfriamiento ocurre, por ejemplo, cuando una masa de aire asciende en la atmósfera.

La formación de las nubes se produce en el llamado **nivel de condensación**. Si todas las porciones de la nube tienen temperaturas mayores a 0 °C, se puede hablar de una nube cálida o de fase líquida. En nubes que se extienden a alturas mayores, donde la temperatura del aire está por debajo de 0 °C, se pueden distinguir las nubes con fases mezcladas, que contienen cristales de hielo y gotas líquidas sobreenfriadas, y las nubes de hielo, compuestas por cristales de hielo.

Sin embargo, se ha encontrado que no es suficiente enfriar una masa de aire húmedo para que inicie la formación de gotas a partir de la fase vapor. En condiciones reales, se produce condensación del vapor de agua sobre una superficie no-gaseosa tan pronto como se inicia la sobresaturación. Las partículas sobre las cuales se produce la condensación se denominan núcleos de condensación de nube (CCN, por las siglas de *Cloud Condensation Nuclei*). Las mismas se presentan en una proporción muy pequeña en relación al número de aerosoles totales en la atmósfera, pero la cantidad de partículas que pueden actuar como CCN se incrementa a medida que aumenta la sobresaturación.

Del mismo modo que ocurre con los CCN, cierto tipo de partículas insolubles facilitan el inicio de la nucleación de la fase hielo. Se denominan núcleos de hielo (IN, por las siglas de *Ice Nuclei*). El número de núcleos activos se incrementa a medida que la temperatura disminuye. La razón por la cual ciertas partículas son más eficientes para la formación de hielo radica en que sus



superficies presentan un patrón en el que las moléculas de agua pueden organizarse fácilmente de acuerdo a la estructura cristalina del hielo.

El proceso de remoción de CCN e IN se denomina **captura por nucleación**. Por otra parte, una vez que se ha formado, el hidrometeoro puede producir colisión con partículas presentes en el aire dentro de la nube o durante su caída hacia la superficie. A este mecanismo se lo llama **captura por impacto**. Finalmente, se tiene la **captura de gases**, cuando los hidrometeoros capturan por absorción o adsorción a los gases presentes en la atmósfera.

## 1.2 Especies químicas contaminantes

Dada la variedad y el gran número de sustancias químicas vertidas a la atmósfera se hace imprescindible una clasificación de las mismas para facilitar su estudio. Se puede distinguir entre contaminantes primarios y secundarios. Los contaminantes primarios son las sustancias emitidas desde sus fuentes directamente a la atmósfera, mientras que los secundarios se forman en ésta a través de diversos procesos. Resulta importante esta diferenciación ya que sólo seis de los contaminantes primarios causan más del 90% de la contaminación atmosférica [Figueruelo y Dávila, 2004]. Ellos son: el dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>), el monóxido de carbono (CO), los óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), el amoníaco (NH<sub>3</sub>), los Compuestos Orgánicos Volátiles excepto metano (COVEM), y el particulado atmosférico (aerosoles). Los componentes que están presentes con abundancias menores al 0.0001%, reciben el nombre de *componentes traza*.

Entre los COVEM más abundantes y ubicuos en la atmósfera se pueden destacar los ácidos acético (CH<sub>3</sub>COOH) y fórmico (HCOOH). Estos ácidos han sido medidos en altas concentraciones en nieblas, nubes y precipitación [Keene y Galloway, 1986; Andreae y col., 1988; Helas y col., 1992; Sanhueza y col., 1992; Winiwarter y col., 1988; Collett y col., 1999; Hegg y col., 2002; Löflund y col., 2002; Kumar y col., 1993, 1996a; Khare y col., 1997]. Han sido detectados en zonas rurales, urbanas, marinas y polares, tanto en fase gaseosa como en nubes y en aerosoles [Khare y col., 1999]. Su origen puede ser tanto antropogénico como natural. Entre las fuentes de estos ácidos se incluyen emisiones directas de la combustión de biomasa, biocombustibles, combustibles fósiles, suelo, vegetación, así como producción secundaria a partir de la fase gaseosa y la fotoquímica acuosa [Khare y col., 1999]. Las fuentes biogénicas liberan anualmente una cantidad que puede llegar a quintuplicar a las de origen antropogénico [Figueruelo y Dávila, 2004]. Estos gases son capturados por gotas de nube, lluvia y también por cristales de hielo que los adsorben en su superficie.

## 1.3 Captura de gases por gotas

La mayoría de los vapores y gases presentes en la atmósfera exhiben una solubilidad finita en agua, desde la muy baja solubilidad del monóxido de carbono (CO) hasta la muy alta del cloruro de hidrógeno (HCl). La concentración de los

diferentes gases en las gotas depende de su concentración en el aire y de la eficiencia con la cual son capturados.

El coeficiente de captura total ( $W_T$ ) de gases y partículas por gotas es [Van Ry y col., 2002]:

$$W_T = W_G(1 - \varphi) + W_P\varphi \quad (1.1)$$

donde  $W_G$  y  $W_P$  son los *coeficientes de captura* de fase gaseosa y de partículas respectivamente, y  $\varphi$  es la fracción de contaminante presente como partículas atmosféricas.  $W_G$  es la inversa de la constante adimensional de la ley de Henry correspondiente al compuesto.

El equilibrio entre un gas en fase gaseosa y el gas disuelto en agua es descrito por la ley de Henry. Para explicarla brevemente, se considera un sistema cerrado, donde hay una especie gaseosa en solución en agua, en equilibrio con su fase de vapor, a una temperatura dada. La ley de Henry expresa la observación experimental de que la concentración del gas disuelto en el volumen del agua es proporcional a la presión parcial de este gas en fase gaseosa. Usualmente, este equilibrio es expresado por el llamado coeficiente de la ley de Henry,  $H$ , de modo que se obtiene la siguiente expresión:

$$C_S = Hp \quad (1.2)$$

donde  $p$  es la presión parcial de vapor del gas en fase gaseosa, en unidades de *atm*, y  $C_S$  es la concentración del gas disuelto en  $M$  ( $\text{mol L}^{-1}$ ) en equilibrio con  $p$ . Las unidades de  $H$  son  $M \text{ atm}^{-1}$ . Con esta definición, los gases solubles tienen coeficientes de la ley de Henry grandes, del orden de  $10^3 M \text{ atm}^{-1}$ .

Se debe notar que la ecuación (1.2) es aplicable solo a gases que no se disocian en iones en el agua. Para aquellos gases que sí se disocian, se utiliza un coeficiente de la ley de Henry modificado, dado por:

$$C_S = H^* p \quad (1.3)$$

donde el símbolo  $H^*$ , pseudo-constante de la ley de Henry, involucra a la constante de disociación,  $K$ , y el pH de la solución:

$$H^* = H \left( 1 + \frac{K}{[H^+]} \right) \quad (1.4)$$

Las ecuaciones aquí detalladas sólo se aplican si la captura del gas lleva a concentraciones bajas del gas en el agua. Para casos concentrados, se debe trabajar con un parámetro diferente: la actividad del gas en el agua [ver, por ejemplo, *Atkins y de Paula, 2006*].

### 1.3.1 El proceso de captura

La captura de un gas por una gota involucra varios procesos tanto físicos como químicos, ilustrados en la Figura 1.1. Éstos se pueden resumir de la siguiente forma [Finlayson-Pitts y Pitts, 2000]:

1. El transporte de las moléculas de gas hacia la interfase está determinado por el coeficiente de difusión de fase gaseosa ( $D_G$ ). En la interfase, la molécula puede rebotar y alejarse, o bien ser capturada.

2a. Si la molécula rebota y se aleja, la frecuencia de estas colisiones puede calcularse mediante la teoría cinética de los gases.

2b. Si la molécula es capturada en la interfase, puede quedar allí o ingresar al volumen. Para describir la eficiencia de esta captura se usa el “coeficiente de acomodación de masa” (*mass accommodation coefficient*),  $\alpha$ , que se define como la fracción de las colisiones en la interfase que resultan en captura del gas por la fase condensada. Es la probabilidad de que una molécula que golpea la superficie cruce la interfase, pero no representa el proceso completo de captura ya que no considera el efecto opuesto de la reevaporación desde la fase condensada a la fase gas.

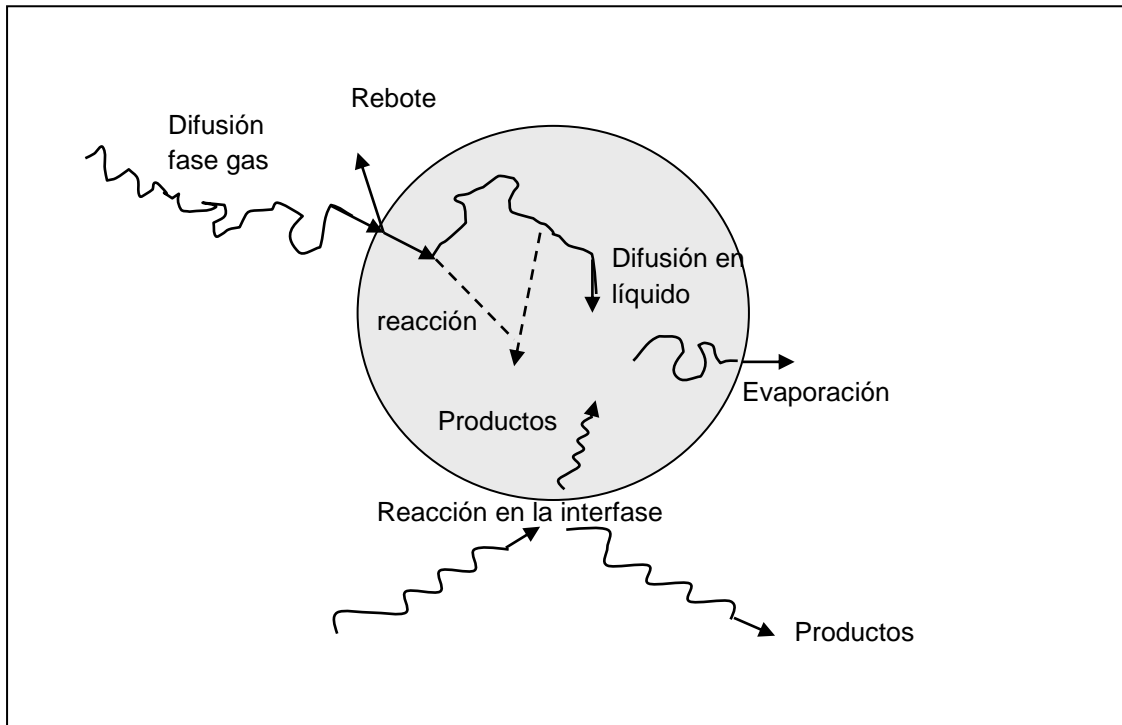
3. La difusión en el volumen es controlada por el coeficiente de difusión en el líquido ( $D_L$ ). Este coeficiente de difusión es mucho menor que en el coeficiente correspondiente a la fase gaseosa.

4. Si no hay reacción química en el volumen de la fase líquida (o si la velocidad de reacción es baja respecto a las tasas de captura y de difusión), el sistema gas-líquido llega al equilibrio, que es descrito por la ley de Henry.

5. Puede haber reacción química en el seno del líquido o en regiones cercanas a la superficie, dependiendo de la magnitud relativa de la tasa de reacción,  $k$ , respecto al coeficiente de difusión.

6. Puede haber reacciones químicas en la interfase, si bien aún no se cuenta con teorías que permitan describir en detalle este proceso, pese a la creciente cantidad de trabajos realizados en este tópico en los últimos años.

**FIGURA 1.1.** Esquema del proceso de captura y las reacciones de gases en líquidos.



### 1.3.2 Los parámetros de captura

Para describir las características de captura de una nube o evento de precipitación particular se usan habitualmente varios parámetros. Entre ellos se pueden destacar:

-El **coeficiente de captura**  $\Lambda_G$ , definido como

$$\Lambda_G = -\frac{1}{c_G} \frac{\partial c_G}{\partial t} \quad (1.5)$$

donde  $c_G$  es la concentración del contaminante en fase gaseosa y  $t$  es el tiempo. De este modo,  $\Lambda_G$  se relaciona con el decrecimiento relativo de la concentración del gas durante el evento de nube o precipitación. Sus unidades son  $s^{-1}$ .

-La **razón de captura**  $W$ , algunas veces llamada “**razón de lavado**” [McMahon y Denison, 1979; Pruppacher y Klett, 1997].  $W$  caracteriza la eficiencia con la cual los contaminantes son capturados por las nubes y la precipitación en la atmósfera. Este parámetro se define como el cociente entre la concentración del contaminante en la fase acuosa,  $C_S$ , y la concentración total presente en el aire más las gotas,  $C_T$ :

$$W = \frac{C_S}{C_T} \quad (1.6)$$

con  $C_s$  en  $\text{g L}^{-1}$  y  $C_T$  en  $\text{g m}^{-3}$ , por lo cual las unidades de  $\mathbf{W}$  son  $\text{m}^3 \text{L}^{-1}$ .

Una vez que se ha formado la nube, los gases traza difunden y se disuelven en la fase líquida. Este proceso continúa hasta que se llega al equilibrio entre las fases acuosa y gaseosa según la ley de Henry. Los tiempos típicos para que sea alcanzado el equilibrio de esta partición es menor a unos pocos segundos [Potter y Coleman, 2003]. Por lo tanto, los gases solubles cumplirían con la ley de Henry en las gotas de nube. Sin embargo, en numerosos estudios en los que se reportan las concentraciones tanto de la fase gaseosa como del volumen de la fase acuosa, se han observado desviaciones significativas de la ley de Henry. Glotfelty y colaboradores [1987] midieron pesticidas en nieblas, encontrando que las concentraciones medidas en el agua eran de 2 a 3200 veces mayores a las predichas por la ley de Henry para las temperaturas y presiones de vapor medidas. Pocos años después, Schomburg y colaboradores [1991] también midieron pesticidas en nieblas encontrando que las concentraciones medidas eran de 3 a 50 veces mayores a las esperadas según la ley de Henry. Ese mismo año, Capel y colaboradores [1991] analizaron agua de niebla y de lluvia para algunos compuestos orgánicos hidrofóbicos (n-alcanos, hidrocarburos aromáticos policíclicos, y bifenilos policlorados). En todos los casos vieron apartamientos de la ley de Henry de 2 a 8 órdenes de magnitud. En un resumen de trabajos sobre ácidos orgánicos en la atmósfera, Khare y colaboradores [1999] dieron cuenta de varios estudios en los que se midieron concentraciones en fase gaseosa y acuosa de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  y  $\text{HCOOH}$ , en los cuales se encontraron discrepancias de hasta dos órdenes de magnitud entre la partición medida y la esperada según la ley de Henry.

Se han propuesto diferentes causas para estas discrepancias. Una hipótesis es la presencia de materia orgánica coloidal en el agua, que incrementa la solubilidad de los compuestos hidrofóbicos, permitiendo una mayor captura de éstos por parte de las gotas [Glotfelty y col., 1987; Capel y col., 1991; Schomburg y col., 1991]. Pandis y Seinfeld [1991] propusieron que la mezcla de gotas que individualmente están en equilibrio con el ambiente según la ley de Henry siempre resulta en una mezcla que está sobresaturada con respecto a la atmósfera original, para ácidos débiles como el  $\text{HCOOH}$  y bases como  $\text{NH}_3$ . Otra hipótesis ha sugerido que la gran cantidad de área disponible en las gotas facilita la acumulación de compuestos orgánicos hidrofóbicos en la interfase mediante la adsorción [Valsaraj y col., 1993].

## 1.4 Interacción entre hielo y gases

Uno de los ejemplos más notables de la interacción entre hielo y gases puede verse en uno de los mecanismos propuestos para explicar la formación del "agujero de ozono". Este mecanismo propone que el agujero de ozono se forma como consecuencia de las altas concentraciones de ozono y las condiciones climáticas invernales que convierten todo el cloro inactivo que está en forma de  $\text{HCl}$  y  $\text{ClONO}_2$  en las especies activas  $\text{Cl}$  y  $\text{ClO}$ . Estas altas concentraciones temporales de cloro activo causan la disminución del ozono. La conversión de

cloro inactivo en activo ocurre a través de procesos heterogéneos, donde la presencia de superficies cumple un papel fundamental. Estas superficies son provistas por las Nubes Estratosféricas Polares (NEP). Estas nubes se forman en el vórtice polar, y están formadas por gotas congeladas, generalmente compuestas de una mezcla de agua y ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), donde se adsorben las moléculas de HCl gaseoso. Al llegar la primavera, se produce la liberación fotolítica del  $\text{HNO}_3$  desde los cristales y se desencadena una reacción que involucra al cloro y produce la disminución del ozono estratosférico [Figueruelo y Dávila, 2004].

Durante el crecimiento de hielo por deposición de vapor se pueden incluir otros gases además del vapor de agua, tales como ácido nítrico, peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), formaldehído (HCHO) y ácido clorhídrico (HCl), modificando así la composición tanto del hielo como de la fase gaseosa. Las concentraciones se predicen mediante las ecuaciones de la química de la fase gaseosa. Sin embargo, en estudios experimentales de campo se ha encontrado que las partículas de hielo de la precipitación contienen cantidades de materia orgánica mayores a las esperadas, como puede verse en la Tabla 1.1, adaptada de Domine y Shepson [2002].

**Tabla 1.1.** Valores medidos y predichos para las concentraciones de las especies gaseosas en nieve natural.

Gas componente	Valor medido en la nieve	Valor predicho por la química de fase gaseosa
Formaldehído, HCHO	200 pptv	70 pptv
Acetaldehído, $\text{CH}_3\text{CHO}$	80 pptv	40 pptv
Óxidos de nitrógeno, $\text{NO}_x$	25 pptv	1 pptv
Ácido nitroso, HONO	20 pptv	1 pptv
Hidroxilo, OH	0,03 pptv	0,003 pptv
Hidroxiperóxido, $\text{HO}_2$	3,7 ppt	0,9 ppt

La acreción se produce cuando gotas líquidas sobreenfriadas impactan sobre un cristal de hielo y congelan [Pruppacher y Klett, 1997]. Si hay impurezas presentes en el hielo acrecido, éstas se pueden encontrar dentro de la fase sólida o en las secciones líquidas del hielo, tales como bordes de grano o la capa cuasi líquida (QLL, por sus siglas en inglés) [Eicken, 1992]. Esta capa superficial posee desorden estructural y propiedades intermedias entre las del agua y las del hielo. Se ha encontrado que la concentración de impurezas en la nieve está relacionada con el grado de acreción [Mitchell y Lamb, 1989; Collett y col., 1991; Poulida y col., 1998], puesto que las gotas de nube capturan impurezas antes de ser incorporadas a la partícula de hielo.

A partir de los estudios de campo reportados se ha sugerido que el intercambio entre hielo-fase gaseosa es un proceso importante que afecta a la composición atmosférica, pese a que los mecanismos aún no están del todo

claros. [Lu y col., 2001; Guimbaud y col., 2002; Dibb y Arsenault, 2002; Ebinghaus y col., 2002]. El entendimiento de estos procesos es necesario para crear modelos para la química atmosférica y para el análisis de las muestras de hielo.

Se han desarrollado numerosos trabajos tanto experimentales como teóricos para estudiar la adsorción de especies halogenadas y con nitratos en el hielo. Estas moléculas interactúan fuertemente con la superficie del hielo y su adsorción conduce a una química heterogénea específica de las NEP, directamente conectada con la destrucción estacional del ozono estratosférico [Crutzen y Arnold, 1986]. Por otro lado, mucha menor atención se ha puesto en la interacción entre los compuestos orgánicos volátiles (COV) y el hielo, pese a que ellos puedan tener un papel fundamental en la química de la tropósfera superior donde abundan las nubes cirrus. De hecho, moléculas orgánicas pequeñas como el metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), la acetona ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ), el formaldehído ( $\text{HCHO}$ ) o el ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) son fuentes potenciales de los radicales HOx, quienes conducen los ciclos fotoquímicos que involucran la producción y la pérdida de ozono en la atmósfera [Picaud y col., 2005]. Debido a que la fotooxidación de estos COV en radicales HOx puede ser diferente en la fase gaseosa respecto de la fase adsorbida, es de gran importancia poder asegurar cuánto de esos COV es efectivamente capturado por las partículas de hielo presentes en la alta tropósfera.

La captura de un gas por la fase hielo se puede producir de manera directa, cuando el gas es adsorbido en la superficie, o bien de manera indirecta, cuando el cristal captura gotas sobreenfriadas que ya contienen gas disuelto en ellas.

Si la captura es directa, queda aún por dilucidar si es por adsorción o interviene la QLL. Esto ha motivado trabajos tanto numéricos como experimentales.

#### **1.4.1 Adsorción / Absorción**

Roth y colaboradores resumen los procesos propuestos para la interacción entre compuestos orgánicos y hielo o nieve [Roth y col., 2004]. Estos son: incorporación en el volumen del cristal de hielo, disolución en la QLL, y adsorción en la interfase aire-“líquido”. Adsorción es la interacción entre la molécula y la superficie, mientras que se habla de absorción cuando se trata del volumen.

Hoff y colaboradores estudiaron la absorción y la adsorción de vapores orgánicos en hielo y nieve. Concluyeron que, en el rango de temperaturas de 0 °C a -10 °C, la adsorción de vapores orgánicos no polares en la superficie del hielo es similar en magnitud a la que se esperaría para una superficie de agua [Hoff y col., 1995].

La adsorción de metanol y moléculas de acetona en hielo a 0 K fue modelado en Picaud y colaboradores [2000]. En ese estudio se encontró que la adsorción de esas moléculas pequeñas es resultado de una fuerte interacción entre las especies orgánicas y  $\text{H}_2\text{O}$ . En distancias cortas es posible el enlace puente hidrógeno con las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  en hielo hexagonal, y las moléculas

orgánicas adsorbidas fueron capaces de formar una monocapa estable en la superficie del hielo a bajas temperaturas.

Se ha estudiado la adsorción reversible de n-alcoholes, especies con carbonilos, y ácidos carboxílicos en películas de hielo en laboratorio y en muestras naturales de nieve [Sokolov y Abbatt, 2002; Domine y Rey-Hanot, 2002; Winkler y col., 2002]. La eficiencia de la captura determinada fue similar a la del agua líquida.

En estudios de campo, las mediciones de la captura y la liberación de especies tales como formaldehído (HCHO), acetaldehído (CH<sub>3</sub>CHO) y acetona (CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>) sugirieron que el método de captura en nieve natural era mediante la adsorción. Se ha encontrado que este proceso físico tiene una fuerte dependencia con la temperatura. Tanto la adsorción como la desorción de las especies gaseosas en los cristales de hielo durante y después de la precipitación también puede ser determinada por la composición de la atmósfera y de los gradientes de concentración relacionados [Lei y Wania, 2004]. La eficiencia de este proceso es variable y está determinada por la superficie y por la especie orgánica.

Compoint y colaboradores llevaron a cabo simulaciones con Dinámica Molecular para estudiar la adsorción y la incorporación al hielo ácidos carboxílicos [Compoint y col., 2002]. A temperaturas bajas ( $T \leq 235\text{K}$ ), propusieron que la naturaleza ordenada de la capa superficial evita que las especies orgánicas adsorbidas se incorporen a la red cristalina y el proceso de disociación se produciría en la superficie de hielo sólido. A temperaturas altas ( $T \geq 270\text{K}$ ), por otro lado, la incorporación de las moléculas de ácido fórmico al hielo no debería cambiar de modo significativo en comparación a una superficie de agua, puesto que a 250 K, la superficie del hielo ya parece estar desordenada. Esta conclusión es consistente con la observación de que los enlaces puente-H a la superficie del hielo se producen del mismo modo que en el agua líquida pura.

#### **1.4.2 Acreción**

Uno de los procesos principales por los cuales se forma la precipitación en las latitudes medias es vía la fase hielo. Las partículas de hielo pueden crecer por deposición, agregado, o acreción. De particular interés es el proceso de acreción, ya que las gotas sobreenfriadas pueden contener gases disueltos en ellas, pero al congelar por colisión con el cristal, pueden liberar una parte nuevamente a la atmósfera [Santachiara y col., 1998; Snider y Huang, 1998]. Por esto, algunos estudios han indicado que el proceso microfísico de la acreción puede influir de manera significativa en la distribución de especies químicas en las nubes. Yin y colaboradores estudiaron la eficiencia del transporte de gas en nubes convectivas mediante simulaciones [Yin y col., 2002]. Estos autores analizaron los casos de nubes marítimas y nubes continentales, encontrando que la retención cumple un papel de mayor importancia para el transporte de gases en las nubes marítimas que en las continentales. Barth y colaboradores llevaron a cabo simulaciones con un modelo de nube convectiva de tres dimensiones [Barth y col., 2007]. Entre la



simulación de control, donde las especies disueltas son totalmente retenidas por la partícula congelada y la simulación de sensibilidad, donde las especies disueltas son completamente liberadas de las gotas que congelan, los autores encontraron diferencias importantes. De estas diferencias concluyeron que cuando una especie disuelta es liberada a la fase gaseosa, es transportada primeramente a la troposfera superior, generando una nueva distribución de los gases.

La acreción involucra la colisión de gotas líquidas sobreenfriadas en sustratos sólidos, que incluyen cristales de hielo, granizos, etc., debido a las diferencias en velocidad entre las gotas y la partícula. El régimen con el que crece un hidrometeoro es altamente dependiente de condiciones específicas como el tamaño de gota, la velocidad de la partícula, el contenido de agua líquida y las temperaturas del aire, la gota y la partícula. A su vez, la acreción puede ser clasificada en dos categorías más amplias: crecimiento seco o húmedo.

Acreción por crecimiento húmedo resulta en hidrometeoros parcialmente congelados, que pueden contener restos de agua y una temperatura de aproximadamente 0 °C. En estas condiciones, las gotas que colisionan sufren un importante esparcimiento sobre la superficie de la partícula y un posible filtrado hacia el interior, resultando en una estructura densa y transparente. El régimen de crecimiento seco está asociado con condiciones de menores contenidos de agua líquida y temperaturas de superficie por debajo de 0 °C. Por esto, en este régimen las gotas mantienen una forma cuasi semiesférica al congelar sobre la superficie, resultando en una partícula opaca y menos densa. Estos diferentes regímenes de congelamiento pueden afectar la retención de los químicos volátiles en las partículas.

Varios autores [Stuart y Jacobson 2003, 2004, 2006; Snider y Huang, 1998; Iribarne y Pyshnov, 1990; Lamb y Blumenstein, 1987; Iribarne y col., 1983] han llevado a cabo estudios de laboratorio investigando el grado en el que diferentes especies químicas volátiles pueden ser retenidas en la fase hielo durante el proceso de acreción. Éstas están caracterizadas por un **coeficiente de retención**, **R**, definido como

$$R = \frac{C_{hielo}}{C_{gota}} \quad (1.7)$$

con  $C_{hielo}$  = concentración del soluto en el hielo acrecido, y  $C_{gota}$  = concentración del soluto en la gota. Estos investigadores determinaron el coeficiente de retención de gases encontrados habitualmente en nubes, incluyendo  $O_2$ ,  $SO_2$ ,  $H_2O_2$ ,  $HNO_3$ ,  $HCl$ , y  $NH_3$ , y calcularon valores entre 0,01 y 1. Los factores que variaron entre los estudios incluyeron temperatura, tamaño de la gota y de la partícula en crecimiento, concentración del soluto en las gotas, pH y velocidad de impacto, y fueron resumidos por Stuart y Jacobson [2003].

Stuart y Jacobson [2003, 2004, 2006] desarrollaron una teoría de la retención en condiciones que satisfacen la acreción en régimen de crecimiento seco y el crecimiento por deposición. El coeficiente de retención se encontró

altamente dependiente de la constante efectiva de la ley de Henry, la velocidad a la que se produce la colisión y el tamaño de la gota. Compuestos con altas constantes efectivas de la ley de Henry fueron completamente retenidos, mientras que para aquellos con valores muy pequeños de la constante de Henry, se encontró que la retención depende fuertemente de las condiciones de crecimiento. Sin embargo, los procesos microfísicos que determinan el destino de los compuestos volátiles durante la acreción del hielo siguen siendo poco comprendidos.

# Objetivos y Estructura de la Tesis

## Objetivo General

El objetivo general de este trabajo es estudiar la interacción de las partículas de nube con los gases traza presentes en la atmósfera.

Para ello se llevan a cabo experimentos con gotas líquidas, a temperaturas sobre y por debajo de 0 °C, en condiciones controladas en laboratorio que se asemejen a las de las nubes naturales. Se llevan a cabo además estudios numéricos de la absorción del contaminante por gotas de agua y de la retención del contaminante durante la acreción.

## Objetivos Particulares

- Estudiar la captura por gotas de nube de un gas contaminante.
- Estudiar la retención de contaminantes durante el crecimiento de partículas de hielo mediante el proceso de acreción.
- Estudiar los procesos de captura y retención de contaminante por partículas de nube mediante simulaciones con Dinámica Molecular.

## Estructura de la Tesis

En el Capítulo 2 se muestran los resultados del estudio de la captura de un gas contaminante por gotas de nube. En una primera parte se presentan los antecedentes en esta área, luego se detalla el diseño del equipamiento experimental utilizado, posteriormente se presentan los resultados obtenidos para la captura de contaminantes por gotas de agua. Se discuten estos resultados.

En el Capítulo 3 se estudia la retención de un gas contaminante durante el proceso de acreción. Se presentan los antecedentes en este tipo de experimentos, luego el diseño del equipamiento desarrollado, y posteriormente los resultados obtenidos para determinar el coeficiente de retención del ácido acético por hielo acrecido.

En el Capítulo 4 se estudia mediante cálculos computacionales el comportamiento de una molécula de contaminante frente a una superficie de agua y una de hielo. En la primera parte, se presentan resultados de simulaciones hechas para estudiar la mezcla de agua con acetona. Posteriormente, se muestran los resultados obtenidos al analizar la interacción entre una molécula de ácido acético y una superficie de agua, y luego con una superficie de hielo.

Por último, en el Capítulo 5 se detallan las principales conclusiones obtenidas. Asimismo, se muestran las perspectivas en el estudio de la físico-química de nubes y se proponen vías de estudio alternativas a desarrollarse a partir del presente trabajo.

## CAPITULO 2

### **Captura de contaminantes por gotas de nube. Estudios de laboratorio.**

*En el presente capítulo se detallan primeramente los antecedentes en el estudio de la captura de contaminantes por gotas. A continuación, se describe el diseño del equipamiento experimental utilizado y posteriormente se presentan los resultados obtenidos para la captura de contaminantes por gotas de agua de tamaño micrométrico.*

#### **2.1 Antecedentes**

En el estudio experimental de la captura de los contaminantes por gotas líquidas se llevaron a cabo numerosos trabajos, en los que se estudió el problema con diferentes métodos y enfoques, pudiendo dividirse en estudios de laboratorio y estudios de campo.

En los trabajos de laboratorio hechos hasta la fecha, gotas de radio entre 20  $\mu\text{m}$  y 4 mm se mantienen suspendidas dentro de un túnel de viento vertical, permaneciendo fijas en una determinada posición durante largos períodos de tiempo. Los estudios fueron llevados a cabo en condiciones de humedad relativa tales que el tamaño de la gota permanezca casi inalterable. La gota de agua altamente purificada es mantenida durante un tiempo predeterminado en un aire que contiene cantidades controladas del gas traza de interés. Se determinan las concentraciones del gas al ingreso del túnel y después de interactuar con la gota. De estos trabajos se determinan las tasas de captura de gases de interés, su dependencia con el tamaño de las gotas, la concentración de gas traza, el tiempo de exposición de la gota y la presencia de otros gases. Realizando este tipo de experimentos, Waltrop y colaboradores [1991] encontraron que la tasa de captura de  $\text{SO}_2$  disminuye con el aumento del pH, y que la captura es mayor a mayor concentración del gas traza (50 ppbv a 500 ppbv), viéndose también que la captura depende del tamaño de las gotas. Sin embargo, encontraron que la tasa de captura es casi constante a una dada temperatura para gotas de radio menor a 300  $\mu\text{m}$  y pH menor a 4. Estos autores también observaron que la tasa de captura es mayor a mayores tiempos de exposición de la gota a una dada concentración de la fase gaseosa, aunque para gotas de 100  $\mu\text{m}$  de radio esta diferencia es mucho menor a un orden de magnitud. Por otro lado, Mitra y Hannemann [1993] midieron las tasas de absorción y desorción de  $\text{SO}_2$  por parte de una gota de tamaño milimétrico, hallando que son diferentes. Unos años después, Hannemann y colaboradores [1995] encontraron que la presencia de  $\text{CO}_2$  limita la captura de

$\text{NH}_3$  por parte de las gotas de tamaño milimétrico. También encontraron que la captura del gas aumenta cuando aumenta el tiempo de exposición, para gotas de 2,88 mm de radio, a una dada concentración en fase gaseosa. En otro trabajo, Hannemann y colaboradores llevaron a cabo experimentos en los que gotas caen a través de una mezcla de  $\text{SO}_2\text{-NH}_3$ , encontrando que las gotas más pequeñas absorben estos gases más eficientemente que las gotas grandes [Hannemann y col., 1996]. Posteriormente, Diehl y colaboradores [2000] hicieron experimentos en los cuales se disolvía  $\text{H}_2\text{O}_2$  en las gotas y luego se las dejaba suspendidas en aire con  $\text{SO}_2$ , encontrando que la cantidad de sulfato en las gotas aumentaba con el tiempo de exposición, para gotas de radio mayor a 320  $\mu\text{m}$ .

Es importante destacar que los tamaños de las gotas utilizadas en los experimentos descritos anteriormente corresponden principalmente a los de gotas de lluvia, que van de 40  $\mu\text{m}$  a 8 mm de diámetro. Las gotas de niebla están en un rango de 10 a 20  $\mu\text{m}$  de diámetro, mientras que las gotas de nube tienen diámetros menores o iguales a 40  $\mu\text{m}$  [Pruppacher y Klett, 1997]. Hasta la fecha, no hay resultados reportados para gotas de tamaño micrométrico.

En los trabajos de campo, el aire de nube es filtrado de gotas haciéndolo pasar a través de una rejilla donde impactan y coalescen las gotas, luego por un filtro, para separar los aerosoles del aire. Este aire es expuesto a continuación a una fina neblina de agua que absorbe los gases solubles presentes, comúnmente llamada "técnica de cámara de niebla" [Cofer y col., 1985]. Estas muestras son analizadas mediante técnicas cromatográficas. Habitualmente, estos experimentos insumen tiempos largos, de una a varias horas. Estos estudios han proporcionado numerosos datos para conocer la composición de las nieblas y nubes en diferentes partes del mundo. Sin embargo, al ser tan largos los tiempos de muestreo, éstos pueden ser mayores a los tiempos de evolución del sistema.

Para determinar la partición entre gas y líquido de un gas soluble en una nube, se considera un volumen fijo  $V_C$  de aire de nube, conteniendo una cantidad  $n_0$  de la sustancia de interés, de la cual  $n_S$  reside en la solución y  $n_G$  en la fase gaseosa [Warneck, 2000]. Llamando  $V_L$  al volumen de líquido presente, se puede definir la fracción de volumen líquido como  $L = V_L/V_C$ , y se tiene

$$\frac{n_0}{V_C} = \frac{n_S}{V_C} + \frac{n_G}{V_C} \quad (2.1)$$

Considerando que la fase gaseosa se comporta como un gas ideal, se puede escribir

$$\frac{n_G}{V_G} = \frac{p}{RT}$$

donde  $R$  es la constante universal de los gases,  $p$  es la presión parcial del gas traza y  $T$  es la temperatura. Entonces

$$\frac{n_G}{V_C} = \frac{n_G}{V_G} \frac{V_G}{V_C} = \frac{n_G}{V_G} \frac{V_C - V_L}{V_C} = (1-L) \frac{p}{RT}$$

Y según la ley de Henry

$$c_s = Hp$$

donde  $c_s$  es la concentración de la solución en  $\text{mol kg}^{-1}$ , se tiene

$$\frac{n_G}{V_C} = (1-L) \frac{c_s}{HRT}$$

La ecuación 2.1 queda

$$\frac{n_0}{V_C} = \frac{n_S}{V_C} + (1-L) \frac{c_s}{HRT}$$

Puesto que  $n_S = c_s V_L \rho_w$  y que  $\rho_w$  es la densidad del agua en  $\text{kg m}^{-3}$ , se tiene

$$\frac{n_0}{V_C} = \frac{n_S}{V_C} + (1-L) \frac{1}{L\rho_w HRT} \frac{n_S}{V_C}$$

De donde se deduce

$$\frac{n_S}{n_0} = \frac{1}{1 + \frac{1-L}{L\rho_w HRT}} \quad (2.2)$$

Puesto que en las nubes naturales  $L \cong 1 \times 10^{-6}$ , se tiene la forma aproximada

$$\frac{n_S}{n_0} = \frac{1}{1 + \frac{1}{L\rho_w HRT}} = \varepsilon \quad (2.3)$$

Se define el coeficiente  $\varepsilon$  como la *eficiencia de captura*, y es otro de los parámetros usados frecuentemente para caracterizar los procesos de captura de gases por gotas.

Haciendo uso de 2.3 se obtiene

$$c_s = \frac{n_S}{L\rho_w V_C} = \frac{\varepsilon n_0}{L\rho_w V_C}$$

Llamando  $C_T = n_0/V_C$  se puede escribir

$$c_s = \frac{\varepsilon C_T}{L\rho_w}$$

Como  $L\rho_w = \text{LWC}$ , el contenido de agua líquida de la nube en  $\text{g m}^{-3}$ , y haciendo los cambios de unidades necesarios se tiene finalmente:

$$C_S = \frac{\varepsilon C_T 10^6}{LWC}$$

O bien, despejando:

$$W = \frac{C_S}{C_T} = \frac{\varepsilon 10^6}{LWC} \quad (2.4)$$

donde  $C_S$  es la concentración en la fase líquida en mol  $L^{-1}$ (agua), y  $C_T$  es la concentración total del gas traza en el aire de la nube, en mol  $L^{-1}$ (aire). Haciendo los mismos cambios de unidades en 2.3 se tiene

$$\varepsilon = \frac{1}{1 + \frac{10^6}{LWC \cdot HRT}} \quad (2.5)$$

## 2.2 Objetivos particulares

Para cuantificar el mecanismo de captura de contaminantes por gotas de nube, en este trabajo se propusieron los siguientes objetivos particulares:

- Diseñar y construir un equipamiento experimental que permita medir la captura del gas traza bajo condiciones controladas.
- Poner a punto un método para medir las concentraciones de  $CH_3COOH$  en aire y en líquido.
- Estudiar la dependencia de la razón de captura  $W$  con los parámetros  $T$  y  $LWC$ .

## 2.3 Descripción del equipamiento

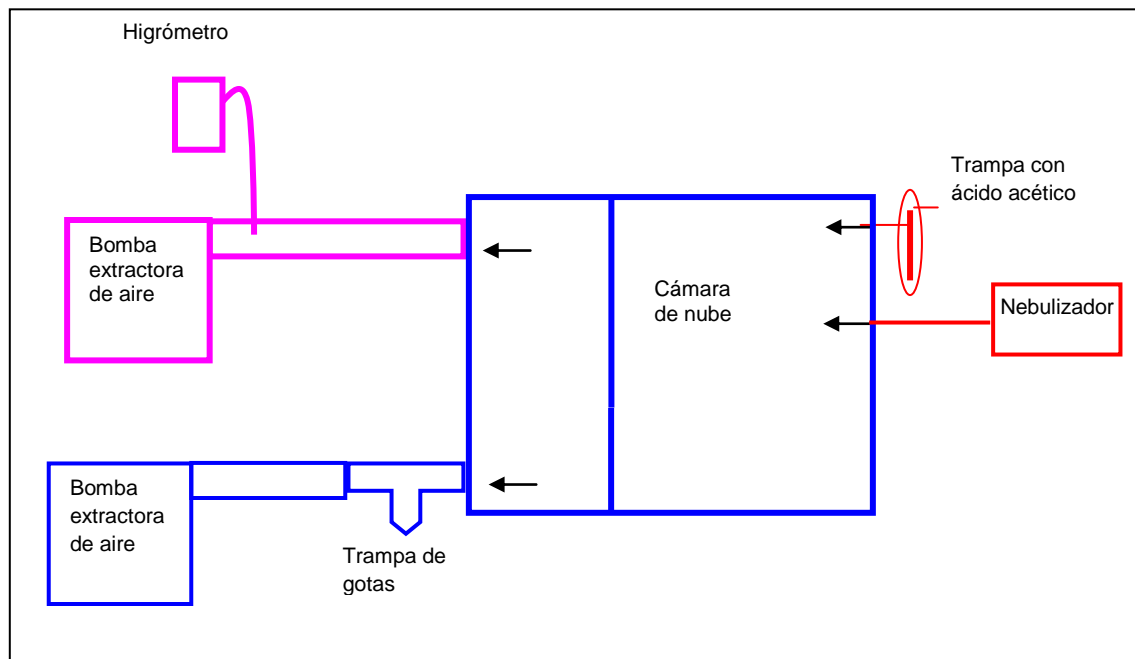
En este apartado se describen los instrumentos utilizados y las técnicas de análisis desarrolladas en los experimentos.

En la Figura 2.1 se puede observar un esquema del dispositivo experimental utilizado. El experimento comienza al introducir gotas de agua de tamaño micrométrico en una cámara de nube que se encuentra a una dada temperatura y en exponer dichas gotas a vapor de ácido acético durante 30 segundos, para luego determinar las concentraciones de ácido acético tanto en fase líquida como la cantidad total. Para ello, se extraen las gotas de solución mediante una bomba extractora, estas gotas impactan contra una rejilla desde donde caen por gravedad en un recipiente colocado a tal fin, con las cuales se determina la concentración en fase líquida. Por otro lado, se extrae una muestra



del aire del interior de la cámara de nube, haciéndolo pasar por una trampa criogénica para condensar los gases (excepto los permanentes del aire) y las gotas, para determinar la concentración total. Se miden las concentraciones de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  presente en el agua ( $C_S$ ) y en el aire ( $C_T$ ) mediante un cromatógrafo de gases. Con estos resultados se calcula la razón de captura mediante la ecuación 1.6. En estos experimentos se determina el contenido de agua líquida de la nube mediante el método psicométrico.

**FIGURA 2.1.** Esquema del dispositivo experimental utilizado.



### 2.3.1 Cámara de nube

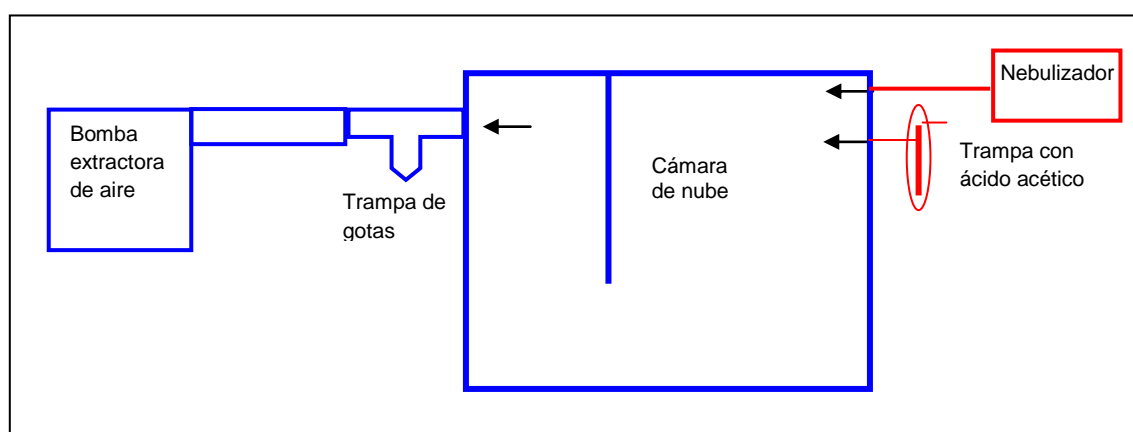
Para llevar a cabo los experimentos, se adaptó un freezer de tipo comercial. Se removió la tapa y se extendieron las paredes hacia arriba mediante planchas de Polifam, logrando un volumen final de 390 L. La temperatura en el interior de la cámara se controló mediante termómetros, y el flujo de aire y gotas mantuvo la homogeneidad tanto de la temperatura como de la composición del aire en el interior. En la tapa se adaptó un sistema óptico para controlar el interior sin necesidad de abrir la cámara. Dentro de la cámara se colocó una pared divisoria, para asegurar la mezcla de las gotas de agua con el contaminante antes de la extracción. En la Figura 2.2 se puede observar un esquema de la cámara de nube desarrollada.

En uno de los laterales de la cámara se colocó un nebulizador ultrasónico, con agua filtrada y deionizada mediante un sistema MilliPore (Simpakor 1, conductividad  $0,056 \mu\text{S}/\text{cm}$  y  $\text{pH}=7,0$ ). De este modo, se obtuvieron las gotas de tamaño micrométrico que fueron introducidas a la cámara.

Junto a la entrada de las gotas se sujetó una trampa de vidrio, conteniendo  $\text{CH}_3\text{COOH}$  en estado líquido. El ácido acético utilizado tenía una pureza de 99.8% (JT Baker). Al iniciar el experimento, se permitía la circulación controlada de aire a través de la trampa. Por arrastre, las moléculas de gas contaminante eran introducidas a la cámara, permitiéndose la mezcla con las gotas de agua allí presentes durante un tiempo determinado.

Una vez formada la nube, se iniciaba la extracción de gotas. Para ello, se había colocado previamente dentro de la cámara un tubo de 3 cm de diámetro interno, cuyo extremo exterior estaba conectado a la trampa para gotas y a una bomba que extraía el aire del interior de la cámara.

**FIGURA 2.2.** Esquema de la cámara de nube.



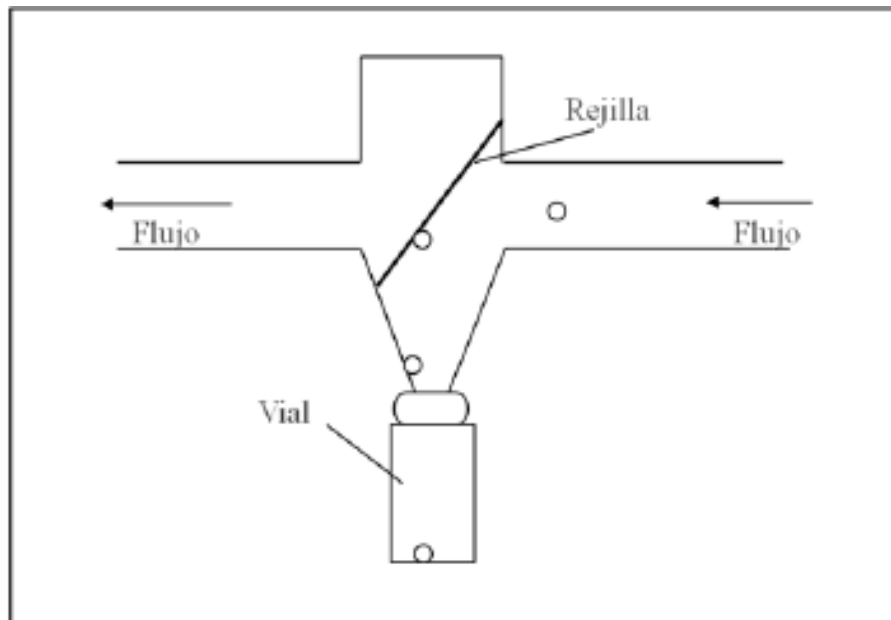
### 2.3.2 Trampa para gotas

Para el diseño del colector, se recurrió a un trabajo que resumía los diseños de los aparatos habitualmente utilizados para muestrear precipitación y deposición húmeda [Skarzynska y col., 2006]. Hay dos tipos de colectores: los activos, en los cuales el flujo de aire que contiene las gotas es forzado mediante un dispositivo mecánico, y los pasivos, en los cuales se utiliza la circulación natural del aire. Dadas las condiciones de este experimento, se eligió trabajar con un colector activo, considerando las características de uno de los más conocidos [Jacob y col., 1985].

La trampa para gotas (Figura 2.3) se construyó en vidrio, con forma de cilindro, con un diámetro interno de 2 cm. Uno de sus extremos se introducía en el interior de la cámara de nube, mientras que el otro se conectaba a una bomba extractora. De este modo, el aire era forzado a pasar a través de una rejilla donde impactaban las gotas presentes. Se hizo un ensanchamiento en la trampa, en la zona donde se instaló la rejilla, para facilitar su extracción para limpieza, colocando una tapa esmerilada en la parte superior para asegurar un buen cierre. Debajo de la rejilla, el cilindro fue modelado en forma de cono para que las gotas

capturadas fluyeran hacia el depósito. La rejilla fue construida con una plancha de teflón en la cual se practicaron 8 rendijas de aproximadamente 2 mm de ancho. Se inclinó la rejilla respecto de la vertical para favorecer el desplazamiento de las gotas hacia el cono y disminuir los posibles desprendimientos. Pinzas y o-ring fueron adaptados para sujetar los viales donde se vierten y luego almacenan las muestras de agua de nube.

**FIGURA 2.3.** Esquema de la trampa para gotas.



### **2.3.3 Caracterización de la nube**

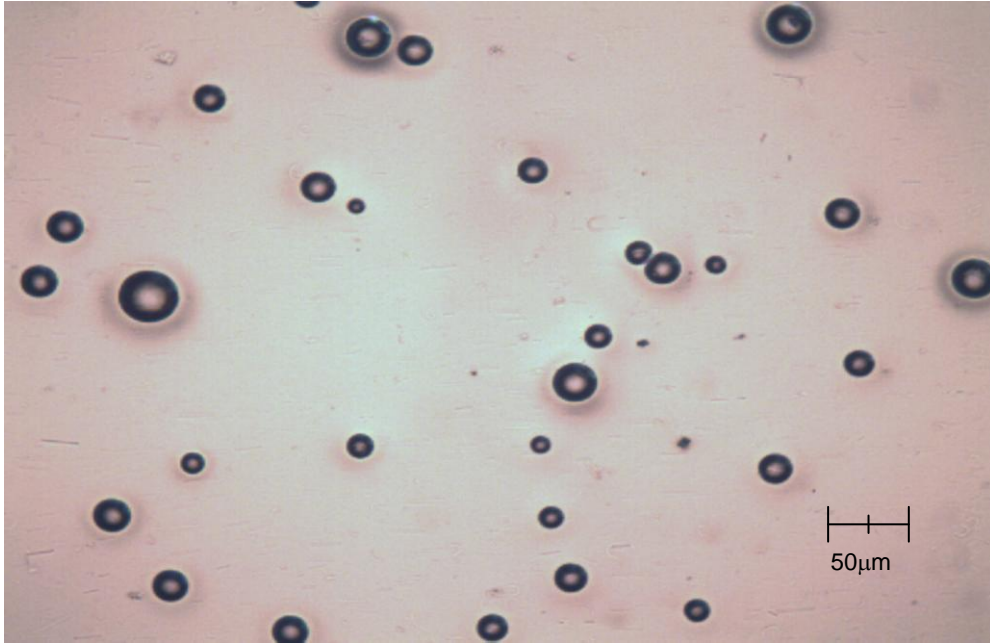
Para caracterizar la nube, se midió el espectro de tamaños de gotas característico del nebulizador, y en cada experimento, se determinó el contenido de agua líquida.

#### **2.3.3.1 Distribución de tamaños de las gotas**

La distribución de tamaños de las gotas fue determinada mediante réplicas plásticas. Se cubrió un portaobjetos de microscopio con una solución de Polivinil Formal (Formvar®) al 6%, con cloroformo como solvente. De inmediato se lo introdujo en la cámara de nube y se realizaron tres barridos consecutivos. Luego se lo colocó en una caja hermética conteniendo sílica gel como desecante. Al evaporar el solvente, quedaron las huellas de las gotas en el plástico.

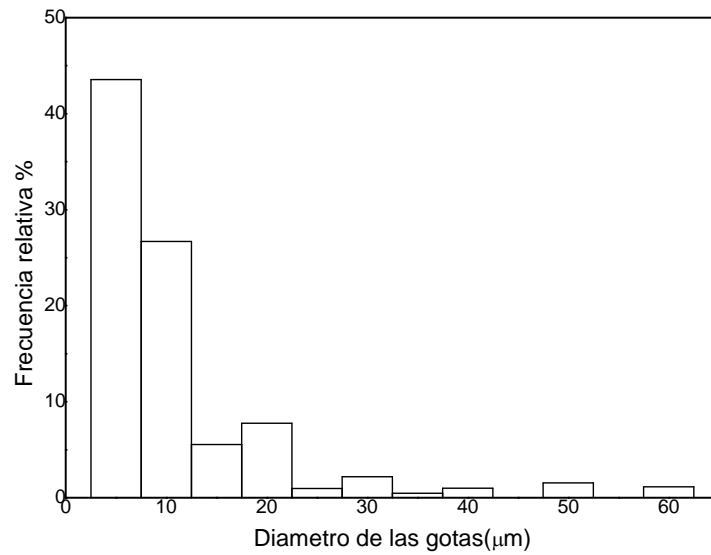
Estas réplicas fueron analizadas bajo microscopio, usando el software Motic Images Plus Version 2.0 ML, midiéndose los diámetros de las gotas en forma individual. En la Figura 2.4 se puede observar una fotografía de una réplica plástica.

**FIGURA 2.4.** Fotografía de una réplica plástica de las gotas de nube.



La distribución obtenida del diámetro de las gotas de nube se muestra en la Figura 2.5. El diámetro medio obtenido fue  $(15 \pm 2) \mu\text{m}$ . Esta distribución se mantuvo aproximadamente constante para todo el rango de temperatura en el que se realizaron los experimentos.

**FIGURA 2.5.** Distribución de tamaños de gotas.



### 2.3.3.2 Contenido de agua líquida

El contenido de agua líquida (LWC) de la nube fue determinado utilizando el método psicrométrico [Jayaratne y col., 1983]. En este método, se supone que el vapor de agua se comporta como gas ideal, por lo que se determina la concentración total de moléculas de vapor en aire ( $\rho$ ) utilizando la ecuación

$$\rho = \frac{H_R M_{H_2O}}{R T e_s} \quad (2.6)$$

donde  $H_R$  = humedad relativa,  $M_{H_2O}$  = masa molar de agua,  $R$  = constante de los gases, y  $e_s$  es la presión de saturación del vapor a la temperatura  $T$ .

Una muestra del aire de la cámara de nube fue extraída a un flujo constante a través de un largo tubo metálico calefaccionado, a los fines de evaporar completamente toda el agua líquida presente en ese volumen de aire. Tanto la temperatura como la humedad relativa del aire fueron medidas al final del tubo mediante un psicrómetro (Humidity/Temperature Transmitter E+E Elektronik series EE31). Luego se utilizó la ecuación 2.6 para obtener la cantidad de agua removida,  $\rho$ .

Para asegurar una humedad relativa del 100% dentro de la cámara de nube, se colocaron recipientes con agua dentro de la misma durante todos los experimentos. Se monitoreó la temperatura dentro de la cámara y, mediante la ecuación 2.6, se obtuvo la cantidad total de agua disponible,  $\rho_N$ .

El contenido de agua líquida de la nube se determinó como:  $LWC = \rho_N - \rho$ .

### 2.3.4 Análisis de muestra líquida

Una vez obtenida la muestra de agua de nube, se procedió al análisis del contaminante capturado por las gotas.

En un principio, se testeó la técnica de resonancia magnética nuclear (RMN) para líquidos, encontrando algunas dificultades. Posteriormente, se comenzó a utilizar un cromatógrafo de gases (CG), por las ventajas que ofrecía respecto a RMN. Entre ellas se puede mencionar que se necesitaba menor cantidad de muestra para realizar el análisis, lo cual significaba menores tiempos de muestreo y mayor control sobre las condiciones de la cámara de nube. Además, la técnica posee mayor sensibilidad, de modo que fue posible detectar concentraciones más bajas del gas utilizado.

El cromatógrafo de gases usado fue Perkin-Elmer Clarus 500 acoplado con detector por ionización de llama (GC-FID), usando una columna capilar Tracsil TRB-5MS (Perkin-Elmer, 30 m, 0,32 mm d.i., 0,25  $\mu$ m d.f.).

La columna fue inicialmente mantenida a 35 °C por 3 min, luego se calentó a tasa constante de 25 °C  $\text{min}^{-1}$  hasta alcanzar los 150 °C y manteniéndose esta

temperatura por 2 min. Se usó helio de ultra alta pureza (99.999 %) como gas portador a un flujo de  $3 \text{ mL min}^{-1}$ . El inyector fue mantenido a  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  y el detector a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ .

El volumen de las muestras líquidas inyectadas fue de entre 3 y 4  $\mu\text{L}$ . La cantidad de líquido inyectado debía ser pequeña, pero con volúmenes menores no se pudo obtener una buena señal de respuesta. Para cuantificar los valores de concentración, se realizó una curva de calibración con valores conocidos de soluciones de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (5, 25, 50 y 100 mM). Esta curva se midió en cada serie de experimentos.

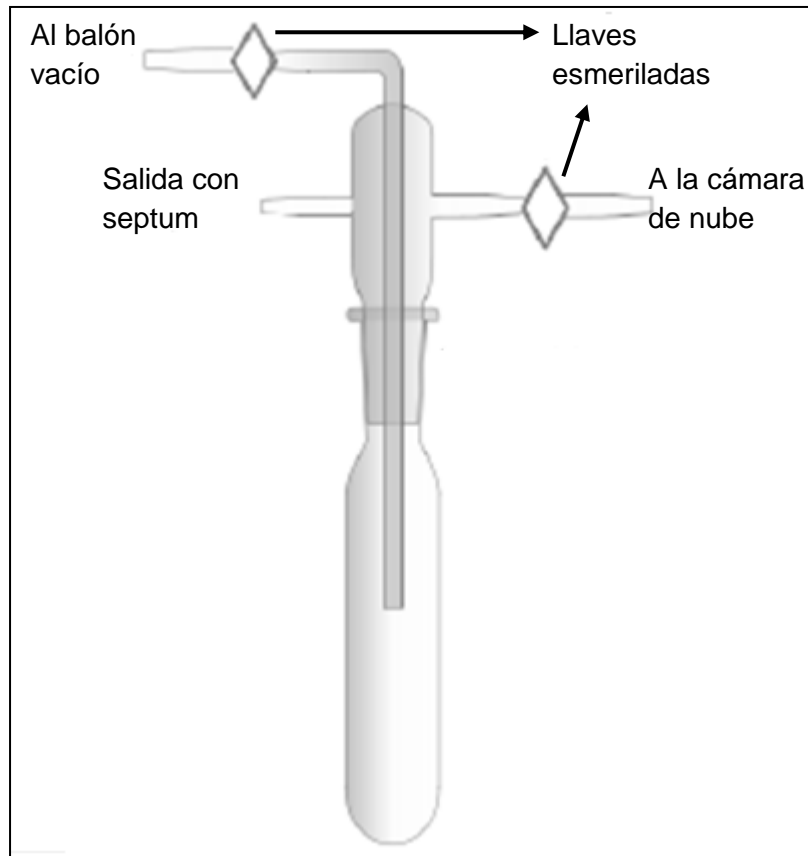
### **2.3.5 Trampa criogénica para gases**

Para determinar la concentración total del contaminante en la nube, fue necesario medir directamente lo que había en aire. Para ello se diseñó una trampa de tipo criogénica (ver Figura 2.6). Esta se construyó en vidrio, los diámetros de los tubos fueron de 1 cm. Uno de los extremos de la trampa fue introducido en la cámara de nube. El otro extremo se conectó a un balón de vidrio de 6 L de volumen, al que se le había practicado vacío (presión de aire menor a 30 mTorr). El extremo inferior de la trampa se sumergió en un baño térmico, consistente de alcohol enfriado a  $-60 \text{ }^\circ\text{C}$ . Se dejó en ese baño varios minutos, para que la trampa alcanzara el equilibrio térmico. Luego se abrieron las llaves, permitiendo el ingreso del aire contenido en la nube, durante un tiempo controlado. Posteriormente se cerraron las llaves y se retiró la trampa.

Luego se calentó la trampa hasta lograr la completa evaporación de las gotas presentes en su interior. Se forzó la convección para homogeneizar el aire contenido dentro de la trampa.

De la tercera salida, mediante un septum de silicona, se extrajeron las muestras de 5 mL del aire homogeneizado de la trampa, que se inyectaron en el CG. Se utilizó el cromatógrafo de gases bajo las mismas condiciones que para la fase líquida. Se determinó una curva de calibración con soluciones conocidas de ácido acético.

**FIGURA 2.6.** Diseño de la trampa criogénica.



### 2.3.6 Obtención de la muestra

El protocolo para realizar los experimentos fue el siguiente:

- Llevar la cámara a la temperatura de trabajo deseada.
- Colocar el nebulizador, la trampa de ácido acético, la trampa de gotas y la trampa criogénica en su baño térmico.
- Ingresar simultáneamente las gotas de nube y el gas contaminante. Iniciar el cronómetro.
- Colectar agua de nube al cabo de 4 minutos.
- Abrir el balón de la trampa criogénica a los 6 minutos, permitiendo un flujo lento desde la cámara de nube hacia la trampa criogénica.
- Cerrar la trampa criogénica a los 9 minutos.
- Retirar la trampa criogénica.

- Cuando el volumen de la muestra es mayor o igual a 300  $\mu\text{L}$ , finalizar tanto la colecta como la inyección de contaminante.
- Retira el vial con la muestra de agua, sellarlo mediante un septum y reservar en una heladera a 4  $^{\circ}\text{C}$ .
- Activar el calefactor de tubo para medir LWC.
- Encender la bomba extractora a la velocidad determinada.
- Medir T y  $H_R$  en el tubo y en la cámara de nube.
- Repetir mediciones de T y  $H_R$  una vez por minuto, durante 20 minutos.
- Lavar el colector con agua destilada, secarlo y guardarlo en una caja hermética hasta el siguiente experimento.
- Lavar y secar la cámara de nube.

## 2.4 Resultados

El diámetro medio obtenido de las gotas de nube fue  $(15\pm 2)$   $\mu\text{m}$ . Esta distribución se mantuvo aproximadamente constante para todo el rango de temperatura en el que se realizaron los experimentos, lo cual se verificó determinando la distribución de diámetros a cada temperatura utilizada. Del mismo modo, se determinaron las distribuciones de tamaños de gotas al inicio del experimento, al final del mismo y aproximadamente a la mitad del tiempo transcurrido. No se encontraron diferencias para las distribuciones de tamaño entre los diferentes momentos de muestreo.

En experimentos preliminares con agua pura, se verificó que no había presencia detectable de otros contaminantes. De manera similar, se realizaron pruebas con ingreso únicamente de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , comprobando que no se producía condensación de ácido acético en la trampa de gotas.

En la Tabla 2.1 se listan los valores de temperatura (T), contenido de agua líquida (LWC),  $C_S$ ,  $C_T$  y W correspondientes a cada experimento realizado. El error en la determinación de la temperatura fue de 2 K.

El rango de temperatura elegido para el presente estudio fue variado de 278 K a 285 K, que incluye a las temperaturas típicas donde ocurren los procesos de mezcla entre los gases traza y las gotas en la tropósfera. El contenido de agua líquida utilizado fue de 0,3 a 2,6  $\text{g m}^{-3}$ , característico de las nubes y nieblas reales.

Se llevaron a cabo numerosos experimentos para poner a punto la técnica de medición de  $C_T$ . El punto crucial a tener en cuenta fue la homogeneización del contenido en la trampa criogénica. Una vez logrado, la señal obtenida en el CG



mediante sucesivas inyecciones de ese aire se mantenía estable. Los experimentos cuyos resultados se utilizan en este trabajo fueron los obtenidos al lograr tener la técnica a punto.

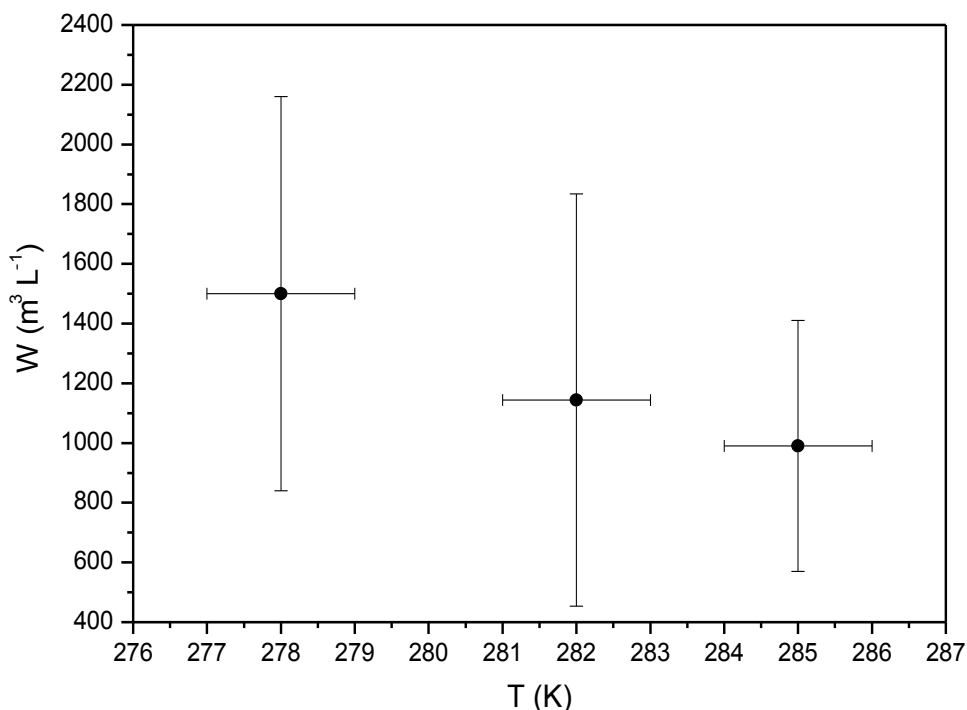
De la Tabla 2.1 se puede observar que para una dada T, no hay variaciones sistemáticas de W con LWC.

**TABLA 2.1.** Resultados obtenidos para las muestras.

<b>T (K)</b>	<b>LWC (g m<sup>-3</sup>)</b>	<b>C<sub>T</sub> (g m<sup>-3</sup>)</b>	<b>C<sub>S</sub> (g L<sup>-1</sup>)</b>	<b>W (m<sup>3</sup> L<sup>-1</sup>)</b>	<b>pH</b>
278	0,45 ± 0,03	0,04 ± 0,03	33 ± 2	823	2,516
278	0,5 ± 0,1	0,013 ± 0,007	29 ± 2	2135	2,547
278	0,9 ± 0,2	0,02 ± 0,01	30 ± 1	1760	2,534
278	1,0 ± 0,1	0,018 ± 0,04	23 ± 1	1240	2,596
282	0,31 ± 0,06	0,02 ± 0,01	16,0 ± 0,5	800	2,671
282	0,36 ± 0,05	0,030 ± 0,015	62 ± 2	2000	2,377
282	2,6 ± 0,2	0,01 ± 0,01	9,0 ± 0,4	622	2,796
285	0,40 ± 0,05	0,007 ± 0,005	10 ± 1	1500	2,771
285	1,2 ± 0,1	0,018 ± 0,006	11,7 ± 0,5	663	2,737
285	2,4 ± 0,5	0,011 ± 0,007	9,0 ± 0,7	805	2,798

Para estudiar la influencia de la temperatura en los procesos de captura del CH<sub>3</sub>COOH por las gotas de nube, se graficaron en la Figura 2.7 los valores obtenidos de W en función de la temperatura absoluta (T). Las barras de error indican el rango de valores que fue promediado para obtener los puntos graficados. Aunque las barras de error son significativas, la tendencia muestra que W disminuye su valor a medida que la temperatura se incrementa.

**FIGURA 2.7.** Gráfico de  $W$  en función de la temperatura.



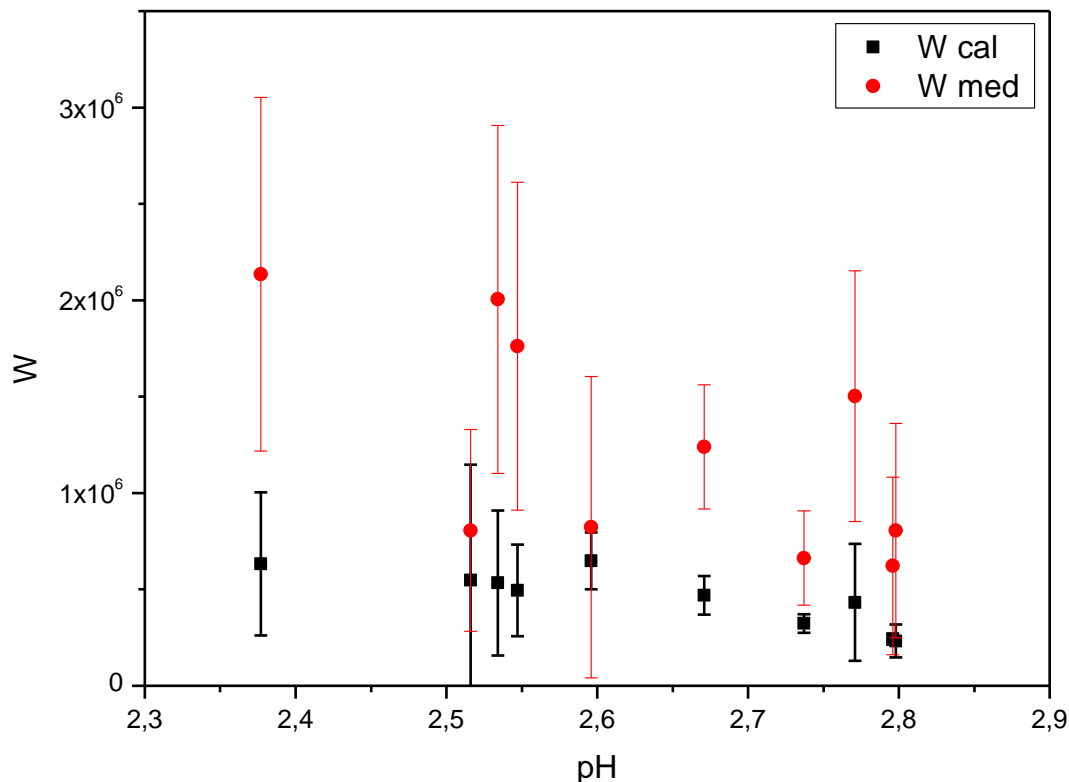
Se compararon los valores experimentales obtenidos ( $W_{med}$ ) con los resultados teóricos predichos por la ley de Henry ( $W_{cal}$ ), que fueron calculados mediante las ecuaciones 1.4, 2.4 y 2.5. Para obtener  $W_{cal}$ , se utilizaron los datos de Winiwarter y col. [1988]

$$H = 8,8 \cdot 10^3 \exp\left(6391\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right)\right) \text{Matm}^{-1} \quad (2.7)$$

$$K = 1,7 \cdot 10^{-5} \exp\left(50\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right)\right) M$$

En la Figura 2.8 se pueden observar los valores de  $W_{med}$  y  $W_{cal}$ , adimensionales, en función del pH, notándose que los valores medidos exceden a los calculados. Los valores de pH para las muestras líquidas fueron estimados a partir del dato medido de la concentración de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  en la solución.

**FIGURA 2.8.** Valores de W medido ( $W_{med}$ ) y W calculado ( $W_{cal}$ ) en función del pH.



## 2.5 Discusión y conclusiones

Los datos experimentales que se presentan muestran una discrepancia entre los valores medidos de la razón de captura del  $\text{CH}_3\text{COOH}$  y lo que se esperaría encontrar según la ley de Henry que, en algunos casos, excede el doble. Este resultado indica que, usando la constante estándar de solubilidad de la ley de Henry se subestima la cantidad de gas traza medida en las gotas de nube para el  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Esto se ha encontrado también en datos observacionales para este compuesto en mediciones de campo. Winiwarter y colaboradores [1988] encuentran un buen acuerdo entre los valores medidos y los predichos por la ley de Henry para pH entre 4 y 5. Facchini y colaboradores [1992] reportan un resultado similar, extendiendo el acuerdo hasta un pH de 3, mientras que el apartamiento entre los valores medidos y los predichos por ley de Henry aumenta para pH desde 5 hasta 7, llegando a ser mayor a un orden de magnitud. Este mismo resultado es encontrado por Keene y colaboradores, y por Sanhueza y colaboradores [Keene y col., 1995; Sanhueza y col., 1992].

Puesto que a la fecha no hay otras mediciones de laboratorio para la captura del  $\text{CH}_3\text{COOH}$  por gotas de nube, los resultados obtenidos fueron comparados con mediciones de campo. En la Tabla 2.2 se enumeran las mediciones publicadas de concentración de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  total y en agua de lluvia o

de niebla. Los rangos de concentraciones totales de ácido acético están dados en  $\mu\text{g m}^{-3}$  y las concentraciones en agua de nube o lluvia en  $\mu\text{g L}^{-1}$ . En los experimentos de campo, la razón de captura se define como la razón de la concentración promediada de una especie en el agua respecto a la concentración total promediada en las *proximidades* de la nube.

Es posible observar que las razones de captura obtenidas en mediciones de campo varían de 28 a  $1500 \text{ m}^3 \text{ L}^{-1}$  mientras que las obtenidas en este trabajo van en un rango de 620 a  $2140 \text{ m}^3 \text{ L}^{-1}$ , mostrando un buen acuerdo dentro del error experimental. Los experimentos fueron llevados a cabo con niveles de concentración total de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  varios órdenes de magnitud mayores a los valores típicos de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  medidos en experimentos de campo, cuyo rango varía entre 1,2 y  $13,5 \mu\text{g m}^{-3}$  (ver la Tabla 2.2). Aún así, es posible sugerir que los resultados del presente estudio pueden ser extendidos a los niveles típicos de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  encontrados en la atmósfera.

**TABLA 2.2.** Concentraciones de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  totales y en agua de lluvia o niebla medidas por diferentes autores.

Referencia	$C_T$ ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	$C_s$ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	$W$ ( $\text{m}^3 \text{ L}^{-1}$ )	Muestra
Andreae y col. 1988	2,5 – 7,4	276 – 1338	37 – 535	Lluvia
Talbot y col. 1988	1,7	126	74	Lluvia
Khare y col. 1997	3,9	288	74	Lluvia
Sanhueza y col. 1996	2,0 – 3,7	102 – 336	28-168	Lluvia
Kumar y col. 1996a, b	3,2 – 4,4	828 – 1026	188 – 320	Lluvia
Sanhueza y col. 1992	1,2 – 3,4	258 – 762	76 – 635	Niebla
Winiwarter y col. 1988	3,7 – 13,5	750 – 5500	55 – 1500	Niebla
Presente trabajo	7000 - 40000	10000000 - 60000000	620 – 2140	Laboratorio

En este trabajo, la concentración total  $C_T$  fue medida directamente en la nube, mientras que en los experimentos de campo esas concentraciones de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  son usualmente medidas a nivel del suelo, bastante alejado de la región en donde el gas ingresa a la nube. Seinfeld y Pandis [2006] advierten que esta técnica para mediciones de campo puede producir resultados poco exactos para las razones de captura, con variaciones de órdenes de magnitud.

Por otra parte, la discrepancia encontrada entre  $W_{\text{cal}}$  y  $W_{\text{med}}$  no se puede deber a reacciones fotoquímicas en la atmósfera, ya que el  $\text{CH}_3\text{COOH}$  no absorbe en la región actínica, por lo tanto no se debería degradar por fotólisis. Orlando y

Tyndall [2003] midieron el espectro UV y las secciones de absorción, hallando el máximo en aproximadamente 205 nm y concluyeron que la fotólisis no contribuye a la destrucción troposférica del  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

Djikaev y Tabazadeh [2003] sugirieron que la adsorción superficial puede dar una explicación alternativa para la subestimación de las solubilidades predichas por la ley de Henry. Específicamente, mencionaron que el proceso de adsorción no está incluido en la definición de la ley de Henry. El número de moléculas de gas traza adsorbido en la superficie de la nube puede exceder al número de moléculas disueltas en el volumen. En tales escenarios, la captura del gas puede desviarse de la predicha por la ley de Henry, ya que la formulación de esta ley sólo relaciona la presión del gas traza con su concentración en el volumen, no así en la superficie.

Entre los resultados más importantes, se debe destacar que se construyó un dispositivo experimental y se puso a punto un método que permite estudiar la captura de contaminantes por gotas de nube, en función de la temperatura y del contenido de agua líquida. Las razones de captura fueron calculadas midiendo las concentraciones de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  tanto en las gotas de nube como la concentración total, en aire más gotas.

Los experimentos se llevaron a cabo a temperaturas típicas de los niveles de condensación, que es donde se espera que ocurra de manera más eficiente la captura de los gases por parte de las gotas. Los resultados muestran que la razón de captura promedio decrece a medida que aumenta la temperatura, para el rango de temperaturas usados en el trabajo (278 a 285 K). Los valores promedio de las razones de captura están comprendidos entre los 1000 y los 1500  $\text{m}^3 \text{L}^{-1}$ .

Este es el primer trabajo de captura de gases por gotas micrométricas, cuyos resultados resultan en un aporte original al conocimiento de la interacción entre los gases traza contaminantes y las gotas de nube.

La comparación con los trabajos experimentales disponibles en la literatura resulta difícil por varias razones. Principalmente, esos trabajos estudian las tasas de captura por gotas de tamaño milimétrico, mientras que en este trabajo se midió la razón de captura por gotas micrométricas. Por otro lado, en este trabajo se estudió la dependencia de  $W$  con la temperatura, a diferencia de los trabajos experimentales mencionados, en los que se mantiene la temperatura constante.

Los resultados obtenidos en el presente trabajo sugieren que se podría continuar con el estudio de las razones de captura para otros gases traza solubles, de interés en la química atmosférica.

Los resultados del presente trabajo han sido aceptados para su publicación en los Anales de la AFA, volumen 23, 2012.

## CAPITULO 3

### **Liberación de contaminantes por congelamiento de gotas de nube. Estudios de laboratorio.**

*En el presente capítulo se detallarán los antecedentes en el estudio del coeficiente de retención. Luego se presentará el equipamiento desarrollado y las técnicas utilizadas para determinar el coeficiente de retención del ácido acético por hielo acrecido, así como los resultados obtenidos.*

#### **3.2 Antecedentes**

Las nubes son sistemas activos que controlan las concentraciones de muchos componentes claves de la troposfera. Debido a la importancia de las nubes en la química troposférica, numerosos estudios han sido dedicados a la química de nubes, en particular, a la partición de varios gases atmosféricos, incluyendo ácidos carboxílicos [Winiwarter y col., 1988,1994; Facchini y col., 1992; Sanhueza y col., 1992; Keene y col., 1995], NH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub> y HCHO [Winiwarter y col., 1994] y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> y HCHO [Laj y col., 1997] entre el aire y las gotas líquidas presentes en las nubes y las nieblas.

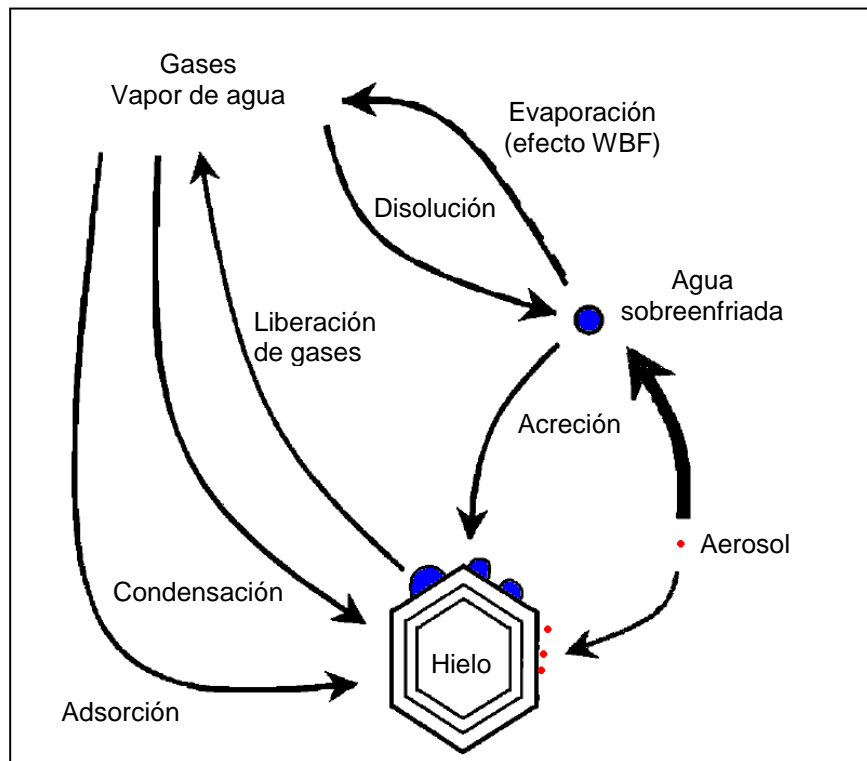
En las nubes frías frecuentemente se encuentran gotas líquidas entre 0 °C y -40 °C. A -10 °C, el 50 % de las nubes contienen partículas de hielo [Pruppacher y Klett, 1997]. Puesto que las nubes presentes a latitudes medias son mixtas (líquido sobreenfriado y partículas de hielo), es de suma importancia evaluar cuál es el rol del hielo respecto a la fase líquida en la captura de las numerosas especies gaseosas. En las nubes frías, el hielo crece a expensas de la fase líquida. Esto puede ocurrir mediante la colisión y el subsiguiente congelamiento de las gotas líquidas con las partículas de hielo más grandes (proceso de acreción), o por la difusión del vapor de agua hacia el hielo, debido a la menor presión de vapor del hielo respecto al agua (mecanismo de Wegener-Bergeron-Findeisen, WBF) [Pruppacher y Klett, 1997].

Se ha demostrado que la nucleación de gotas de nube seguida por la acreción sobre cristales es el proceso principal para la captura de aerosoles en nubes con fases mezcladas [Borys y col., 1988]. Durante el proceso de congelamiento de gotas líquidas sobreenfriadas, los solutos presentes como sales van a ser segregados por el hielo, llevando a una distribución inhomogénea en la partícula de hielo formada.

La incorporación de especies gaseosas en las partículas de hielo puede ocurrir bien por solubilización de los gases en las gotas líquidas sobreenfriadas seguidas por la acreción sobre un cristal, o bien por la condensación de especies gaseosas junto a las moléculas de agua durante el proceso de crecimiento, o bien por adsorción en la superficie del hielo. La segregación por el hielo formado durante el proceso de acreción puede llevar a una pérdida hacia la fase gaseosa, modificando la composición original de las gotas sobreenfriadas. En la Figura 3.1 (adaptada de *Voisin y col., 2000*), se presenta un esquema de los procesos microfísicos responsables de la incorporación de aerosoles y gases en gotas sobreenfriadas y en fase hielo.

Por lo tanto, se deben considerar cuatro tópicos de interés para evaluar el papel del hielo en nubes con fases mezcladas: la partición entre el gas y las gotas líquidas sobreenfriadas con respecto al equilibrio de la ley de Henry, la fracción de masa acrecida de las partículas de hielo, el coeficiente de retención  $R$  de los gases durante la acreción, y la incorporación de gases durante el crecimiento del cristal por difusión del vapor. El estudio de estos mecanismos de incorporación requiere de investigaciones de las características microfísicas de las nubes así como la composición química de cada fase presente en la nube.

**FIGURA 3.1.** Esquema de los procesos de captura de gases por hielo.



La incorporación de gases durante el crecimiento por deposición de vapor ha sido estudiado por varios autores. Diehl y colaboradores [1995] hicieron crecer

cristales de hielo (dendritas y esferas) en presencia de  $\text{HNO}_3$  o  $\text{HCl}$  en fase gas, a temperaturas cercanas a  $-15\text{ }^\circ\text{C}$  y en saturación de vapor de agua respecto al hielo, dentro de una cámara fría. Entre otros resultados, estos autores encontraron que la cantidad de  $\text{HCl}$  capturada era proporcional a la masa de vapor de agua convertida en hielo; la captura de estos gases decrecía a medida que la temperatura decrecía, hasta los  $-19\text{ }^\circ\text{C}$ ; las dendritas capturaron mayor cantidad de gas que las esferas a una dada temperatura. Estos autores también observaron que la cantidad de gas capturado aumentaba con el tiempo de exposición al gas, llegando a un valor de equilibrio de 15 minutos aproximadamente, que es el tiempo típico de crecimiento de los cristales de nieve en condiciones atmosféricas. Algunos años después, Diehl y colaboradores [1998] permitieron el crecimiento de cristales de hielo en presencia de  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ , o  $\text{SO}_2$  en fase gaseosa, encontrando que la presencia de la capa cuasi líquida (QLL) jugaba un papel fundamental en la captura ya que permitía que las moléculas del contaminante se pudieran acomodar en la superficie. Cuando estos autores compararon con los valores de captura de esos mismos gases por gotas de agua, llegaron a la conclusión de que la captura directa por hielo era despreciable frente a la captura indirecta por acreción. Más recientemente, Fries y colaboradores [2007] midieron la captura de hidrocarburos aromáticos en hielo creciendo por deposición de vapor, a temperaturas por debajo de  $-13\text{ }^\circ\text{C}$ , determinando la entalpía y la entropía del proceso de captura. Ese mismo año, Hoog y colaboradores [2007] hicieron crecer un cristal de hielo por difusión de vapor en presencia de  $\text{NH}_3$  en fase gaseosa, encontrando que una porción importante del gas era capturada por los cristales incluso a muy bajas concentraciones (1 – 10 ppbv). Estos autores compararon con los valores de captura medidos para gotas de agua y concluyeron que el proceso de acreción sería el principal para la remoción de  $\text{NH}_3$  de la atmósfera vía la fase hielo. Por otro lado, Domine y Thibert [1996] hicieron crecer monocristales de hielo expuestos a un flujo de gas traza durante varios días, luego analizaron la capa superficial y determinaron los coeficientes de difusión y las solubilidades de equilibrio de  $\text{HCl}$  y  $\text{HNO}_3$  en hielo a  $-15\text{ }^\circ\text{C}$ , en función de las presiones del gas traza. Santachiara y colaboradores [1998] estudiaron la captura de  $\text{SO}_2$  y  $\text{NH}_3$  a temperaturas de  $-6\text{ }^\circ\text{C}$  y  $-15\text{ }^\circ\text{C}$ , encontrando que ambos compuestos son incorporados durante el crecimiento del hielo, dependiendo primeramente de su tamaño, que no debe ser demasiado grande, y de su estructura, que debe ser similar a la de la molécula de agua. Recientemente, Povesle y colaboradores [2010] estudiaron la interacción entre cristales de hielo y  $\text{H}_2\text{O}_2$ , obteniendo la entalpía de adsorción a temperaturas entre  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  y  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  y concluyeron que la fase gaseosa de  $\text{H}_2\text{O}_2$  es significativamente y reversiblemente capturada por el hielo.

Hasta el momento, sólo dos grupos de investigación han estudiado la eficiencia de retención en el laboratorio. Lamb y Blumenstein [1987] midieron el coeficiente de retención para el  $\text{SO}_2$  durante el proceso de acreción. Para ello, formaron una nube de gotas sobreenfriadas en presencia de concentraciones conocidas del gas contaminante, dentro de una cámara termalizada. La acreción se produjo sobre varillas delgadas que rotaban dentro de la nube. Midieron las



concentraciones en el aire antes y después de producida la acreción. En el cálculo de  $R$ , la concentración en la gota líquida fue determinada mediante la ley de Henry, extrapolando los valores para temperaturas por debajo de 0 °C. Ellos determinaron que  $R$  depende de la temperatura y toma valores entre 0 y 0,2, y que esta fracción crece a medida que la temperatura decrece. Por otro lado, Iribarne y colaboradores [1983] depositaron gotas de agua de 500  $\mu\text{m}$  a 1 mm de diámetro en una bandeja dentro de una cámara fría, luego hicieron circular aire con una concentración conocida de  $\text{SO}_2$  y se provocó la congelación de las gotas. Estos autores midieron la concentración en las gotas congeladas y estimaron la concentración de equilibrio mediante la extrapolación de los coeficientes de la ley de Henry para temperaturas entre -5 °C y -12 °C, encontrando un  $R$  de 0,25 para  $\text{SO}_2$ . Posteriormente, Iribarne y colaboradores [1990] hicieron experimentos con dos configuraciones diferentes dentro de una cámara fría, en ambos casos las gotas producidas por spray fueron expuestas a una concentración de gas contaminante conocida. En una de las configuraciones, las gotas fueron colectadas sobre una superficie de hielo. En la otra, se colectaron las gotas sobre cilindros rotantes. Se midieron las concentraciones del hielo acrecido y se calcularon las concentraciones de la gota mediante la ley de Henry. Estos autores encontraron que  $R$  variaba entre 0,3 y 0,6, mostrando diferentes dependencias con la temperatura según el procedimiento experimental usado. Algunos años después, Iribarne y Pyshnov [1990] produjeron una lluvia de gotas de soluciones conocidas, de tamaño micrométrico, sobreenfriadas, colectando las gotas sobre una bandeja. Midieron la concentración en el hielo acrecido y en la solución original, encontrando que  $R = 1$  para  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NH}_3$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$ , y  $R$  entre 0,4 y 0,7 para  $\text{SO}_2$ , mientras que no se evidenció dependencia con la temperatura entre -5 °C y -12 °C.

Por otra parte, mediante mediciones de campo se han determinado coeficientes de retención, comparando las concentraciones de solutos en gotas de agua y en partículas de hielo [Snider y col., 1992, 1998]. Snider y colaboradores [1992] produjeron la acreción de gotas de nube natural sobre un dispositivo con brazos rotantes, las temperaturas medidas se usaron para calcular las concentraciones de equilibrio de  $\text{H}_2\text{O}_2$  mediante la aplicación de la ley de Henry. Las concentraciones en fase gaseosa en la nube fueron medidas mediante un analizador fotométrico de llama. Estos autores determinaron  $R=0,25$  para  $\text{H}_2\text{O}_2$ , que difiere considerablemente de los obtenidos en laboratorio. Posteriormente, Snider y colaboradores [1998] realizaron un experimento similar, pero utilizando un colector de 6 cilindros ubicado en el interior de un túnel de viento, encontrando que, con este dispositivo,  $R=0,05$  para  $\text{H}_2\text{O}_2$ , y  $R=0,32$  para  $\text{O}_2$ . Las razones de esta importante diferencia no están completamente entendidas al presente.

### 3.2 Objetivos particulares

Para cuantificar el coeficiente de retención del ácido acético durante la acreción, se propusieron los siguientes objetivos particulares:

- Construir un equipamiento experimental para medir el coeficiente de retención del  $\text{CH}_3\text{COOH}$  bajo condiciones controladas.
- Estudiar la dependencia de **R** con la temperatura, la velocidad de impacto y el contenido de agua líquido efectivo.

### 3.3 Desarrollo del equipamiento

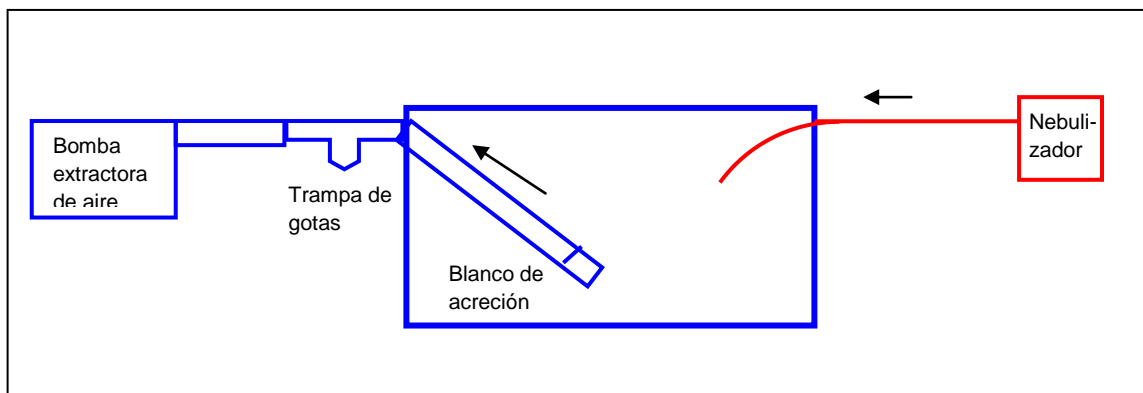
El experimento consiste en realizar una acreción de gotas de solución sobre un blanco. Para ello, se forma una nube de gotas de tamaño micrométrico con una solución conocida de ácido acético, introduciéndola en una cámara a temperaturas por debajo de  $0\text{ }^\circ\text{C}$ . A continuación, se enciende una bomba extractora para conducir a las gotas sobreenfriadas hacia un túnel donde se encuentra un cilindro de vidrio a la temperatura de la cámara, donde se produce la acreción. Las gotas que no son capturadas por el blanco, son conducidas por el túnel hasta el exterior de la cámara, donde impactan contra una rejilla desde donde caen por gravedad en un recipiente colocado a tal fin. Una vez finalizado el experimento, se abre la cámara y se extrae el hielo acrecido en el blanco. Se mide la masa de hielo acrecido para determinar el contenido de agua líquida efectivo de la nube. Se determina **R** mediante la ecuación 1.7.

#### 3.3.1 Cámara de nube

Se utilizó la misma cámara de nube desarrollada para medir razones de captura. En la Figura 3.2 se puede observar un esquema del dispositivo experimental.

Para generar las gotas de nube, se preparó una solución conocida (10 mM) de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , preparada con agua obtenida de un sistema de filtrado MilliQ (Simpakor 1, conductividad  $0,056\ \mu\text{S}/\text{cm}$  y  $\text{pH}=7,0$ ) y ácido acético de alta pureza (99,8%, Baker Lab.). Dicha solución se colocó dentro del nebulizador ultrasónico. Las gotas formadas allí fueron transportadas mediante un tubo plástico hasta el interior de la cámara.

**FIGURA 3.2.** Esquema del dispositivo experimental utilizado.



### 3.3.2 Túnel para acreción

En el interior de la cámara se ubicó un extremo de un túnel de viento (de 3,4 cm de diámetro interno), cuyo otro extremo salía de la cámara y conectaba con la trampa para gotas desarrollada anteriormente (ver apartado 2.3.2) y una bomba extractora de aire. A 20 cm de la entrada del túnel se dispuso un cilindro de vidrio de 4 mm de diámetro y 3,40 cm de longitud, colocado transversalmente, donde se produjo la acreción.

Una vez iniciado el experimento, el aire del interior de la nube se extraía a velocidad constante  $v$ . Esta velocidad fue medida mediante una sonda de hilo caliente Testo 435, con una precisión de  $0,01 \text{ m s}^{-1}$ . Puesto que la temperatura de la cámara era mantenida por debajo de  $0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , al impactar las gotas en el cilindro de vidrio quedaban congeladas. Aquellas que no eran capturadas llegaban hasta el extremo opuesto del túnel, fuera de la cámara, donde estaba la trampa para gotas mantenida a temperatura ambiente. Las gotas impactaban en la rejilla de teflón, se producía la coalescencia y las gotas caían por gravedad en el vial dispuesto a tal fin.

### 3.3.3 Método de acreción

Para realizar los experimentos se siguieron estos pasos:

- Se colocan el túnel, el nebulizador y la trampa de gotas dentro de la cámara de nube. Luego se enfría la cámara hasta llegar a la temperatura deseada.
- Se determina la masa del tubo Eppendorf en el cual se almacenará la muestra de hielo acrecido.
- Una vez que la cámara ha llegado a la temperatura de trabajo, se introducen las gotas de nube y se inicia el cronómetro.
- Al cabo de un tiempo ( $t_0$ ) se comienza la colecta de agua de nube, anotando la velocidad ( $v$ ) a la cual se realiza el experimento.
- Después de algunos minutos, se finaliza la colecta. Se anota el tiempo total de la acreción ( $\Delta t$ ).
- Se retira el vial con la muestra de agua de nube y se sella.
- Se abre la cámara y se retira el cilindro de vidrio, tomando las precauciones necesarias para evitar contaminación de la muestra. Con la ayuda de una espátula limpia, se retira el hielo acrecido y se lo coloca dentro del tubo Eppendorf, se lo cierra y se mide la masa final.
- Se calcula  $\Delta m$  como la diferencia entre las masas final e inicial del tubo Eppendorf.

- Se lava la trampa para gotas con agua destilada, se seca y se mantiene en una caja hermética hasta el siguiente experimento.
- Se lava y seca la cámara de nube.
- Las muestras se almacenan en una heladera (4°C) hasta su análisis.

### 3.3.4 Contenido efectivo de agua líquida

El contenido efectivo de agua líquida (EWC) de cada nube fue determinado mediante la ecuación

$$EWC = \frac{\Delta m}{\Delta t \cdot A \cdot v} \quad (3.1)$$

donde  $\Delta m$  = masa de hielo acrecido,  $\Delta t$  = tiempo de acreción,  $v$  = velocidad de colecta,  $A$  = área del blanco transversal al flujo de gotas, se calculó como un área rectangular de lados 0,40 cm y 3,40 cm.

El EWC solo tiene en cuenta las gotas que están dentro del volumen que atraviesa el blanco y son colectadas por éste. Este parámetro está relacionado con el LWC mediante la eficiencia de colección promedio entre las gotas de nube y el blanco.

### 3.3.5 Análisis de muestras

Mediante la técnica de cromatografía gaseosa se midieron las áreas proporcionales a las concentraciones de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  tanto en la muestra de agua de nube como de hielo derretido. En este caso, a diferencia de los experimentos de captura, no fue necesario determinar las concentraciones de cada muestra, sino sólo realizar el cociente para obtener **R**.

## 3.4 Resultados

La distribución de diámetros de las gotas fue la misma que se obtuvo en el estudio de la captura de contaminantes por gotas líquidas (Figura 2.5).

Mediante la ecuación 1.7, se obtuvieron los valores de los coeficientes de retención (**R**) para cada experimento realizado. Las temperaturas ( $T$ ) elegidas para el presente estudio se mantuvieron entre 264 K y 271 K, que incluye el rango de interés troposférico, como se discutió al inicio del capítulo. Las dos velocidades de colecta ( $v$ ) elegidas están entre las velocidades típicas de caída de los granizos. La dimensión de interés del blanco (perpendicular al flujo de las gotas) es de 4 mm, del orden del tamaño de un granizo. Los datos obtenidos se pueden ver en la Tabla 3.1.

Los errores por dispersión obtenidos para la temperatura, la velocidad de colecta, la masa y el tiempo de colecta fueron respectivamente:  $\Delta T = 1$  K,  $\Delta v = 0,5$  m s<sup>-1</sup>,  $\Delta m = 5 \times 10^{-5}$  g, y  $\Delta t = 5$  s.

**TABLA 3.1.** Datos obtenidos en los experimentos de retención.

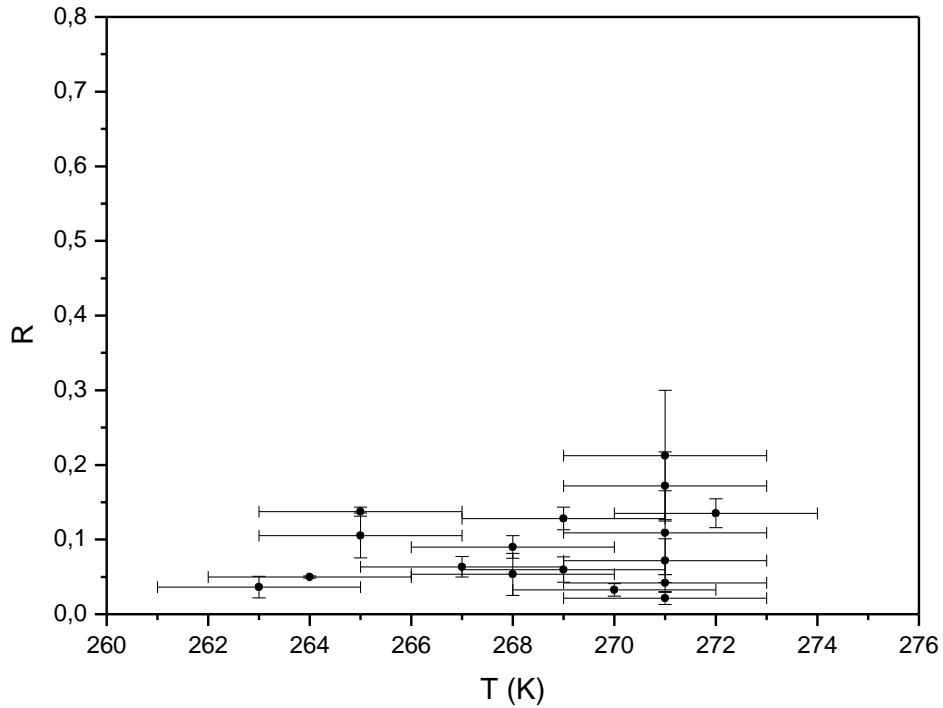
T (K)	v (m s <sup>-1</sup> )	m (g)	t (s)	EWC (g m <sup>-3</sup> )	R x10 <sup>2</sup>
268	2,0	0,02844	540	0,17 ± 0,04	5 ± 3
264	2,0	0,02110	690	0,10 ± 0,03	5,0 ± 0,1
265	2,0	0,04734	360	0,42 ± 0,11	14 ± 1
272	2,0	0,02348	780	0,10 ± 0,02	14 ± 2
271	2,0	0,03323	810	0,13 ± 0,03	7 ± 3
267	2,0	0,02400	600	0,13 ± 0,03	6 ± 1
263	2,0	0,01676	600	0,09 ± 0,03	4 ± 1
270	2,0	0,02247	660	0,11 ± 0,03	3 ± 1
271	2,0	0,04293	345	0,4 ± 0,1	21 ± 9
265	2,0	0,03050	720	0,14 ± 0,04	11 ± 3
269	2,0	0,06828	720	0,30 ± 0,08	6 ± 2
268	2,0	0,03527	810	0,14 ± 0,04	9 ± 2
271	2,0	0,04226	880	0,15 ± 0,04	4 ± 1
271	2,0	0,07599	925	0,26 ± 0,07	2 ± 1
269	2,0	0,04575	1350	0,11 ± 0,03	13 ± 2
271	2,0	0,06775	480	0,45 ± 0,12	17 ± 5
271	2,0	0,09470	540	0,56 ± 0,14	11 ± 6
265	4,0	0,06000	905	0,13 ± 0,02	20 ± 4
266	4,0	0,11595	385	0,6 ± 0,1	14 ± 2
268	4,0	0,12415	600	0,40 ± 0,07	6 ± 1
269	4,0	0,03949	430	0,18 ± 0,03	16 ± 2
270.5	4,0	0,08125	555	0,30 ± 0,05	8 ± 1
268	4,0	0,20320	495	0,8 ± 0,1	7 ± 2
271	4,0	0,07475	225	0,7 ± 0,1	6,0 ± 0,3
265	4,0	0,03703	450	0,16 ± 0,03	17 ± 1
265	4,0	0,12279	385	0,6 ± 0,1	7 ± 2
268	4,0	0,09089	390	0,5 ± 0,1	12 ± 3
267	4,0	0,06126	230	0,5 ± 0,1	20 ± 2
271	4,0	0,10515	380	0,6 ± 0,1	9 ± 2
268	4,0	0,06801	190	0,7 ± 0,1	14 ± 1
271	4,0	0,08423	415	0,40 ± 0,07	5 ± 2
268	4,0	0,20552	420	1,0 ± 0,2	5 ± 1
271	4,0	0,22740	370	1,2 ± 0,2	9 ± 1

En la Figura 3.3 se grafican los valores de **R** en función de la temperatura. En el caso a), para la velocidad de colecta de 2 m s<sup>-1</sup>, mientras que en el caso b),

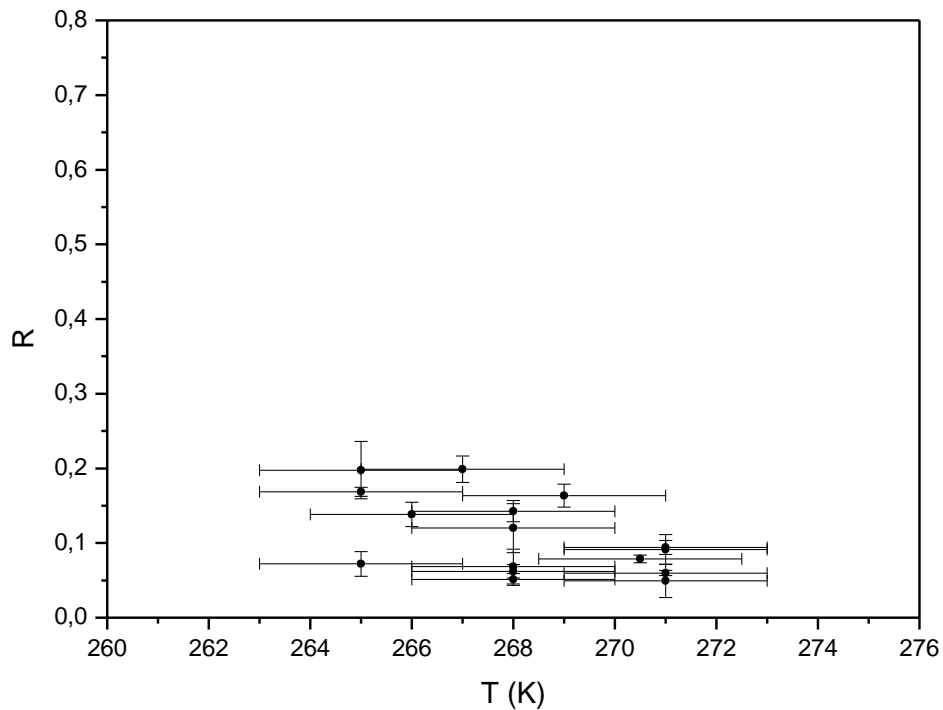
para una velocidad de colecta de  $4 \text{ m s}^{-1}$ . Se puede observar que no hay dependencia de  $R$  con  $T$  dentro del error experimental.

**FIGURA 3.3.** Valores de  $R$  en función de la temperatura.

**a)**  $v = 2 \text{ m s}^{-1}$



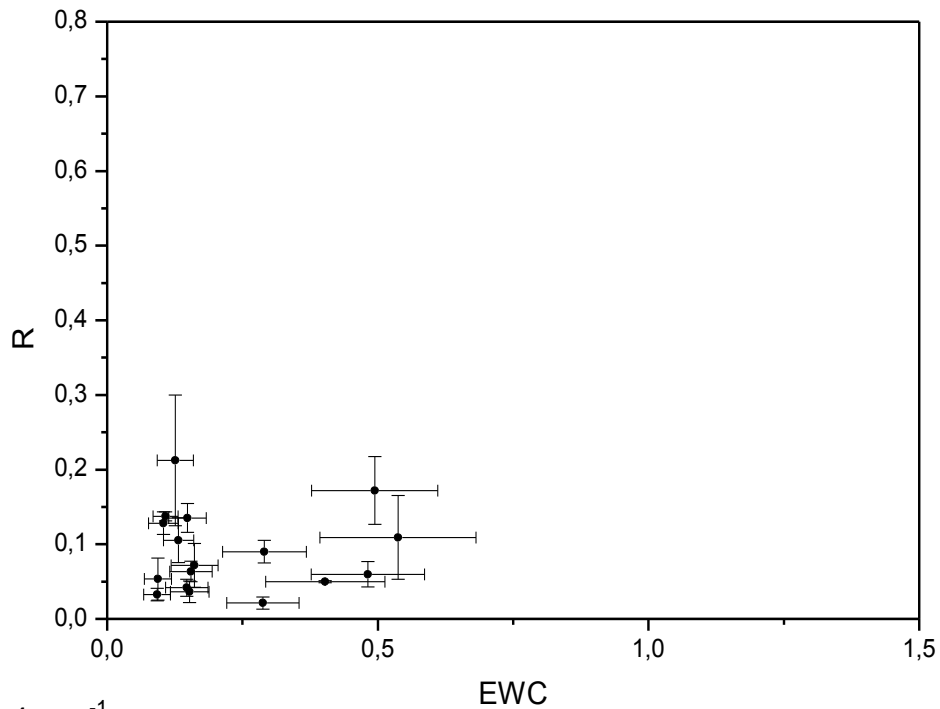
**b)**  $v = 4 \text{ m s}^{-1}$



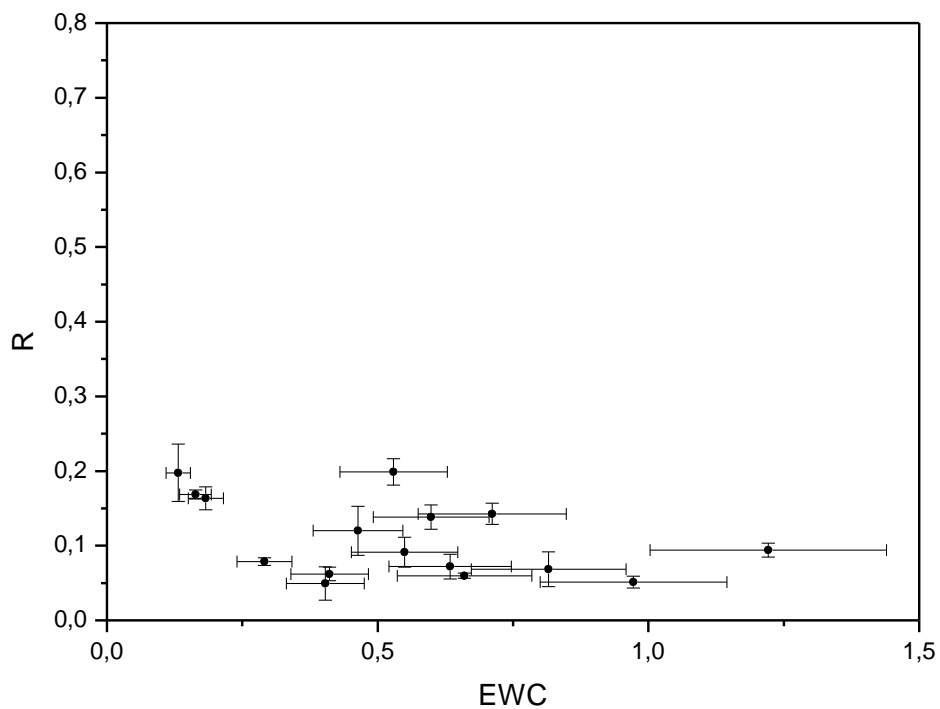
En la Figura 3.4, se presentan los valores obtenidos para **R** en función de EWC, para los casos a) velocidad de  $2 \text{ m s}^{-1}$ , mientras que b) corresponde a una velocidad de colecta de  $4 \text{ m s}^{-1}$ . En ambos casos se puede observar que **R** no presenta dependencia con el contenido efectivo de agua líquida, para las temperaturas y velocidades estudiadas en el trabajo.

**FIGURA 3.4.** Valores de **R** en función de EWC.

a)  $v = 2 \text{ m s}^{-1}$

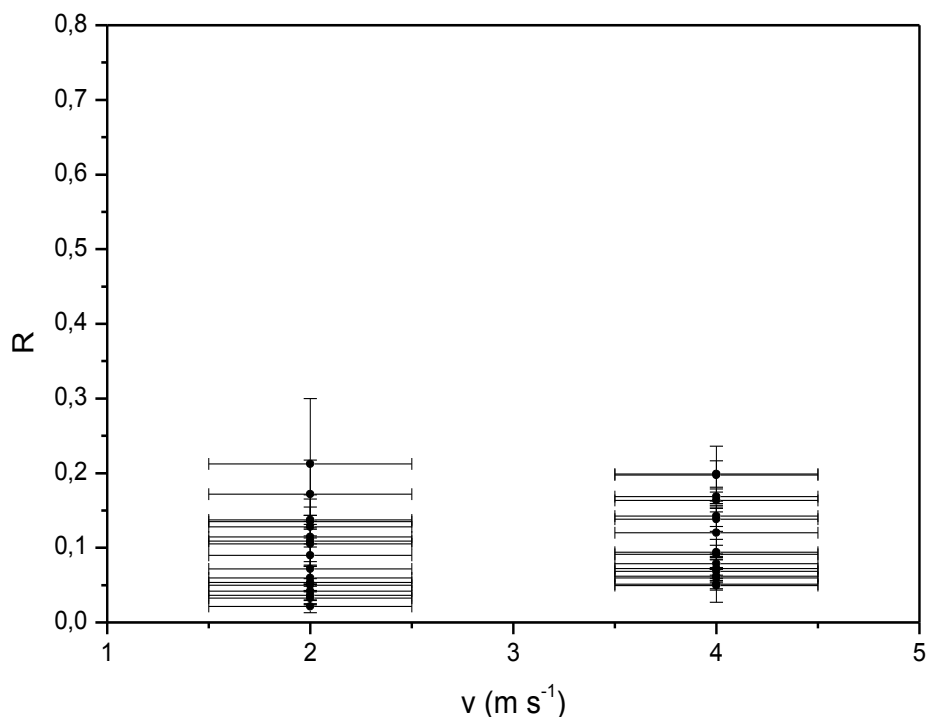


b)  $v = 4 \text{ m s}^{-1}$



Finalmente, en la Figura 3.5, se presentan los valores obtenidos para **R** en función de la velocidad de colecta. Se puede observar que **R** no muestra dependencia con  $v$  para las temperaturas y contenidos efectivos de agua líquida estudiados en el trabajo.

**FIGURA 3.5.** Valores de **R** en función de  $v$ .



### 3.5 Discusión y conclusiones

Se puso a punto una técnica experimental que permite estudiar la remoción de contaminantes atmosféricos mediante el proceso de acreción, en condiciones similares a las nubes convectivas reales.

En este trabajo, se llevaron a cabo experimentos de laboratorio para determinar el coeficiente de retención del  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , para temperaturas entre 263 y 272 K, contenidos de agua líquida efectivos entre  $0,1$  y  $1,2 \text{ g m}^{-3}$ , y dos velocidades:  $2$  y  $4 \text{ m s}^{-1}$ . No se evidenciaron tendencias para la dependencia de **R** con los parámetros variados en este estudio. Los valores de **R** obtenidos están en un rango entre  $2,1 \times 10^{-2}$  y  $21 \times 10^{-2}$ .

Cabe aclarar que los experimentos fueron realizados para una sola concentración de ácido acético en la solución original,  $10 \text{ mM}$ . Sin embargo, Lamb y Blumenstein [1987], Iribarne y Pyshnov [1990] y más recientemente von Blohn y col. [2011], no encontraron diferencias entre los valores de **R** variando las concentraciones de los compuestos estudiados.



En la Tabla 3.2 se puede observar una comparación entre los diversos trabajos realizados para estudiar el coeficiente de retención.

**TABLA 3.2.** Comparación de los coeficientes de retención con otros autores.

Referencia	Compuesto	T (K)	v (m s <sup>-1</sup> )	LWC (g m <sup>-3</sup> )	R
Snider y col. 1998	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	249 – 269	9 – 24	< 0,4	0,05 ± 0,02
Lamb y Blumenstein 1987	SO <sub>2</sub>	252 – 271	2	2 – 4	0,08 ± 0,06
Iribarne y Pyshnov 1990	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	261 – 268	--	5	1,00 ± 0,10
Iribarne y Pyshnov 1990	HNO <sub>3</sub>	261 – 268	--	5	0,99 ± 0,02
Iribarne y Pyshnov 1990	HCl	261 – 268	--	5	1,00 ± 0,03
Iribarne y Pyshnov 1990	NH <sub>3</sub>	261 – 268	--	5	1,03 ± 0,08
von Blohn y col. 2011	HCl	257 – 273	2 – 3	1 – 1,5	1,00 ± 0,09
von Blohn y col. 2011	HNO <sub>3</sub>	257 – 273	2 – 3	1 – 1,5	0,99 ± 0,08
von Blohn y col. 2011	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	257 – 273	2 – 3	1 – 1,5	0,64 ± 0,11
Snider y col. 1992	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	258 – 273	9 – 24	< 0,4	0,24 ± 0,07
Iribarne y col. 1990	SO <sub>2</sub>	250 – 265	2 – 3		0,65 ± 0,06
Iribarne y col. 1990	SO <sub>2</sub>	250 – 265	1,0; 1,8		0,78 ± 0,06
Presente trabajo	CH <sub>3</sub> COOH	263 – 272	2; 4	(0,1 – 1,2)	0,1 ± 0,1

Hasta el presente, sólo se tiene conocimiento de un trabajo en el que se determinó de manera aproximada el coeficiente de retención del CH<sub>3</sub>COOH. Voisin y colaboradores [2000] hicieron mediciones de campo y obtuvieron como resultado que R>0,5 para este compuesto. Al ser un trabajo realizado en condiciones ambientales, tanto la temperatura como el LWC varían de manera notable a lo largo de un solo experimento, por lo que la comparación con los obtenidos en el presente trabajo es sumamente difícil.

Por otro lado, es importante destacar que se construyó un dispositivo experimental y se puso a punto una técnica que permite calcular el coeficiente de retención a partir de datos de concentración medidos, sin tener que recurrir a extrapolaciones de la ley de Henry para temperaturas por debajo de 0 °C.

## CAPITULO 4

### Simulaciones con dinámica molecular.

*En el presente capítulo se presentarán primeramente los estudios de densidad y entalpía hechos para la mezcla de agua con acetona. Posteriormente, se mostrarán los estudios hechos para analizar la interacción entre una molécula de ácido acético y una superficie de agua y de hielo, así como los resultados obtenidos.*

#### 4.1 Antecedentes

Las propiedades físicas macroscópicas siempre son promedios sobre un ensamble estadístico representativo de sistemas moleculares. Esto significa que conocer una sola estructura, aunque se trate de la estructura del mínimo global, no es suficiente.

Mientras que las simulaciones moleculares proveen detalles a nivel atómico de las estructuras y los movimientos, esos detalles no son relevantes a la hora de estudiar las propiedades macroscópicas de interés. Es aquí donde entra en juego la mecánica estadística, dando el marco teórico que permite considerar grupos de átomos como una sola unidad y el tipo de cálculos que deben realizarse para obtener datos macroscópicos a partir de ensamblajes representativos de tamaños reducidos.

Para obtener un ensamble representativo, se dispone de dos métodos: simulaciones con Monte Carlo, y simulaciones con Dinámica Molecular (DM). Para el análisis de eventos dinámicos, el segundo método es más apropiado.

El método de DM requiere un modelo molecular para los componentes del sistema y un potencial de interacción (Potencial de Coulomb y de Lennard-Jones) entre ellos, de modo que la fuerza que actúa sobre cada átomo del sistema pueda ser calculada y a partir de allí integrar las ecuaciones de movimiento. Por lo general, las interacciones del sistema se definen en términos de la energía potencial total, en función de las posiciones de las partículas.

En el presente estudio de la captura y absorción de gases traza por parte de gotas de agua y cristales de hielo se utilizó el *software* GROMACS, ya que es una herramienta versátil para llevar a cabo simulaciones de DM y minimización de energía.

## 4.2 Objetivos particulares

Con el objetivo principal de estudiar la interacción entre partículas de nube y especies contaminantes, en esta etapa del trabajo se propusieron los siguientes objetivos:

- Estudiar la interacción entre acetona y ácido acético con el agua mediante simulaciones con DM.
- Analizar la interacción entre una molécula de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  con una superficie de agua y una superficie de hielo.

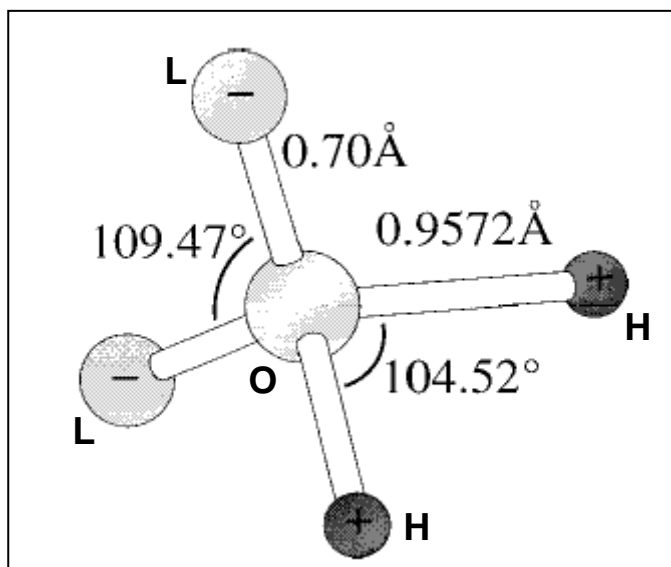
## 4.3 Modelo de agua: TIP5PE

En química computacional, los modelos clásicos del agua se usan para simular clusters de agua, agua líquida y soluciones acuosas.

Muchos modelos han sido propuestos, pudiendo clasificarse de acuerdo a la cantidad de puntos usados para definir el modelo (es decir, átomos y puntos de carga eléctrica extra llamados *dummies*); si la estructura es rígida o flexible, y si el modelo incluye o no efectos de polarización.

El modelo de 5 sitios coloca las cargas negativas en los átomos *dummies* (llamados L) que representan los “*lone pairs*” del átomo de oxígeno, con una geometría tetraédrica (ver Figura 4.1). Debido principalmente al alto costo computacional, los modelos de 5 puntos no fueron desarrollados hasta el año 2000, cuando fue publicado el modelo TIP5P de Mahoney y Jorgensen [2000]. Este modelo reproduce mejor la función de distribución radial y la temperatura de máxima densidad del agua, además de la constante dieléctrica y la constante de difusión [Mahoney y Jorgensen, 2000, 2001]. El modelo TIP5PE es una reparametrización de TIP5P para ser usado con las sumas de Ewald [Rick, 2004].

**FIGURA 4.1.** Geometría de la molécula de agua TIP5PE.



Se supone que las interacciones entre los átomos ocurren de a pares, lo cual es suficiente para proveer los rasgos más significativos de las fuerzas interatómicas. La primera es la repulsión a rangos cortos y la segunda es la atracción en cierto rango de separación. El potencial más conocido que cumple con esto es el potencial de Lennard-Jones. El mínimo de este potencial se encuentra en la posición  $r_{\min}=\sigma^{1/6}$ , y allí la energía potencial  $U$  tiene el valor mínimo  $U(r_{\min})= -\varepsilon$ .  $\sigma$  es la distancia (finita) en la que el potencial entre las partículas es cero, mientras que  $\varepsilon$  es la profundidad del potencial. Para un par de átomos  $i$  y  $j$  localizados en  $\mathbf{r}_i$  y  $\mathbf{r}_j$ , la energía potencial es:

$$U_{LJ} = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (4.1)$$

donde  $r_{ij}$  es la distancia entre el par de átomos,  $\sigma$  tiene unidades de distancia, mientras que  $\varepsilon$  posee unidades de energía  $\text{mol}^{-1}$ .

La energía potencial total se calcula como la suma de los pares, donde se ha incluido la energía electrostática, mediante la ecuación

$$U_{mn} = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n \left\{ \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \right\} \quad (4.2)$$

donde  $q_i$  y  $q_j$  son las cargas de los átomos  $i$  y  $j$  respectivamente.

En la Tabla 4.1 se listan los principales valores usados en las simulaciones para el agua TIP5PE.

**TABLA 4.1.** Valores de los parámetros utilizados en las simulaciones.

Átomo	q (e)	$\sigma$ (Å)	$\varepsilon$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
H	0,241	0	0
L	-0,241	0	0
O	0	3,097	0,7448

#### 4.4 Estudio de la mezcla de agua con acetona

Inicialmente, se comenzó con el estudio de las propiedades de la mezcla entre agua TIP5PE y acetona ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ). La elección de esta molécula se basó principalmente en la similitud geométrica entre la acetona y el ácido acético. En particular, influyó la presencia del grupo metilo ( $\text{CH}_3$ ) y sus representaciones en los diferentes modelos disponibles en la literatura. Se decidió estudiar algunas propiedades de la mezcla de acetona de distintos modelos con agua TIP5PE.

#### 4.4.1 Modelos de acetona

Existen varios modelos de  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  en la bibliografía. Pueden citarse entre ellos: FMHK [Ferrario y col., 1990], OPLS [Jorgensen y col., 1990], KBFF-WS [Weerasinghe y col., 2003] y CHARMM27 [Martin y Bidy, 2005]. Los primeros modelos de acetona (FMHK y OPLS) no fueron probados en solución con el agua debido a las limitaciones computacionales de la época. Ya en 2003, con un mayor potencial de cálculo, Weerasinghe y colaboradores [2003] encontraron que los modelos pioneros no reproducían los datos experimentales disponibles, tanto para la acetona pura como en la solución con agua. Por lo tanto, desarrollaron un modelo propio de la molécula de acetona (llamado KBFF-WS), cuyos parámetros fueron ajustados usando la teoría de Kirkwood-Buff [Ben-Naim, 1992]. Weerasinghe y colaboradores llevaron a cabo simulaciones de soluciones de acetona-agua con un mejor rendimiento. El modelo KBFF-WS es particularmente simple, pues mientras que la molécula de acetona real tiene 10 átomos ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ) el modelo tiene sólo cuatro puntos (uno representando al O, uno al C y dos a los grupos metilos), esto tiene la ventaja de un notable ahorro de tiempo de cálculo frente a modelos más complejos. Por estas razones, se decidió empezar a trabajar con el modelo KBFF-WS de la acetona junto al TIP5PE del agua.

Una de las primeras características que se pretendía reproducir era la miscibilidad de las soluciones simuladas en cualquier fracción molar, ya que la mezcla binaria de  $\text{CH}_3\text{COCH}_3\text{-H}_2\text{O}$  es uno de los ejemplos más simples de dos componentes completamente miscibles en todas las fracciones molares. Se procedió a realizar simulaciones de mezclas de 50% acetona KBFF-WS, 50% agua TIP5PE en tiempos de simulación superiores a 20 ns. Sin embargo, en estas pruebas se observó separación de las componentes.

En un trabajo reciente, Jedlovsky y colaboradores [2009] llevaron a cabo simulaciones de la mezcla de acetona KBFF-WS con dos modelos de agua (SPC/E y TIP4P) y también habían encontrado que el modelo exhibe separación de fases. Con esta evidencia, se llegó a la conclusión de que el modelo KBFF-WS no es apto para simular soluciones con ninguno de los modelos usados para el agua. Weerasinghe y colaboradores [2003] habían llevado a cabo simulaciones de mezclas con agua en tiempos cortos (no mayores a 4 ns), y probablemente esa fue la razón por la que no observaron segregación.

Se decidió usar el modelo CHARMM27 para la  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ , ya que todavía no había sido usado en soluciones con agua. En este modelo se representa a todos los átomos de la molécula de la acetona, es decir: es un modelo de 10 puntos [MacKerell y col., 1995; 1998]. Se hicieron simulaciones con sistemas binarios de agua TIP5PE y acetona CHARMM27, obteniéndose también una separación entre las componentes.

Se decidió utilizar el modelo CHARMM27 para la acetona con una distribución de cargas modificada, al que se denominó CHARMM27 $\alpha$ q. Se debe destacar que no se trataba de proponer un nuevo modelo para la acetona, sino de

un modelo usado para estudiar el efecto del momento dipolar de la acetona en las mezclas.

Se llevaron a cabo simulaciones de las mezclas de  $\text{CH}_3\text{COCH}_3\text{-H}_2\text{O}$ , usando GROMACS v4.5.1. Se trabajó en el ensamble NPT, con 1600 moléculas en total en una caja cúbica con condiciones de contorno periódicas. Se eligió la cantidad de moléculas de  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  y de  $\text{H}_2\text{O}$  para obtener 15 concentraciones diferentes, variando la fracción molar de acetona,  $x_a$ , desde 0 a 1.

Uno de los puntos centrales en el estudio de las soluciones es el grado en que difieren las propiedades de la mezcla respecto a los líquidos puros. Las propiedades termodinámicas de una solución de dos líquidos A y B se expresan frecuentemente en términos de las funciones exceso. Por ejemplo, el exceso de entalpía  $H^{ex}$  es

$$H^{ex} = H_{mix} - H_{mix}^{ideal} \quad (4.3)$$

donde  $H_{mix}$  y  $H_{mix}^{ideal}$  son las entalpías de la mezcla real e ideal respectivamente. Las soluciones reales están compuestas por partículas para las cuales las interacciones A-A, A-B, y B-B son todas diferentes, mientras que en las soluciones ideales todas las interacciones son idénticas. La importancia de la entalpía de la mezcla radica en el hecho de que es una cantidad que puede ser medida experimentalmente.

El cálculo de la entalpía del sistema se realizó mediante la ecuación habitual:

$$\langle H \rangle = \langle U \rangle + p \langle V \rangle \quad (4.4)$$

donde los corchetes indican promedio temporal.  $U$  es la energía interna de la solución,  $p$  es la presión de referencia de la simulación y  $V$  es el volumen del sistema.

Para modificar el momento dipolar de la acetona original, se multiplicó a todas las cargas ( $q$ ) de la molécula por un factor  $\alpha$ . El criterio usado para elegir este factor y su dependencia con la fracción molar de acetona fue reproducir lo mejor posible los valores experimentales de exceso de entalpía para  $x_a=0,2$  y  $x_a=0,5$  y forzar  $\alpha=1$  cuando  $x_a=1$ . Se obtuvo entonces una ecuación polinómica de segundo grado para  $\alpha$ :

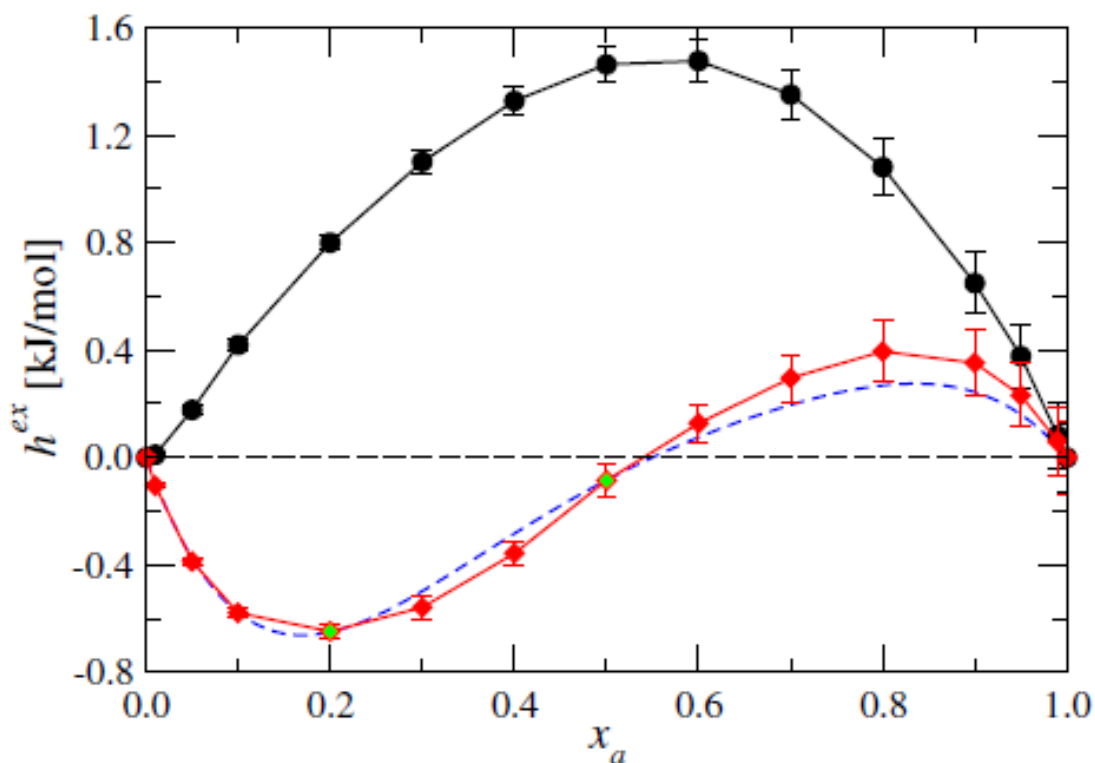
$$\alpha(x_a) = 0.0883 - 0.2385x_a + 1.1502x_a^2 \quad (4.5)$$

#### 4.4.2 Resultados

En la Figura 4.2 se grafica el exceso de *entalpía molar* ( $h_{ex}$ ) en función de la fracción molar de acetona en la mezcla. La línea de trazos azules corresponde a los datos experimentales [Benedetti y col., 1983], los círculos negros corresponden a los resultados de las simulaciones con el modelo CHARMM27, y los rombos rojos corresponden al modelo CHARMM27 $\alpha$ q. Los puntos marcados en verde indican los valores que fueron explícitamente ajustados. Se puede observar que

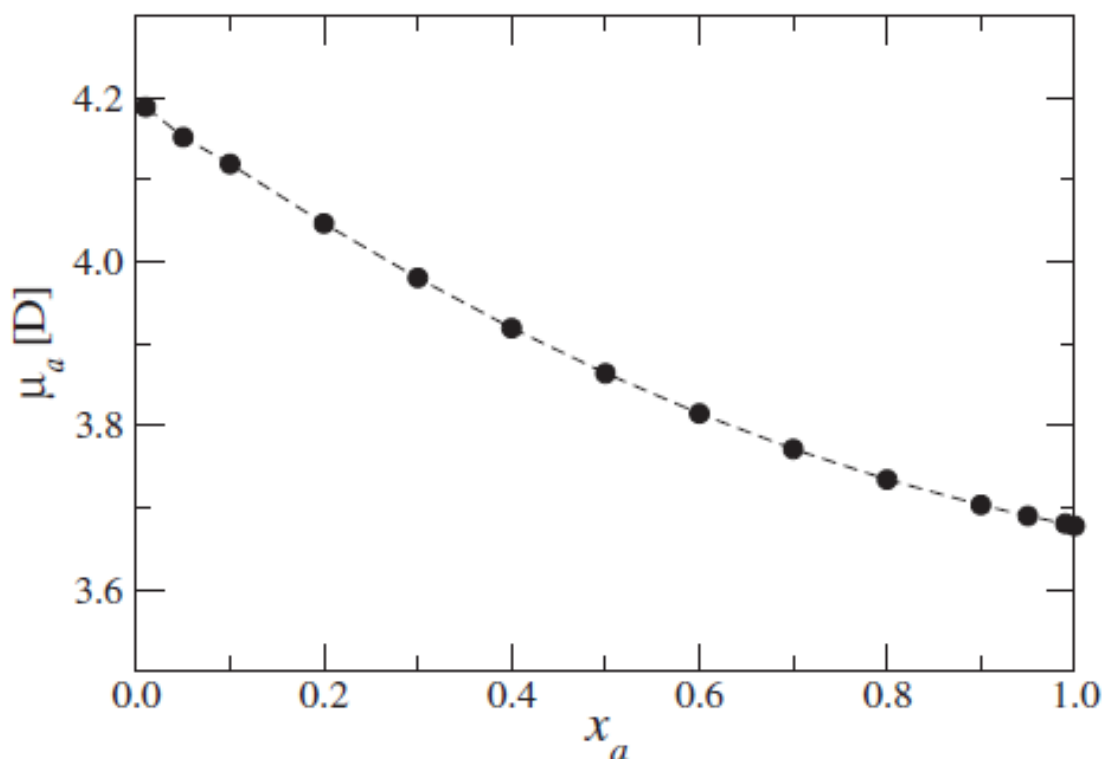
con el modelo CHARMM27 $\alpha$ q, el exceso de entalpía calculado coincide con el valor medido dentro del error de una desviación estándar.

**FIGURA 4.2.** Exceso de entalpía para la solución acetona-agua en función de la fracción molar de acetona.



Posteriormente se estudió el comportamiento del momento dipolar ( $\mu_a$ ) de la acetona en función de  $x_a$ , cuyos resultados pueden verse en la Figura 4.3. Desde el caso de acetona pura ( $x_a=1$ ) hasta el caso más diluido, se observó un incremento del momento dipolar de 3,68 D a 4,19 D. Esto sugiere que los efectos de polarización en la molécula de acetona son muy importantes, y que ignorarlos lleva a una dependencia errónea del exceso de entalpía con la fracción molar de acetona.

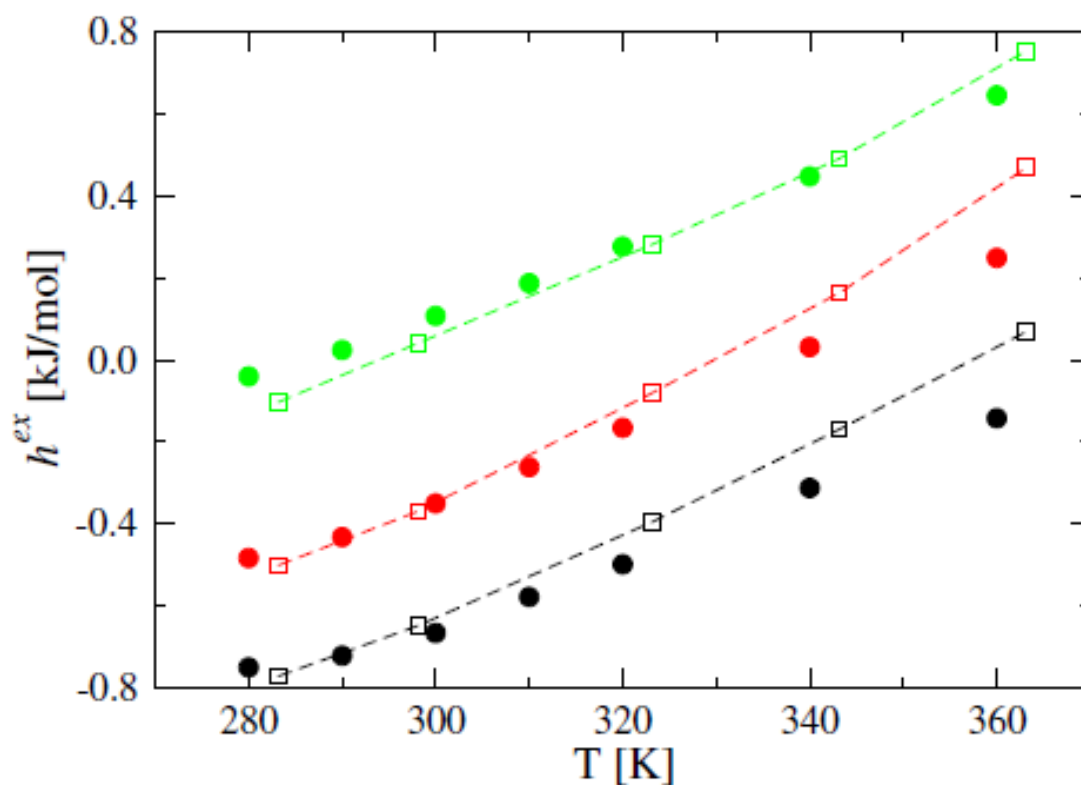
**FIGURA 4.3.** Momento dipolar de la acetona como función de su fracción molar.



En la Figura 4.4 se muestra el exceso de entalpía molar como función de la temperatura para tres concentraciones de acetona diferentes, calculado con el modelo CHARMM27 $\alpha$ q. Como los datos experimentales disponibles estaban medidos a una presión de 4 atm, las simulaciones se llevaron a cabo en esta misma condición, aunque los resultados no diferían de manera significativa con los correspondientes a 1 atm. Los símbolos negros corresponden a una fracción molar  $x_a=0,2$ , los símbolos rojos corresponden a  $x_a=0,4$  y los símbolos verdes, a  $x_a=0,6$ . Los círculos llenos son los resultados obtenidos con el modelo CHARMM27 $\alpha$ q, mientras que todos los cuadrados abiertos corresponden a los datos experimentales de Löwen y Schulz [1995]. El error porcentual se mantuvo por debajo del 25% para las tres fracciones molares analizadas.

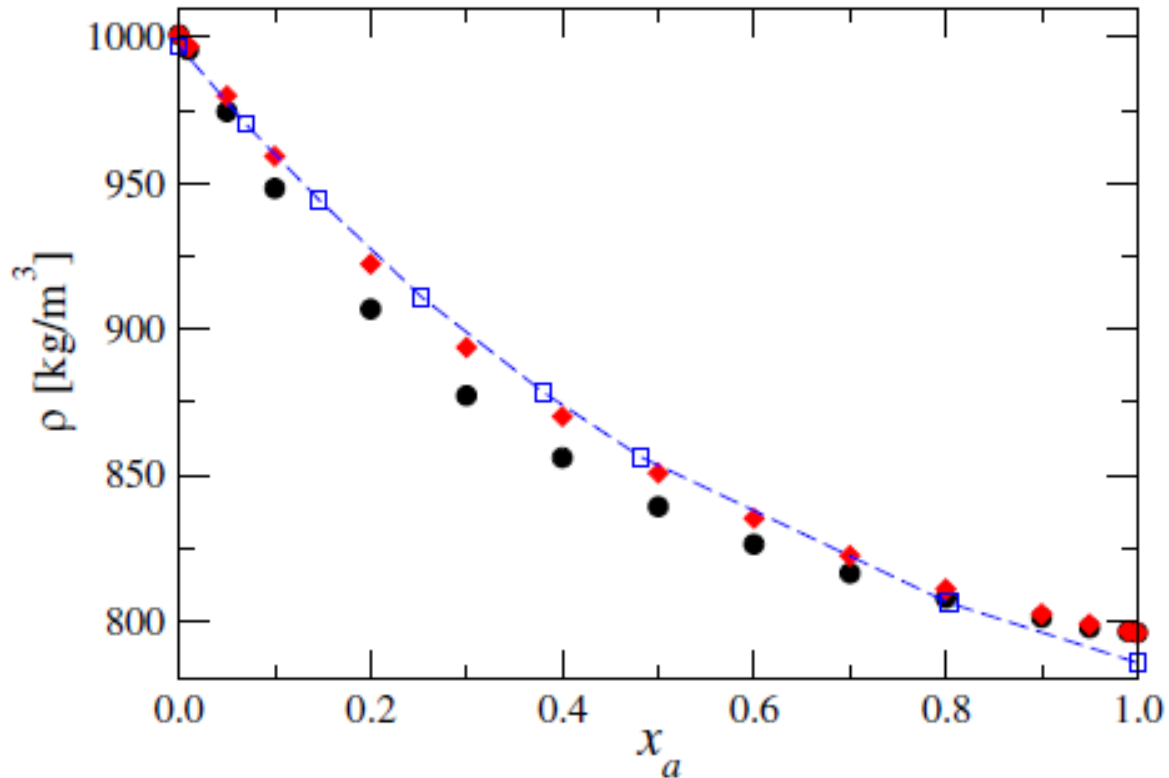


**FIGURA 4.4.** Exceso de entalpía molar en función de la temperatura para tres concentraciones de acetona diferentes.



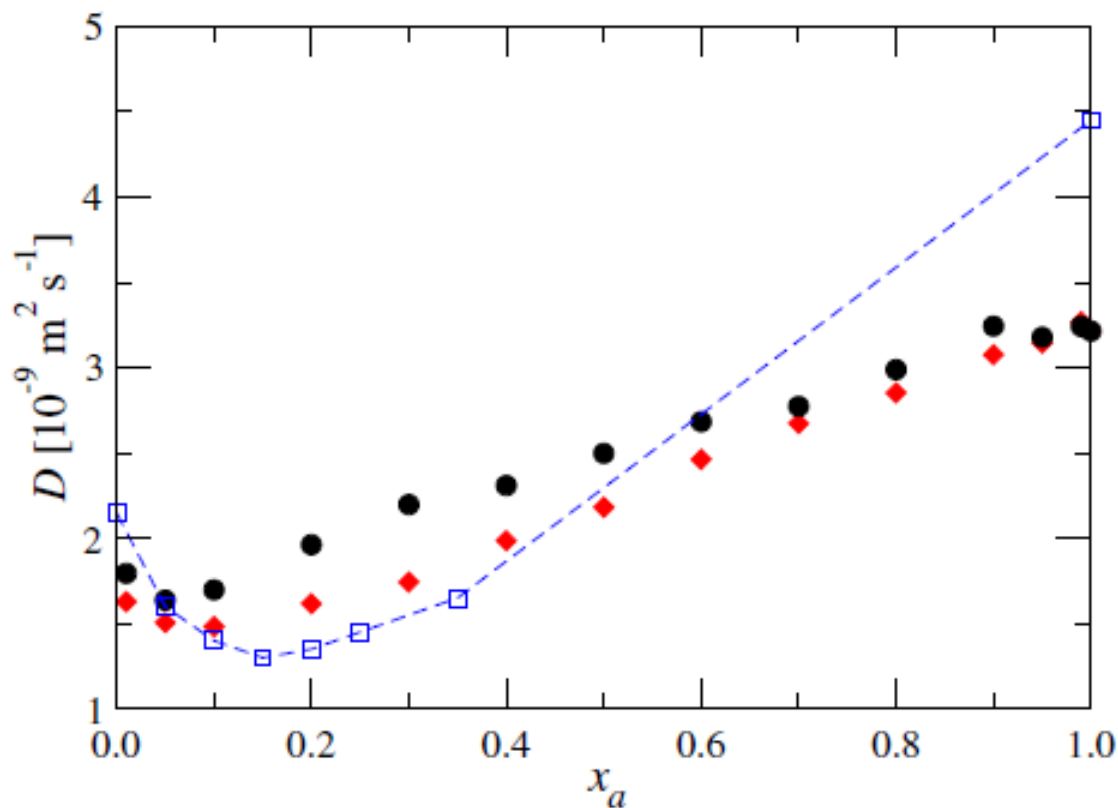
Por otro lado, se estudió el comportamiento de la densidad ( $\rho$ ) de la solución como función de su concentración, para  $T=300\text{K}$  y  $p=1\text{atm}$ , cuyos resultados se puede ver en la Figura 4.5. Los cuadrados azules abiertos corresponden a los datos experimentales de Thomas y colaboradores [1957], los círculos negros son los resultados obtenidos usando el modelo CHARMM27 y los rombos rojos, los resultados obtenidos con el modelo CHARMM27 $\alpha$ q. Aunque los resultados de CHARMM27 y CHARMM27 $\alpha$ q son similares, el modelo modificado provee una mejor predicción de los valores experimentales, especialmente para  $x_a < 0.8$ .

**FIGURA 4.5.** Densidad de la mezcla de agua con acetona.



En la Figura 4.6 se pueden ver los resultados obtenidos para el coeficiente de difusión de la acetona en función de su fracción molar. Los cuadrados azules abiertos corresponden a los datos experimentales de Toryanik y colaboradores [1987], los círculos negros son los resultados de las simulaciones usando el modelo CHARMM27 sin modificar, mientras que los rombos rojos corresponden a los resultados obtenidos con el modelo CHARMM27 $\alpha$ q. Aunque las simulaciones también detectan un mínimo, el comportamiento general es más débil que el experimental. Es importante notar que para soluciones diluidas, el modelo CHARMM27 $\alpha$ q da valores de  $D$  más próximos a los experimentales que el modelo sin modificar. Para concentraciones molares mayores, ambos modelos producen esencialmente el mismo coeficiente de difusión.

**FIGURA 4.6.** Coeficiente de difusión de la mezcla como función de la fracción molar de acetona.



#### 4.4.3 Conclusiones

Los resultados obtenidos con este modelo reproducen adecuadamente el exceso de entalpía experimental, lo cual sugiere que los efectos de la polarización deben ser tenidos en cuenta en los modelos.

Actualmente se dispone de modelos para casi cualquier molécula de interés. Sin embargo, la mayoría están contruidos por términos aditivos, sin correcciones por muchos cuerpos ni efectos locales que tomen en cuenta el ambiente que rodea a la molécula. Con este estudio de la mezcla de acetona y agua se pudo comprobar que estos efectos deben tenerse en cuenta para reproducir adecuadamente las propiedades del sistema.

Los resultados de este trabajo han sido publicados recientemente [Pereyra y col., *Chemical Physics Letters* 507, pp. 240-243. 2011].

## 4.5 Estudio del comportamiento del ácido acético frente a hidrometeoros

Se estudió el problema de captura de una molécula de ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) por parte de una capa de agua y de hielo. Para ello, se realizaron diversas simulaciones tanto de agua como de hielo, con distintas configuraciones, con el objetivo de estudiar el comportamiento de la molécula de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  frente a las superficies.

### 4.5.1 Modelos de ácido acético

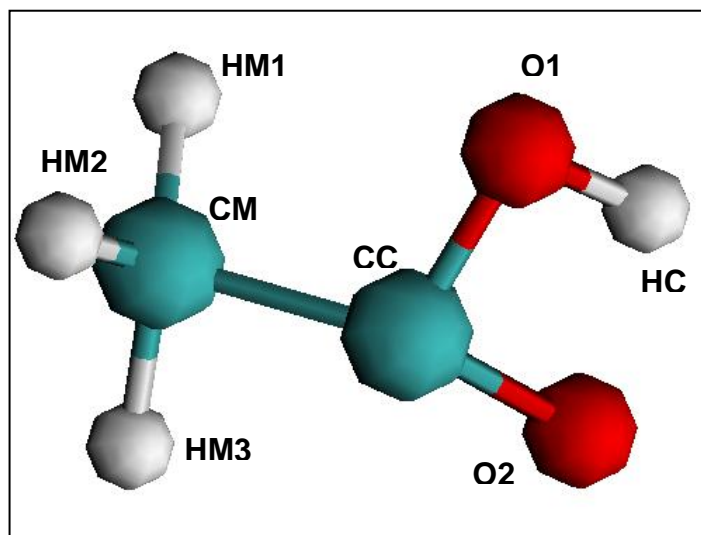
En la búsqueda bibliográfica previa, se encontró que la mayoría de los modelos disponibles para el  $\text{CH}_3\text{COOH}$  representan al metilo como un solo punto, a excepción del modelo CHARMM27, descrito por Kammath y colaboradores [2004], al que se denominó CHARMM-K. En la Tabla 4.2 se listan los parámetros utilizados para los potenciales de Lennard-Jones que se definieron en la ecuación 4.1.

**TABLA 4.2.** Valores de los parámetros utilizados en las simulaciones.

Átomo	$q_i$ (e)	$\sigma$ (Å)	$\epsilon$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
CM	-0.30	3.671	0.3347
CC	0.75	3.564	0.2928
O1	-0.61	3.154	0.6363
O2	-0.55	3.029	0.5018
HM	0.09	2.352	0.9204
HC	0.44	0.4	0.1924

En la Figura 4.7 se esquematiza la molécula de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Para identificar a los diferentes átomos, se agregó una letra **M** para los pertenecientes al grupo Metilo y **C** para los del grupo Carbonilo. El Oxígeno está identificado por el número de enlaces a otro átomo de Carbono.

**FIGURA 4.7.** Diagrama de la molécula de ácido acético CHARMM-K.



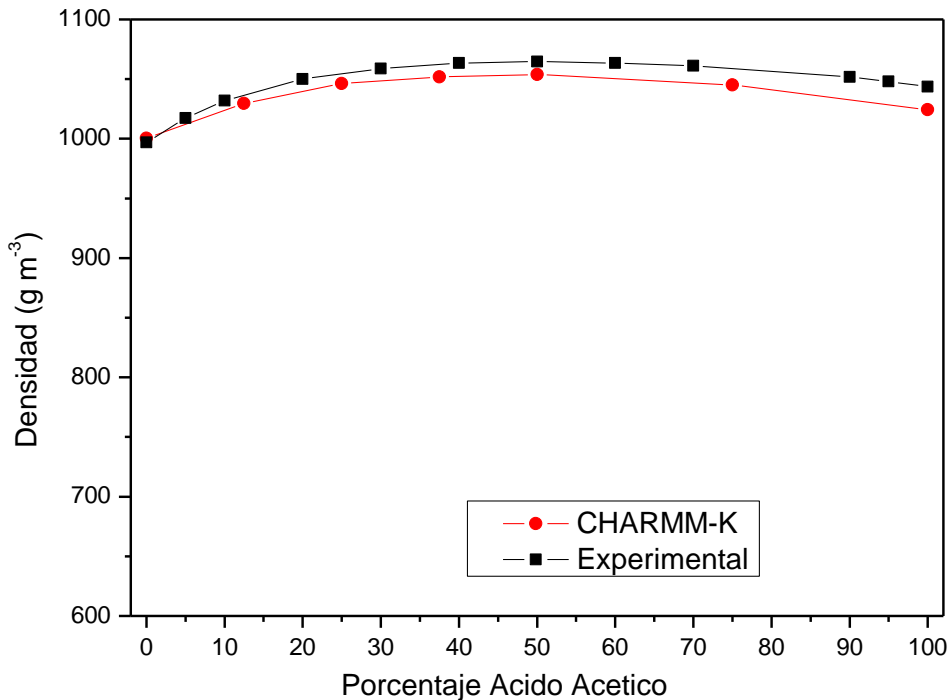
## 4.5.2 Simulaciones con agua líquida

### 4.5.2.1 Estudio de la densidad de la mezcla

Se estudió el comportamiento de la densidad en mezclas de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ - $\text{H}_2\text{O}$ , con agua TIP5PE, usando GROMACS v4.5.1. Se trabajó en el ensamble NPT, con 1600 moléculas en total en una caja cúbica con condiciones de contorno periódicas. La temperatura a la que se llevaron a cabo las simulaciones fue de 300 K. Se eligió la cantidad de moléculas de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  y de  $\text{H}_2\text{O}$  para obtener 7 concentraciones diferentes, variando la fracción molar de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  desde 0 a 1.

En la Figura 4.8 se grafica la densidad de la mezcla en función del porcentaje de ácido acético. Los valores experimentales tomados de González y colaboradores [2004] se representan mediante cuadrados negros, mientras que los resultados obtenidos en las simulaciones son los círculos rojos. Esto sugiere que los modelos de agua TIP5PE y CHARMM-K son compatibles con los valores de densidad de la mezcla real.

**FIGURA 4.8.** Densidad de la mezcla agua-ácido acético en función de la cantidad de ácido acético presente.

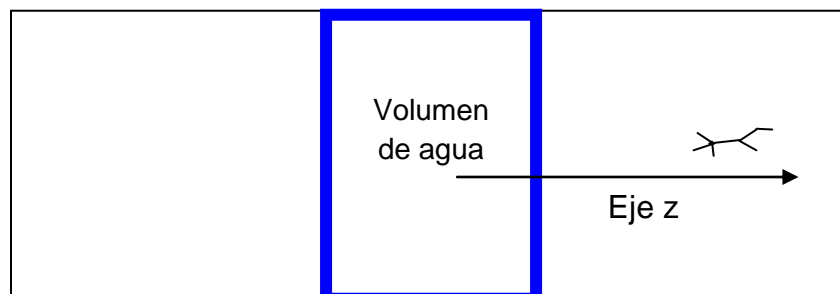


#### 4.5.2.2 Estudio de la fuerza de atracción a la gota

Para analizar el comportamiento del  $\text{CH}_3\text{COOH}$  frente a una interfase agua-aire, se estudió el potencial de atracción o repulsión que siente una molécula de este compuesto en las proximidades de una superficie.

Se preparó un volumen de 1000 moléculas de agua, con condiciones de contorno periódicas para simular un plano infinito. Este fue ubicado en una región finita en el centro de una caja de dimensiones  $x = y = 3,11025 \text{ nm}$ ,  $z = 15,00000 \text{ nm}$ , como puede verse esquemáticamente en la Figura 4.9. Cabe aclarar que la superficie de agua se encontraba en la posición  $z = 1,7 \text{ nm}$ .

**FIGURA 4.9.** Esquema del sistema utilizado para simular una molécula de ácido acético frente a una superficie de agua.



Se definió el sistema de coordenadas con el eje  $z$  normal a la interfase agua-vapor. La posición de la molécula de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  frente a la capa de agua se describió mediante la coordenada  $z$  del átomo de carbono del grupo carboxílico,  $z_{\text{CC}}$ , y se llevaron a cabo las simulaciones con esa coordenada fija. Para mantener a la molécula de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  fija en su posición, fue necesario aplicar una fuerza externa  $F$ , cuyo valor fue monitoreado a lo largo de la simulación. La diferencia en energía libre de Helmholtz ( $\Delta A$ ) entre un estado de referencia  $A_0$  y el estado caracterizado por  $z_{\text{CC}}$ ,  $A(z_{\text{CC}})$ , puede ser expresada mediante:

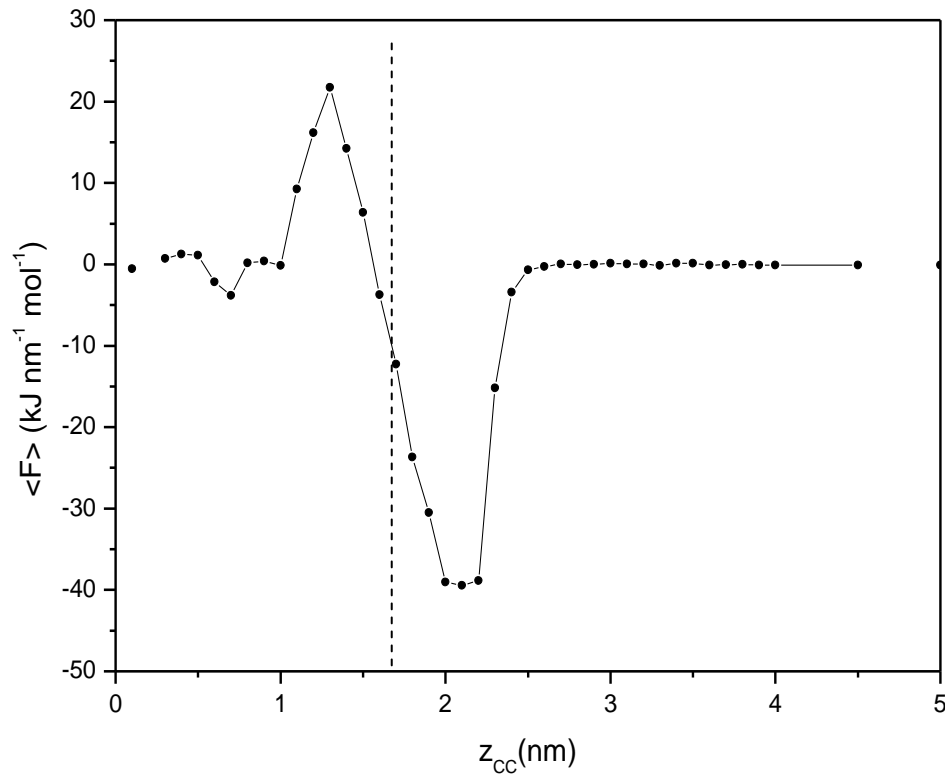
$$\Delta A = A(z_{\text{CC}}) - A_0 = - \int_{z_0}^{z_{\text{CC}}} \langle F(z) \rangle dz \quad (4.6)$$

donde los paréntesis triangulares indican promedio temporal de la componente  $z$  de la fuerza externa aplicada sobre la molécula de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Como estado de referencia se eligió un punto suficientemente alejado de la interfase, es decir, en la fase gaseosa, de modo que la fuerza promedio allí fuera cero. Por esto, para un  $z_{\text{CC}}$  correspondiente al interior de la capa de agua, el resultado de la ecuación 4.6 debería ser negativo para las moléculas solubles.

Las simulaciones se realizaron a tiempos largos (10 ns) para asegurar que el sistema llegue a un estado estacionario. En todos los casos, la temperatura fue de 300 K.

En la Figura 4.10 se grafica la fuerza promedio que sufre una molécula de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  en función de la posición de su átomo CC. Se ha indicado la posición de la interfase mediante una línea de trazos. Esta fuerza es calculada como el negativo de la fuerza externa ejercida sobre la molécula para mantenerla en la posición deseada. El error porcentual en el cálculo de la fuerza se mantuvo por debajo del 30%. Una fuerza negativa del lado derecho de la superficie de agua significa que la interfase atrae a la molécula de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , mientras que se observa una fuerza positiva (repulsión) en una zona por debajo de la superficie. A medida que la molécula se introduce en el volumen del agua, no es necesaria fuerza para mantenerla en una determinada posición, por lo que puede considerarse disuelta.

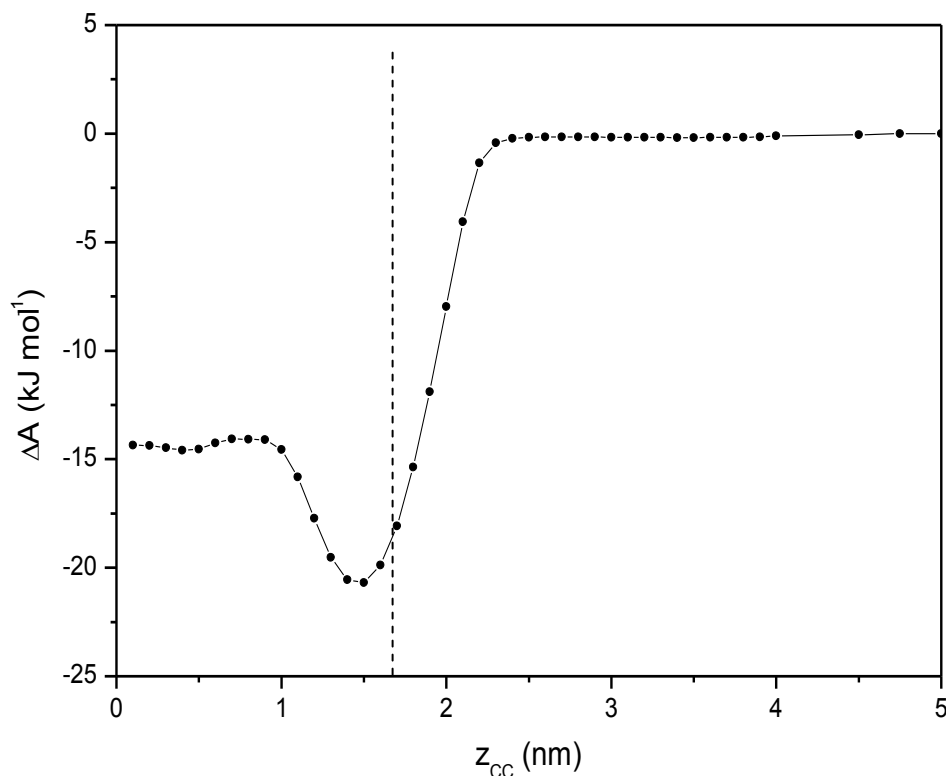
**FIGURA 4.10.** Fuerza de atracción de la molécula de ácido acético a la superficie de agua.



Mediante la ecuación 4.6, se puede obtener el perfil de la energía libre de Helmholtz como se ve en la Figura 4.11 en función de la posición del átomo CC, donde la línea de trazos indica la posición de la interfase. El decrecimiento de energía libre para el  $\text{CH}_3\text{COOH}$  en la región de la interfase es de  $20,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ , mientras que para el ácido acético completamente disuelto, el correspondiente valor es  $14,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ . De estos valores se deduce que la molécula de ácido acético tiene una afinidad más alta por la interfase vapor/agua que por el interior del volumen del agua.

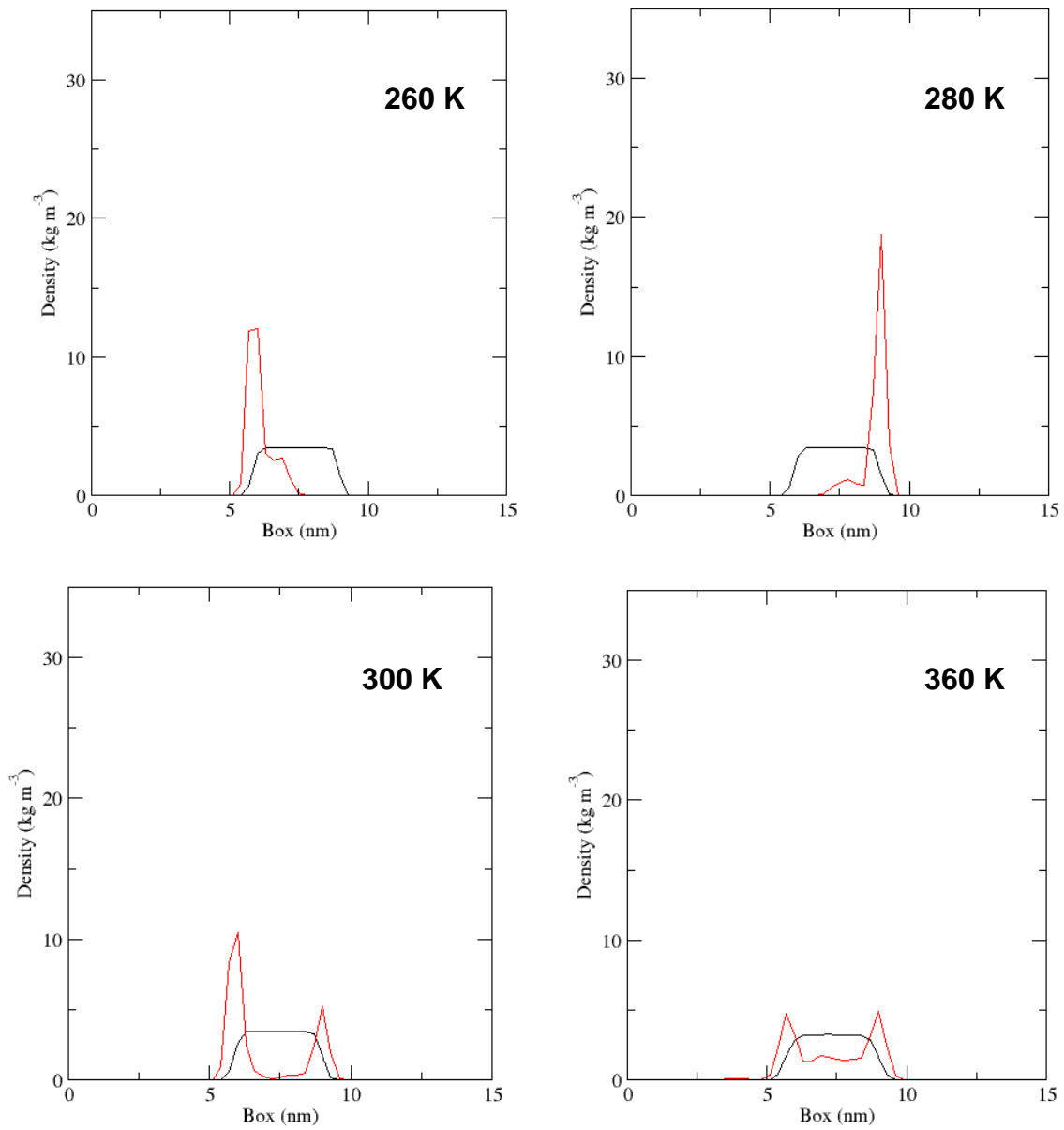


**FIGURA 4.11.** Energía de Helmholtz en función de la posición de la molécula de ácido acético.



Posteriormente, se llevaron a cabo simulaciones de DM en las cuales se puso una molécula de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  dentro de un volumen de agua y se le permitió mover con libertad. En la Figura 4.12 se grafican los perfiles de densidad para el agua y el  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , a diferentes temperaturas, en función del tamaño de la caja. Esta densidad da un registro de la cantidad de veces que una molécula se encuentra en una determinada posición. Estos perfiles han sido normalizados para que tengan la misma área y sea más sencilla su comparación. Puede observarse nuevamente una marcada preferencia del  $\text{CH}_3\text{COOH}$  por la interfase, moviéndose desde la posición inicial hasta la interfase más próxima y permaneciendo allí (a temperaturas relativamente bajas), mientras que a temperaturas altas se pudo observar que la molécula de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  difundía en el volumen, pero prefiriendo asimismo las interfases.

**FIGURA 4.12.** Perfiles de densidad para la mezcla de agua (línea negra) y ácido acético (línea roja) a distintas temperaturas.

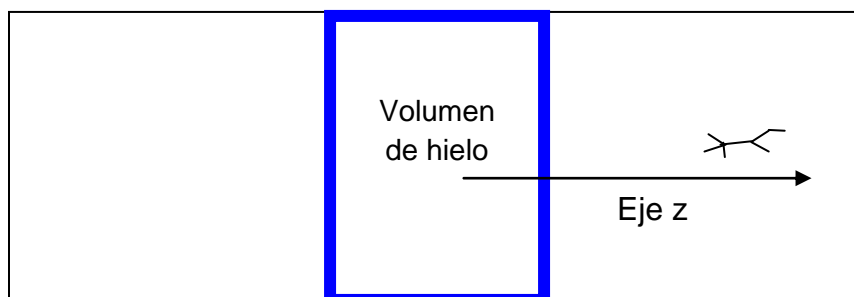


### 4.5.3 Simulaciones con hielo

#### 4.5.3.1 Estudio de la fuerza de atracción al hielo

En analogía a lo hecho para el estado líquido, se llevaron a cabo simulaciones para estudiar la fuerza de atracción de una molécula de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  por parte de una superficie de hielo, como se puede ver en la Figura 4.13.

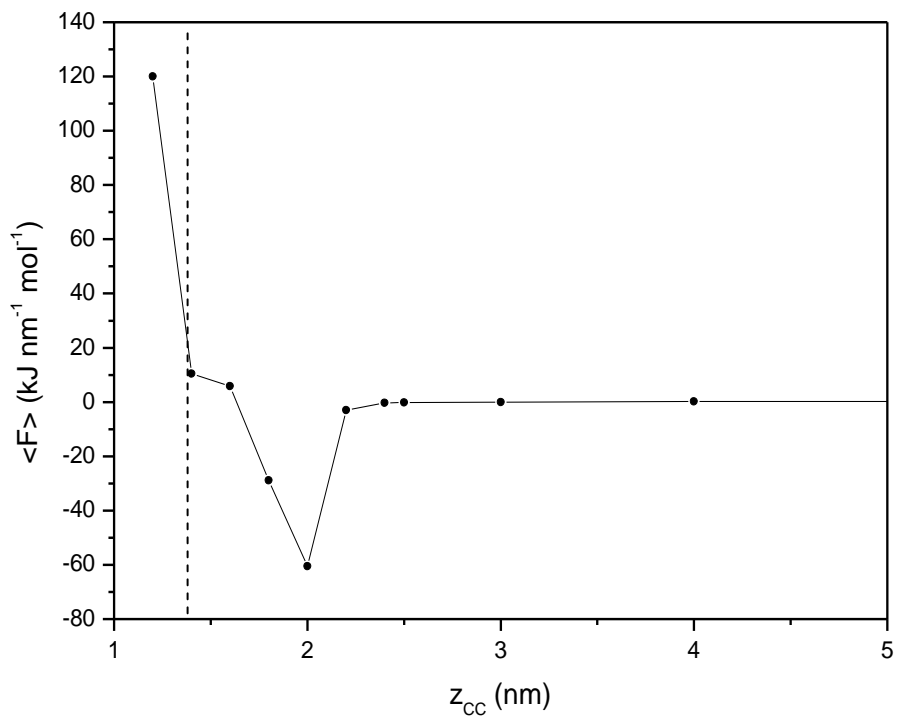
**FIGURA 4.13.** Esquema del sistema usado para simular una molécula de ácido acético frente a una superficie de hielo.



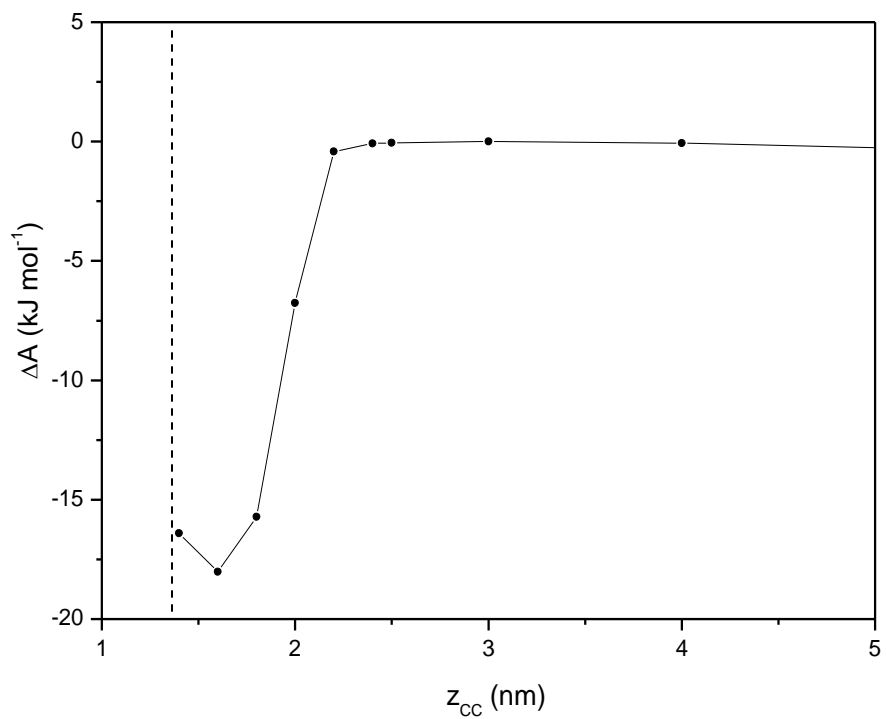
Se aplicó una fuerza externa para mantener fija a la molécula de soluto en una posición  $z$ , descrita mediante la posición del átomo de carbono del grupo carboxílico,  $z_{\text{CC}}$ . El eje  $c$  del cristal se dispuso paralelo al eje  $z$  de coordenadas, de modo que se realizaron las simulaciones para la cara basal del hielo  $\{0001\}$ . El sistema consistió en 768 moléculas de agua en un arreglo cristalino y una molécula de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Se trabajó a 260 K.

En la Figura 4.14 se grafica la fuerza promedio que sufre una molécula de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  en función de la posición del átomo CC. Cabe aclarar que la interfase de hielo estaba en la posición  $z = 1,3$  nm, la cual ha sido marcada mediante una línea de trazos. La fuerza promedio se calcula como el negativo de la fuerza externa ejercida sobre la molécula para mantenerla en la posición deseada. En este caso, se ve que la fuerza de repulsión aumenta notablemente cuando se trata de forzar a la molécula a ingresar a la capa de hielo. De hecho, no fue posible llevar a cabo simulaciones dentro del volumen de hielo ya que la fuerza tendía rápidamente a infinito, por lo cual las simulaciones fueron hechas hasta la interfase. Integrando estos valores con la ecuación 4.6, se puede obtener el perfil de la energía libre de Helmholtz como se ve en la Figura 4.15, donde la línea de trazos indica la posición de la interfase.

**FIGURA 4.14.** Fuerza de atracción de la molécula de ácido acético a la superficie de hielo, cara basal.



**FIGURA 4.15.** Energía de Helmholtz en función de la distancia a la superficie de hielo, cara basal.



Se puede observar que el perfil de energía libre decrece al aproximarse la molécula de ácido a la superficie del hielo desde la fase gaseosa.  $\Delta A$  alcanza un mínimo, correspondiente a un sitio de adsorción estable, con un valor de energía de  $-18,02 \text{ kJ mol}^{-1}$ , lo cual está en buen acuerdo con los resultados de Compoin y colaboradores [2002], que obtuvieron un valor de  $-18 \text{ kJ mol}^{-1}$  en sus simulaciones de adsorción de una molécula de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  en hielo.

#### 4.5.3.2 Estudio del congelamiento

Posteriormente, para estudiar el congelamiento, se cambió totalmente la configuración del sistema para trabajar con volúmenes y no con superficies. Para ello se colocaron 768 moléculas de agua en un arreglo cristalino y 768 moléculas de agua en estado líquido, más una molécula de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . El tamaño de la caja fue elegido para que el sistema estuviera exactamente contenido. Las simulaciones se llevaron a cabo en tiempos largos (10 ns). Se hicieron simulaciones a 260 K, permitiendo que el cristal creciera, forzando mediante condiciones periódicas a que el agua estuviera rodeada de hielo. La vista en la Figura 4.16 es desde el plano basal. En las simulaciones para estudiar el congelamiento, se observó que el  $\text{CH}_3\text{COOH}$  se mantenía siempre en la zona líquida, mientras era cercada por el hielo. Finalmente, la molécula de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  era incorporada a la red cristalina, generando un defecto al desplazar una molécula de agua (Figura 4.16.b).

Estas simulaciones fueron llevadas a cabo para las diferentes caras cristalinas en la interfase agua-hielo (basal  $\{0001\}$ , prismática principal  $\{1010\}$  y prismática secundaria  $\{1-210\}$ ), ya que se ha sugerido que el mecanismo por el cual crece el hielo puede ser diferente dependiendo de la tasa de crecimiento y de la estructura de la interfase [Nada y Furukawa, 2005]. Luego, se colocaron una o dos moléculas de ácido acético para investigar si alteraban o no el crecimiento del hielo. En la Tabla 4.3 se presentan ver los resultados obtenidos. Se puede observar que incorporar una sola molécula de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  en cualquiera de los planos de crecimiento del cristal es energéticamente indiferente. Del mismo modo, puede observarse que a la energía total del cristal creciendo en su plano prismático secundario no le afecta la presencia de una o dos moléculas de ácido acético.

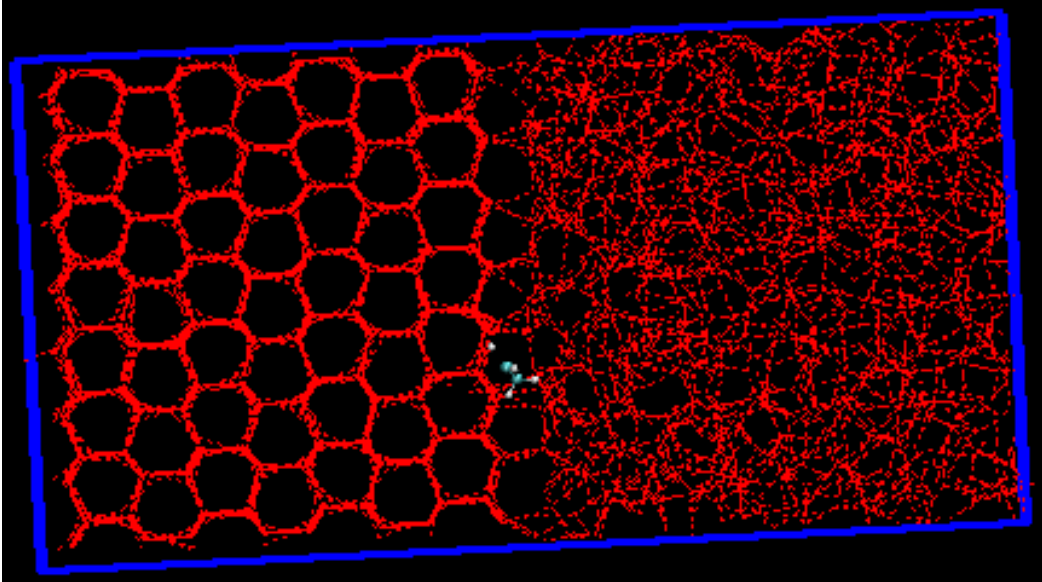
**TABLA 4.3.** Valores obtenidos para las energías según las caras cristalinas y la cantidad de moléculas de CH<sub>3</sub>COOH presentes en las simulaciones.

Cara del hielo	Número de moléculas de ácido acético	Energías [kJ mol <sup>-1</sup> ]		
		U potencial	K cinética	E total
Basal	0	-51,20	6,48	-44,72
Basal	1	-50,27	6,50	-43,77
Principal	0	-49,75	6,48	-43,27
Principal	1	-50,14	6,49	-43,65
Secundaria	0	-51,52	6,48	-45,04
Secundaria	1	-51,86	6,49	-45,37
Secundaria	2	-52,18	6,50	-45,68

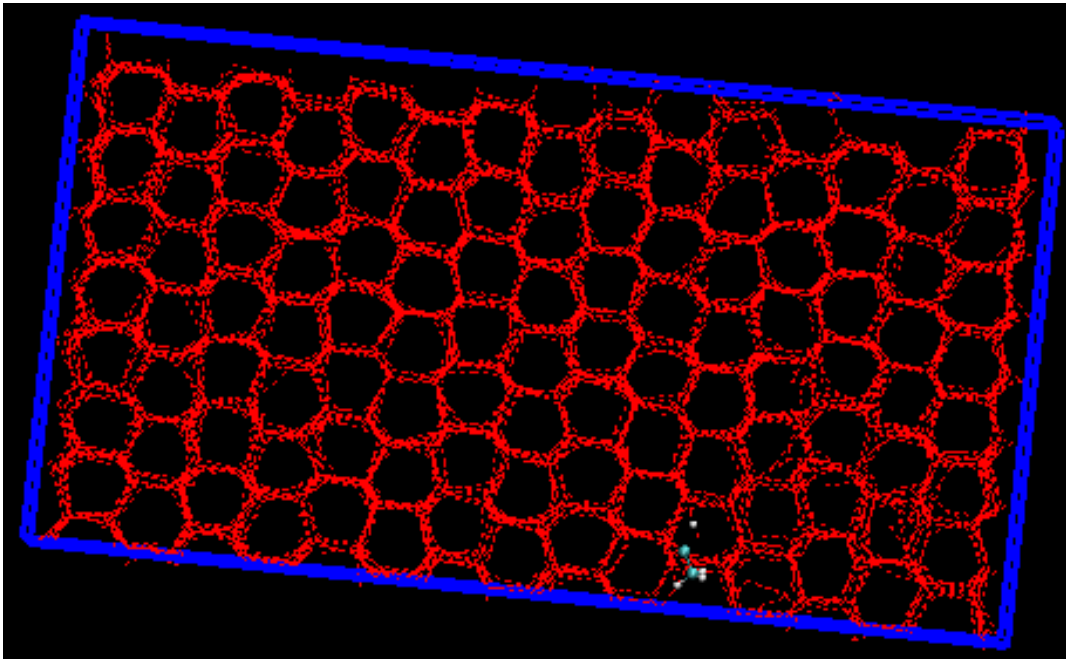
Finalmente, se colocaron 768 moléculas de agua en un arreglo cristalino y 768 moléculas de agua en estado líquido, más una molécula de CH<sub>3</sub>COOH. El tamaño de la caja fue elegido para que hubiera interfases agua-hielo y agua-vacío, para estudiar la preferencia del ácido acético. Las simulaciones se llevaron a cabo con 10 ns y a 260 K, favoreciendo el crecimiento del cristal de hielo. En la Figura 4.17.a se puede observar el sistema al inicio de la simulación, mientras que en la Figura 4.17.b, se ve una imagen del sistema al final. Como puede observarse, la molécula de CH<sub>3</sub>COOH es segregada por el cristal a medida que éste crece, manteniéndose en la zona líquida hasta quedar en la interfase agua-vacío.

**FIGURA 4.16.** Estudio del congelamiento de un volumen de agua y hielo con una molécula de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  inmersa. Vista desde el plano basal.

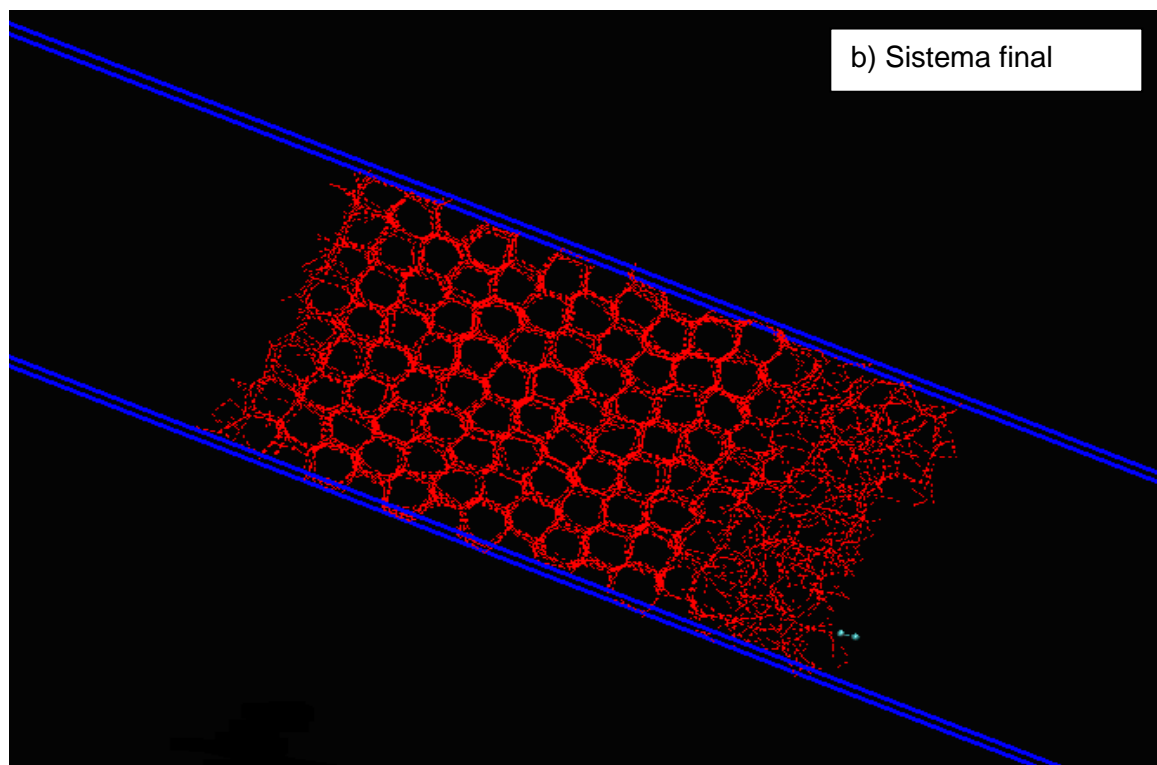
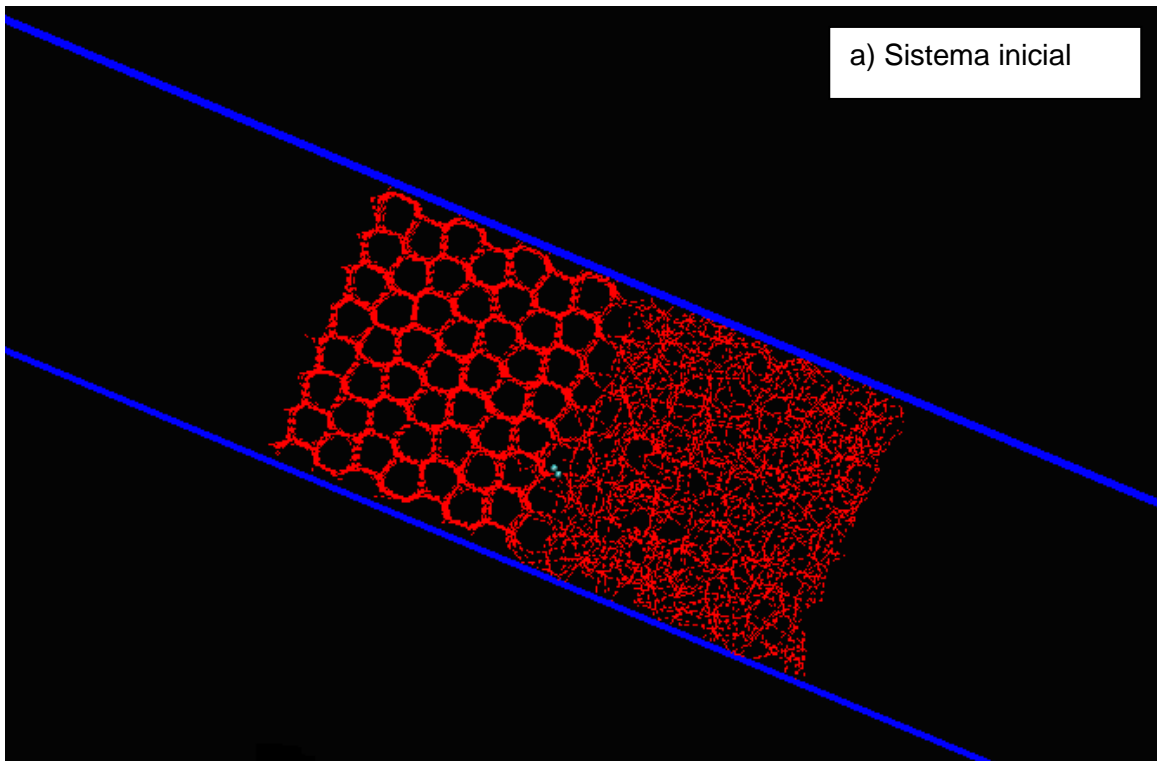
a) Sistema inicial



b) Sistema final



**FIGURA 4.17.** Estudio del rechazo de una molécula de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  al congelar un volumen de agua y hielo. Vista desde el plano basal.





## 4.6 Conclusiones

A lo largo de este trabajo, se ha podido estudiar en detalle la interacción entre las moléculas de agua TIP5PE, tanto líquida como sólida, con el ácido acético CHARMM-K.

En los estudios de densidad de la mezcla, se observó una buena representación de los valores experimentales disponibles, lo que apoya el uso del modelo CHARMM-K para el ácido acético en las simulaciones.

Se llevaron a cabo simulaciones que indican una alta preferencia del  $\text{CH}_3\text{COOH}$  por la superficie tanto de agua como de hielo. Esto está de acuerdo con resultados de Sokolov y Abbatt [2002], quienes midieron adsorción de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  en hielo, encontrando una fuerte interacción entre este compuesto y la superficie.

Se obtuvo el valor de energía para la adsorción de una molécula de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  en hielo, en buen acuerdo con resultados previos.

En los casos estudiados de congelación, con una molécula de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  inmersa en el líquido, se pudo observar un efecto de segregación, siendo el contaminante rechazado por el frente de congelación a medida que éste avanza. En estudios recientes con otros contaminantes, también ha sido observado este efecto. Vrbka y Jungwirth [2007] estudian congelamiento de soluciones de agua con cloruro de sodio, encontrando el mismo efecto de segregación. Esto está de acuerdo con los resultados obtenidos en el Capítulo 3, en el que se estudió la retención de ácido acético al crecer partículas de hielo mediante el proceso de acreción. Los resultados obtenidos indicaron que la retención del ácido acético es sólo de un 10%, lo cual indica que la mayor parte de este compuesto ha sido liberado durante el crecimiento del hielo.

También se ha podido observar, desde un punto de vista energético, que la incorporación a la red cristalina de unas pocas moléculas de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  no produce cambios significativos. Este resultado parece estar de acuerdo con trabajos experimentales recientes que han mostrado que el  $\text{CH}_3\text{COOH}$  en muy pequeñas cantidades no altera el crecimiento normal del cristal de hielo [Libbrecht, 2005; Libbrecht y Bell, 2010; Knepp y col. 2009]. Pluharova y colaboradores [2010] estudiaron nucleación de hielo en presencia de ácido pentanoico y pentanol, encontrando que la presencia del ácido no afecta a los tiempos ni a la cinética del mecanismo.

Es importante destacar que los resultados en agua indican una alta preferencia del ácido acético por la superficie del agua más que por el volumen. Esto parece apoyar la teoría propuesta por Djikaev y Tabazadeh [2003], quienes atribuyen las diferencias halladas entre los valores de captura de gases por gotas medidos y calculados al hecho de que la constante de la ley de Henry no toma en cuenta efectos de superficie.

## CAPITULO 5

### Conclusiones generales y perspectivas

Como fue explicado en el Capítulo 1, las nubes y las nieblas son sistemas dinámicos que pueden controlar las concentraciones de muchos componentes químicos en la atmósfera. Debido a la importancia de las nubes en la química troposférica, numerosos estudios han sido dedicados a la química de nubes. En particular, a la partición de gases atmosféricos (incluyendo ácidos carboxílicos) entre el aire y las gotas líquidas presentes en las nubes y las nieblas.

En esta tesis se llevó a cabo un estudio experimental y teórico sobre la interacción de las partículas de nube con un gas traza particular,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , en condiciones similares a las de las nubes reales.

Entre los avances más importantes logrados se pueden destacar:

- La construcción de dos dispositivos experimentales y la puesta a punto de métodos que permiten estudiar tanto la captura de contaminantes por gotas de nube, en función de la temperatura y del contenido de agua líquida, como la retención de contaminantes durante el proceso de acreción.

- En lo que respecta a la interacción de gotas y vapor de ácido acético en condiciones de nube cálida, este fue el primer trabajo de laboratorio donde se mide la captura de un gas traza por parte de gotas de nubes, caracterizadas por tamaños del orden de  $10 \mu\text{m}$  de diámetro, en condiciones controladas de temperatura y contenido de agua líquida.

- Los resultados obtenidos muestran que la razón de captura promedio de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  decrece a medida que aumenta la temperatura, lo cual está en acuerdo con estudios previos. Se encontró una importante discrepancia entre los valores medidos de la razón de captura del  $\text{CH}_3\text{COOH}$  y los valores teóricos acordes a la ley de Henry. Esta diferencia puede atribuirse a la adsorción superficial, ya que este proceso no está incluido en la definición de la ley de Henry. El número de moléculas de gas traza adsorbido en la superficie de las gotas puede exceder al número de moléculas disueltas en el volumen. En tal caso, la cantidad de gas capturado puede desviarse de la predicha por la ley de Henry, ya que la formulación sólo relaciona la presión del gas traza con su concentración en el volumen, sin incluir la superficie. Los resultados obtenidos mediante las simulaciones con Dinámica Molecular indican que la molécula de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  tiene una marcada preferencia por la superficie de un dado volumen de agua, lo cual corrobora esta hipótesis.

-Se puso a punto una técnica experimental que permite estudiar la retención de contaminantes atmosféricos mediante el proceso de acreción, en condiciones similares a las nubes convectivas reales, sin necesidad de estimar concentraciones mediante la extrapolación de la ley de Henry a temperaturas por debajo del punto de congelación. Se llevó a cabo un estudio para determinar el valor del coeficiente de retención del  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , siendo éste el primero realizado para este ácido. Los resultados muestran que el coeficiente de retención para  $\text{CH}_3\text{COOH}$  es  $\sim 0.1$  e independiente de la temperatura, contenido de agua líquida y velocidad de acreción, dentro del rango de variación de estos parámetros. Los estudios de congelación realizados con Dinámica Molecular muestran que una molécula de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  inmersa en el líquido va siendo segregada por el frente de congelación a medida que éste avanza. Esto está de acuerdo con los resultados obtenidos para el coeficiente de retención lo cual indica que la mayor parte de este compuesto ha sido liberado durante el crecimiento del hielo.

Sería importante extender el estudio realizado hasta aquí, para la interacción de otros gases traza solubles en agua de interés en la química atmosférica, apoyando el trabajo experimental con las simulaciones a nivel microscópico.

Otro tipo de trabajo que resultaría de interés sería la interacción de un mayor número de moléculas de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  frente a una capa de agua y de hielo. De este modo se podría estudiar si hay efectos de saturación a una dada concentración de ácido acético. Se podría investigar el crecimiento en las diferentes caras de un cristal de hielo y en cómo se ve afectada la QLL en cada una de ellas por la presencia de mayor número de moléculas de contaminante.

Se puede concluir que los resultados presentados en este trabajo constituyen un aporte original al estudio de la interacción entre las partículas de nube y un gas contaminante. Se contribuye, de esta manera, al avance en el conocimiento de las propiedades físico-químicas de esta interacción, con el fin de comprender los complejos mecanismos de captura y liberación de especies químicas por nubes y su efecto sobre la atmósfera.

## BIBLIOGRAFIA

- ANDREAE, M.O.; TALBOT, R.W.; ANDREAE, T.W.; HARRISS, R.C. Formic and acetic acid over the central amazon region, Brazil dry season. *Journal of Geophysical Research* 93, 1616-1624. 1988.
- ATKINS P.; DE PAULA, J. **Physical Chemistry**. Oxford University Press. 1150 pp. 2006.
- BARTH, M.C.; KIM, S.-W.; SKAMAROCK, W.C.; STUART, A.L.; PICKERING, K.E.; OTT, L. E. Simulations of the redistribution of formaldehyde, formic acid, and peroxides in the 10 July 1996 Stratospheric-Tropospheric experiment: radiation, aerosols, and ozone deep convection storm. *Journal of Geophysical Research* 112, 13310-13333. 2007.
- BEN-NAIM, A. **Statistical thermodynamics for chemists and biochemists**. Plenum, New York, U.S.A., 697 pp. 1992.
- BENEDETTI, A.V.; CILENSE, M.; VOLLET, D.R.; MONTONE, R.C. Thermodynamic properties of liquid mixtures. III. Acetone-water. *Thermochimica Acta* 66, 219-223. 1983.
- BORYS, R.D.; HINDMAN, E.E.; DEMOTT, P.J. The chemical fractionation of atmospheric aerosol as a result of snow crystal formation and growth. *Journal of Atmospheric Chemistry* 7, 213-239. 1988.
- CAPEL, P. D.; LEUENBERGER, C.; GIGER, W. Hydrophobic organic chemicals in urban fog. *Atmospheric Environment* 25, 1335-1346. 1991.
- COFER, W.R.; COLLINS, V.G.; TALBOT, R.W. Improved aqueous scrubber for collection of soluble atmospheric trace gases. *Environmental Science and Technology* 19, 557-590. 1985.
- COLLETT, J. L.; PREVOT, A. S. H.; STAEHELIN, J.; WALDVOGEL, A. Physical factors influencing winter precipitation chemistry. *Environmental Science and Technology* 25, 782-788. 1991.

- COLLETT, J.L.; HOAG, K.J.; SHERMAN, D.E.; BATOR, A.; RICHARDS, L.W. Spatial and temporal variations in San Joaquin Valley fog chemistry. *Atmospheric Environment* 33, 129-140. 1999.
- COMPOINT, M.; TOUBIN, C.; PICAUD, S.; HOANG, P.N.M.; GIRARDET, C. Geometry and dynamics of formic and acetic acids adsorbed on ice. *Chemical Physics Letters* 365, 1-7. 2002.
- CRUTZEN, P.J.; ARNOLD, F. Nitric acid cloud formation in the cold Antarctic stratosphere: a major cause for the springtime 'ozone hole'. *Nature* 324, 651 - 655. 1986.
- DIBB, J.E.; ARSENAULT, M. Shouldn't snowpacks be sources of monocarboxylic acids? *Atmospheric Environment* 36, 2513-2522. 2002.
- DIEHL, K.; MITRA, S.K.; PRUPPACHER, H.R. A laboratory study of the uptake of HNO<sub>3</sub> and HCl vapor by snow crystals and ice spheres at temperatures between 0 and - 40°C. *Atmospheric Environment* 29, 975-981. 1995.
- DIEHL, K., MITRA, S.K., PRUPPACHER, H.R. A laboratory study on the uptake of HCl, HNO<sub>3</sub> and SO<sub>2</sub> gas by ice crystals and the effect of these gases on the evaporation rate of the crystals. *Atmospheric Research* 47-48, 235-244. 1998.
- DIEHL, K., VOHL, O.; MITRA, S.K., PRUPPACHER, H.R. A laboratory and theoretical study on the uptake of sulfur dioxide gas by small water drops containing hydrogen peroxide under laminar and turbulent conditions. *Atmospheric Environment* 34, 2865-2871. 2000.
- DJIKAEV, Y. S.; TABAZADEH, A. Effect of adsorption on the uptake of organic trace gas by cloud droplets. *Journal of Geophysical Research* 108, 4689, 9pp. 2003.
- DOMINE, F.; THIBERT, E. Mechanism of incorporation of trace gases in ice grown from the gas phase. *Geophysical Research Letters* 23, 3627-3630. 1996.
- DOMINE, F.; REY-HANOT, L. Adsorption isotherms of acetone on ice between 193 and 213 K. *Geophysical Research Letters* 29, 1873-1876. 2002.

- DOMINE, F.; SHEPSON, P.B. Air-snow interactions and atmospheric chemistry. *Science* 297, 1506-1510. 2002.
- EBINGHAUS, R.; KOCK, H.H.; TEMME, C.; EINAX, J.W.; LOWE, A.G.; RICHTER, A.; BURROWS, J.P.; SCHROEDER, W.H. Antarctic springtime depletion of atmospheric mercury. *Environmental Science and Technology* 36, 1238-1244. 2002.
- EICKEN, H. Salinity profiles of Antarctic sea ice: Field data and model results. *Journal of Geophysical Research* 97, 15545-15557. 1992.
- FACCHINI, MC.; FUZZI, S.; LIND, J.A.; FIERLINGER-OBERLINNINGER, H.; KALINA, M.; PUXBAUM, H.; WINIWARTER, W.; ARENDS, B.G.; WOBROCK, W.; JAESCHKE, W.; BERNER, A.; KRUISZ, C. Phase-partitioning and chemical reactions of low molecular weight organic compounds in fog. *Tellus* 44B, 533-544. 1992.
- FERRARIO, M.; HAUGHNEY, M.; McDONALD, I.R.; KLEIN, M.L. Molecular-dynamics simulation of aqueous mixtures: methanol, acetone, and ammonia. *Journal of Chemical Physics* 93, 7, 5156-5166. 1990.
- FIGUERUELO, J.E.; DAVILA, M.M. **Química física del ambiente y de los procesos medioambientales**. Ed. Reverté. 591 pp. 2004.
- FINLAYSON-PITTS, B.J.; PITTS, J.N.JR. **Chemistry of the upper and lower atmosphere: theory, experiments, and applications**. Academic Press, 969 pp. 2000.
- FRIES, E.; STAROKOZHEV, E.; HAUNOLD, W.; JAESCHKE, W.; MITRA, S.K.; BORRMANN, S.; SCHMIDT, M.U. P Laboratory studies on the uptake of aromatic hydrocarbons by ice crystals during vapor depositional crystal growth. *Atmospheric Environment* 41, 6156 – 6166. 2007.
- GLOTFELTY, D.E.; SEIBER, J.N.; LILJEDAHL, A. Pesticides in fog. *Nature* 325, 602 – 605. 1987.
- GONZÁLEZ, B.; DOMÍNGUEZ, A.; TOJO, J. Dynamic viscosities, densities, and speed of sound and derived properties of the binary systems: Acetic acid with water, methanol, ethanol, ethyl acetate and methyl acetate at T= (293.15, 298.15, and 303.15) K at atmospheric pressure. *Journal of Chemical and Engineering Data* 49, 1590-1596. 2004.

- GUIMBAUD, C.; GRANNAS, A.M.; SHEPSON, P.B.; FUENTES, J.D.; BOUDRIES, H.; BOTTENHEIM, J.W.; DOMINÉ, F.; HOUDIER, S.; PERRIER, S.; BIESENTHAL, T.B.; SPLAWN, B.G. Snowpack processing of acetaldehyde and acetone in the Arctic atmospheric boundary layer. *Atmospheric Environment* 36, 2743–2752. 2002.
- HANNEMANN, A.U.; MITRA, S.K.; PRUPPACHER, H.R. On the scavenging of gaseous nitrogen compounds by large and small rain drops I. A wind tunnel and theoretical study of the uptake and desorption of  $\text{NH}_3$  in the presence of  $\text{CO}_2$ . *Journal of Atmospheric Chemistry* 21, 293-307. 1995.
- HANNEMANN, A.U.; MITRA, S.K.; PRUPPACHER, H.R. On the scavenging of gaseous nitrogen compounds by large and small rain drops II. Wind tunnel and theoretical studies of the simultaneous uptake of  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2$  and  $\text{CO}_2$  by water drops. *Journal of Atmospheric Chemistry* 24, 271-284. 1996.
- HEGG, D.A.; GAO, S.; JONSSON, H. Measurements of selected dicarboxylic acids in marine cloud water. *Atmospheric Research* 62, 1-10. 2002.
- HELAS, G.; ANDREAE, M.O.; HARTMANN, W.R. Behavior of atmospheric formic and acetic acid in the presence of hydrometeors. *Journal of Atmospheric Chemistry* 15, 101-115. 1992.
- HOFF, J.T.; WANIA, F.; MACKAY, D.; GILLHAM, R. Sorption of nonpolar organic vapors by ice and snow. *Environmental Science and Technology* 29, 1982-1989. 1995.
- HOOG, I.; MITRA, S.K.; DIEHL, K.; BORRMANN, S. Laboratory studies about the interaction of ammonia with ice crystals at temperatures between 0 and  $-20^\circ\text{C}$ . *Journal of Atmospheric Chemistry* 57, 73-84. 2007.
- IRIBARNE, J.V.; BARRIE, L.A.; IRIBARNE, A. Effect of freezing on sulfur dioxide dissolved in supercooled droplets. *Atmospheric Environment* 17, 1047-1050. 1983.
- IRIBARNE, J.V.; PYSHNOV, T. The effect of freezing on the composition of supercooled droplets. I. Retention of  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NH}_3$ , and  $\text{H}_2\text{O}_2$ . *Atmospheric Environment* 24A, 383–387. 1990.

- IRIBARNE, J.V.; PYSHNOV, T.; NAIK, B. The effect of freezing on the composition of supercooled droplets – II. Retention of S(IV). *Atmospheric Environment* 24A, 389-398. 1990.
- JACOB, D. J.; WALDMAN, J. M.; HAGHI, M.; HOFFMANN, M. R.; FLAGAN, R. C. Instrument to collect fogwater for chemical analysis. *Review of Scientific Instruments* 56, 1291-1293. 1985.
- JAYARATNE, E.R.; SAUNDERS, C.P.R.; HALLETT, J. Laboratory studies of the charging of soft-hail during ice crystal interactions. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society* 109, 609–630. 1983.
- JEDLOVSZKY, P.; IDRISSE, A.; JANCSÓ, G. Can existing models qualitatively describe the mixing behavior of acetone with water?. *The Journal of Chemical Physics* 130, 124516, 8pp. 2009.
- JORGENSEN, W.L.; BRIGGS, J.M.; CONTRERAS, M.L. Relative partition coefficients for organic solutes from fluid simulations. *Journal of Physical Chemistry* 94, 4, 1683-1686. 1990.
- KAMATH,G., CAO, F.; POTOFF, J.J. An improved force field for the prediction of the vapor-liquid equilibria for carboxylic acids. *Journal of Physical Chemistry B* 108, 14130-14136. 2004.
- KEENE, W.C.; MOSHER, B.W.; JACOB, D.J.; MUNGER, J.W.; TALBOT, R.W.; ARTZ, R.S; MABEN, J.R.; DAUBE, B.C.; GALLOWAY, J.N. Carboxylic acids in clouds at a high-elevation forested site in central Virginia. *Journal of Geophysical Research* 100, 9345-9357. 1995.
- KEENE, W.C.; GALLOWAY, J.N. Considerations regarding sources for formic and acetic acids in the troposphere. *Journal of Geophysical Research* 91, 14466-14474. 1986.
- KHARE, P; SATSANGI, G.S.; KUMAR, N.; KUMARI, K.M.; SRIVASTAVA, S.S. Surface measurements of formaldehyde and formic and acetic acids at a subtropical semiarid site in India. *Journal of Geophysical Research* 102, 18997-19005. 1997.



- KHARE, P.; KUMAR, N.; KUMARI, K.M.; SRIVASTAVA, S.S. Atmospheric formic and acetic acids: an overview. *Reviews of Geophysics* 37, 227-248. 1999.
- KNEPP, T.N.; RENKENS, T.L.; SHEPSON, P.B. Gas phase acetic acid and its qualitative effects on snow crystal morphology and the quasi-liquid layer. *Atmospheric Chemistry and Physics* 9, 7679-7690. 2009.
- KUMAR, N.; KULSHRESTHA, U.C.; SAXENA, A.; KUMARI, K.M.; SRIVASTAVA, S.S. Formate and acetate in monsoon rainwater of Agra, India. *Journal of Geophysical Research* 98, 5135-5137. 1993.
- KUMAR, N.; KULSHRESTHA, U.C.; KHARE, P.; SAXENA, A.; KUMARI, K.M.; SRIVASTAVA, S.S. Measurements of formic and acetic acid levels in the vapour phase at Dayalbagh, Agra, India. *Atmospheric Environment* 30, 3545-3550. 1996 a.
- KUMAR, N.; KULSHRESTHA, U. C.; SAXENA, A.; KHARE, P.; KUMARI, K. M.; SRIVASTAVA, S.S. Formate and acetate levels compared in monsoon and winter rainwater at Dayalbagh, Agra (India). *Journal of Atmospheric Chemistry* 23, 81-87. 1996 b.
- LAJ, P.; FUZZI, S.; FACCHINI, M.C.; LIND, J.A.; ORSI, G.; PREISS, M.; MASER, R.; JAESCHKE, W.; SEYFFER, E.; HELAQ, G.; ACKER, K.; WIEPRECHT, W.; MOLLER, D.; ARENDS, B.G.; MOLS, J.J.; COLVILE, R.N.; GALLAGHER, M.W.; BESWICK, K.M.; HARGREAVES, K.J.; STORETON-WEST, R.L.; SUTTON, M.A. Cloud processing of soluble gases. *Atmospheric Environment* 31, 2589-2598. 1997.
- LAMB, D.; BLUMENSTEIN, R. Measurement of the entrainment of sulfur dioxide by rime ice. *Atmospheric Environment* 21, 1765-1772. 1987.
- LEI, Y. D.; WANIA, F. Is rain or snow a more efficient scavenger of organic chemicals?. *Atmospheric Environment* 38, 3557-3571. 2004.
- LIBBRECHT, K. The physics of snow crystal. *Reports on Progress in Physics* 68, 855-895. 2005.
- LIBBRECHT, K.; BELL, R. Chemical influences on ice crystal growth from vapor. arxiv.org. 2010.
- LOFLUND, M.; KASPER-GIEBL, A.; SCHUSTER, B.; GIEBL, H.; HITZENBERGER, R.; PUXBAUM, H. Formic, acetic, oxalic, malonic and succinic acid concentrations

- and their contribution to organic carbon in cloudwater. *Atmospheric Environment* 36, 1553–1558. 2002.
- LÖWEN, B.; SCHULZ, S. Excess molar enthalpies of acetone + water, cyclohexane, methanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol and 1-pentanol at 283.15, 298.15, 323.15, 343.15 and 363.15 K. *Thermochimica Acta* 262, 69-82.1995.
- LU, J.Y.; SCHROEDER, W.H.; BARRIE, L.A.; STEFFEN, A.; WELCH, H.E.; MARTIN, K.; LOCKHART, L.; HUNT, R.V.; BOILA, G.; RICHTER, A. Magnification of atmospheric mercury deposition to polar regions in springtime: the link to tropospheric ozone depletion chemistry. *Geophysical Research Letters* 28, 3219-3222. 2001.
- MACKERELL, A.D.; WIORKIEWICZ-KUCZERA, J.; KARPLUS, M. An all-atom empirical energy function for the simulation of nucleic acids. *Journal of the American Chemical Society* 117, 11946-11975. 1995.
- MACKERELL, A.D.; BASHFORD, D.; BELLITT, M.; DUNBRACK, R.L.; EVANSECK, J.D.; FIELD, M.J.; FISCHER, S.; GAO, J.; GUO, H.; HA, S.; JOSEPH-McCARTHY, D.; KUCHNIR, L.; KUCZERA, K.; LAU, F.T.K.; MATTOS, C.; MICHNICK, S.; NGO, T.; NGUYEN, D.T.; PRODHOM, B.; REIHER, W.E. III; ROUX, B.; SCHLENKRICH, M.; SMITH, J.C.; STOTE, R.; STRAUB, J.; WATANABE, M.; WIORKIEWICZ-KUCZERA, J.; YIN, D.; KARPLUS, M. An all-atom empirical potential for molecular modeling and dynamics studies of proteins. *Journal of Physical Chemistry B* 102, 3586-3616. 1998.
- MAHONEY, M.W.; JORGENSEN, W.L. A five-site model for liquid water and the reproduction of the density anomaly by rigid, nonpolarizable potential functions. *Journal of Chemical Physics* 112, 20, 8910-8922. 2000.
- MAHONEY, M.W.; JORGENSEN, W.L. Quantum, intramolecular flexibility, and polarizability effects on the reproduction of the density anomaly of liquid water by simple potential functions. *Journal of Chemical Physics* 115, 10758-10768. 2001.
- MARTIN, M.G.; BIDDY, M.J. Monte Carlo molecular simulation predictions for the heat of vaporization of acetone and butyramide. *Fluid Phase Equilibria* 236, 53-57. 2005.
- McMAHON, T.A.; DENISON, P.J. Empirical atmospheric deposition parameters-A survey. *Atmospheric Environment* 13, 571-585. 1979.

- MITCHELL, D. L.; LAMB, D. Influence of riming on the chemical composition of snow in winter orographic storms. *Journal of Geophysical Research* 94, 14831. 1989.
- MITRA, S.K.; HANNEMANN, A.U. On the scavenging of SO<sub>2</sub> by large and small rain drops: V. A wind tunnel and theoretical study of the desorption of SO<sub>2</sub> from water drops containing S(IV). *Journal of Atmospheric Chemistry* 16, 201-218. 1993.
- NADA, H.; FURUKAWA, Y. Anisotropy in growth kinetics at interfaces between proton-disordered hexagonal ice and water: A molecular dynamics study using the six-site model of H<sub>2</sub>O. *Journal of Crystal Growth* 283, 242–256. 2005.
- ORLANDO, J.J.; TYNDALL, G.S. Gas phase UV absorption spectra for peracetic acid, and for acetic acid monomers and dimers. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 157, 161–166. 2003.
- PANDIS, S.; SEINFELD, J. H.. Should bulk cloudwater or fogwater samples obey Henry's law?. *Journal of Geophysical Research* 96, 10791-10798. 1991.
- PEREYRA, R.G.; ASAR, M.L.; CARIGNANO, M.A. The role of acetone dipole moment in acetone–water mixture. *Chemical Physics Letters* 507, 240-243. 2011.
- PICAUD, S.; TOUBIN, C.; GIRARDET, C. Monolayers of acetone and methanol molecules on ice. *Surface Science* 454-456, 178-182. 2000.
- PICAUD, S.; HOANG, P.N.; PEYBERNES, N.; LE CALVÉ, S.; MIRABEL, PH. Adsorption of acetic acid on ice: Experiments and molecular dynamics simulations. *Journal of Chemical Physics* 122, 194707 (10 pp). 2005.
- PLUHAROVA, E.; VRBKA, L.; JUNGWIRTH, P. Effect of surface pollution on homogeneous ice nucleation: a Molecular Dynamics study. *Journal of Physical Chemistry C* 114, 7831-7838. 2010.
- POTTER, T.D.; COLEMAN, B.R. **Handbook of weather, climate and water: Dynamics, climate, physical meteorology, weather systems, and measurements.** John Wiley & Sons, Inc. 974 pp. 2003.
- POULIDA, O.; SCHWIKOWSKI, M.; BALTENSPERGER, U.; STAEHELIN, J.; GAEGGELER, H. W. Scavenging of atmospheric constituents in mixed phase clouds at the high-

- alpine site Jungfrauoch-Part II. influence of riming on the scavenging of particulate and gaseous chemical species. *Atmospheric Environment* 32, 3985-4000. 1998.
- POUVESLE, N.; KIPPENBERGER, M.; SCHUSTER, G.; CROWLEY, J.N. The interaction of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> with ice surfaces between 203 and 233. *Physical Chemistry Chemical Physics* 12, 15544-15550. 2010.
- PRUPPACHER, H.R., KLETT, J.D. **Microphysics of clouds and precipitation**. 2<sup>a</sup> ed. Kluwer Academic, Dordrecht. 955 pp. 1997.
- RICK, S. A reoptimization of the five-site water potential TIP5P for use with Ewald sums. *Journal of Chemical Physics* 120, 6085-6093. 2004.
- ROTH, C. M.; GOSS, K. U.; SCHWARZENBACH, R. P. Sorption of diverse organic vapors to snow. *Environmental Science and Technology* 38, 4078-4084. 2004.
- SANHUEZA, E.; SANTANA, M.; HERMOSO, M. Gas- and aqueous-phase formic and acetic acids at a tropical cloud forest site. *Atmospheric Environment* 26, 1421-1426. 1992.
- SANHUEZA, E.; FIGUEROA, L.; SANTANA, M. Atmospheric formic and acetic acids in Venezuela. *Atmospheric Environment* 30, 1861-1873. 1996.
- SANTACHIARA, G.; PRODI, F.; UDISTI, R.; PRODI, A. Scavenging of SO<sub>2</sub> and HCl during growth of ice. *Atmospheric Research* 47-48, 209-217. 1998.
- SCHOMBURG, C. J.; GLOTFELTY, D.E.; SEIBER, J.N. Pesticide occurrence and distribution in fog collected near Monterey, California. *Environmental Science and Technology* 25, 155-160. 1991.
- SEINFELD, J. H.; PANDIS S. **Atmospheric Chemistry and Physics**, John Wiley & Sons, Inc. 1326 pp. 2006.
- SKARZYNSKA, K.; POLKOWSKA, Z.; NAMIESNIK, J. Sampling of atmospheric precipitation and deposits for analysis of atmospheric pollution. *Journal of Automated Methods and Management in Chemistry* 1-19. 2006.

- SNIDER, J.R.; MONTAGUE, D.C.; VALI, G. Hydrogen peroxide retention in rime ice. *Journal of Geophysical Research* 97, 7569-7578. 1992.
- SNIDER, J.R.; HUANG, J. Factors influencing the retention of hydrogen peroxide and molecular oxygen in rime ice. *Journal of Geophysical Research* 103, 1405-1415. 1998.
- SOKOLOV, O.; ABBATT, J.P.D. Adsorption to ice of *n*-alcohols (ethanol to 1-hexanol), acetic acid, and hexanal. *Journal of Physical Chemistry A* 106, 775-782. 2002.
- STUART, A.L.; JACOBSON, M.Z. A timescale investigation of volatile chemical retention during hydrometeor freezing: Nonrime freezing and dry growth riming without spreading. *Journal of Geophysical Research* 108, 4178, 16pp. 2003.
- STUART, A.L.; JACOBSON, M.Z. Chemical retention during dry growth riming. *Journal of Geophysical Research* 109, 7305, 10 pp. 2004.
- STUART, A.L.; JACOBSON, M.Z. A numerical model of the partitioning of trace chemical solutes during drop freezing. *Journal of Atmospheric Chemistry* 53, 13-42. 2006.
- TALBOT, R. W.; BEECHER, K. M.; HARRIS, R. C.; COFER, W. R. Atmospheric geochemistry of formic and acetic acids at a mid-latitude temperate site. *Journal of Geophysical Research* 93, 1638-1652. 1988.
- THOMAS, K.T.; McALLISTER, R.A. Densities of liquid-acetone-water solutions up to their normal boiling points. *American Institute of Chemical Engineers Journal* 3, 161-164. 1957.
- TORYANIK, A.I.; TARANENKO, V.N. Molecular mobility and structure in water-acetone mixtures. *Zhurnal Strukturnoi Khimii* 28, 94-100. 1987.
- VALSARAJ, K. T.; THOMA, G. J.; THIBODEAUX, L. J.; REIBLE, D. D. On the enrichment of hydrophobic organic compounds in fog droplets. *Atmospheric Environment* 27, 203-210. 1993.
- VAN RY, D.A.; GIGLIOTTI, C.L.; GLENN IV, T.R.; NELSON, E.D.; TOTTEN, L.A.; EISENREICH, S.J. Wet Deposition of Polychlorinated Biphenyls in Urban and

Background Areas of the Mid-Atlantic States. *Environmental Science and Technology* 36, 3201 – 3209. 2002.

VOISIN, D.; LEGRAND, M.; CHAUMERLIAC, N. Scavenging of acidic gases (HCOOH, CH<sub>3</sub>COOH, HNO<sub>3</sub>, HCl, and SO<sub>2</sub>) and ammonia in mixed liquid-solid water clouds at the Puy de Dome mountain (France). *Journal of Geophysical Research* 105, 6817-6835. 2000.

VON BLOHN, N.; DIEHL, K.; MITRA, S.K.; BORRMANN, S. Wind tunnel experiments on the retention of trace gases during riming: nitric acid, hydrochloric acid, and hydrogen peroxide. *Atmospheric Chemistry and Physics* 11, 11569-11579. 2011.

VRBKA, L.; JUNGWIRTH, P. Molecular dynamics simulations of freezing of water and salt solutions. *Journal of Molecular Liquids* 134, 64-70. 2007.

WALTROP, A.; MITRA, S.K.; FLOSSMANN, A.I.; PRUPPACHER, H.R. K On the scavenging of SO<sub>2</sub> by cloud and rain drops: IV. A wind tunnel and theoretical study of the absorption of SO<sub>2</sub> in the ppb(v) range by water drops in the presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Journal of Atmospheric Chemistry* 12, 1-17. 1991.

WARNECK, P. **Chemistry of the natural atmosphere**. Academic Press. 925 pp. 2000.

WEERASINGHE, S.; SMITH, P.E. Kirkwood–Buff derived force field for mixtures of acetone and water. *Journal of Chemical Physics* 118, 10663-10670. 2003.

WINIWARTER, W.; PUXBAUM, H.; FUZZI, S.; FACCHINI, M.C.; ORSI, G.; BELTZ, N.; ENDERLE, K.; JAESCHKE, W. Organic acid gas and liquid-phase measurements in Po Valley fall-winter conditions in the presence of fog. *Tellus* 408, 348-357. 1988.

WINIWARTER, W.; FIERLINGER, H.; PUXBAUM, H.; FACCHINI, M.C.; ARENDS, B.G.; FUZZI, S.; SCHELL, D.; KAMINSKI, U.; PAHL, S.; SCHNEIDER, T.; BERNER, A.; SOLLY, I.; KRUISZ, C. Henry's law and the behavior of weak acids and bases in fog and cloud. *Journal of Atmospheric Chemistry* 19, 173-188. 1994.

WINKLER, A. K.; HOLMES, N. S.; CROWLEY, J. N. Interaction of methanol, acetone and formaldehyde with ice surfaces between 198 and 223 K. *Physical Chemistry Chemical Physics* 4, 5270-5275. 2002.

YIN, Y.; CARSLAW, K.S.; PARKER, D.J. Redistribution of trace gases by convective clouds – mixed-phase processes. *Atmospheric Chemistry and Physics* 2, 293-306. 2002.

## Agradecimientos

A FONCYT y CONICET, por las becas otorgadas.

A la Universidad, por el espacio y la educación brindada.

A FAMAF y FCQ, por el lugar de trabajo brindado.

A Edgardo Ávila, por la dirección y el apoyo durante todos estos años.

A la comisión de doctorado: Dres. Silvia Lane, Cecilia González y Carlos Di Prinzio, por las útiles sugerencias durante el desarrollo de este trabajo.

Al tribunal de esta tesis, Dres. Marcelo Carignano, Gerardo Palancar y Guillermo Aguirre Varela, por sus útiles sugerencias y críticas.

A José Barcelona, por el apoyo en el trabajo de laboratorio.

A los Dres. Raúl Taccone y Pablo Cometto, a Silvina, Juan Pablo y Javier, por la paciencia al enseñarme a usar tantas técnicas y herramientas.

A los Dres. Marcelo Carignano y Rodolfo Pereyra, a Aleida y March, por el apoyo en el trabajo de simulaciones.

A mis compañeros de grupo: Dres. Nesvit Castellano, Rodrigo Bürgesser, María Laura López, y a Andrés, por su apoyo, sus consejos y sus sugerencias.

A la Dra. Ximena Mazzalay, por su ayuda con trabajos publicados difíciles de conseguir.

Al grupo del Taller del Vidrio, por entenderme y construir los dispositivos de trabajo experimental.

A Aurora Ludueña, mi mamá, por enseñarme a no bajar los brazos.

A Cristina Moreno, mi suegra, por cuidar tan amorosamente de Fernando durante tantas tardes.

A Ariana Asar, mi hermana menor, por ayudar cuando se la necesitaba.

A Pablo Caminos, mi compañero en todo sentido, por su apoyo incondicional, su paciencia y aliento durante estos años de trabajo.