

NUEVAS METODOLOGÍAS ANALÍTICAS PARA LA EVALUACIÓN DE LA CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA POR OZONO TROPOSFÉRICO

Cerrato Álvarez, María

El presente trabajo de investigación se encuadra en el área de la Química Analítica de la Universidad de Extremadura. Mi Tesis Doctoral se está desarrollando en el grupo de investigación “Análisis Químico del Medioambiente (AQUIMA)”, bajo la dirección de los Dres. Eduardo Pinilla Gil y Conrado Miró Rodríguez. En este capítulo se aborda una de las principales líneas de investigación de esta tesis, el desarrollo y aplicación de nuevas metodologías electroquímicas, colorimétricas, miniaturizadas y de bajo coste para la detección de ozono en el aire ambiente.

1. Introducción

El ozono troposférico es un contaminante atmosférico secundario formado por reacciones fotoquímicas a partir de compuestos orgánicos volátiles y óxidos de nitrógeno activados por la radiación solar y las altas temperaturas (García, Allen y Cardoso, 2010). Los episodios periódicos de altas concentraciones de ozono están relacionados con efectos negativos en la salud pública, daños en la vegetación y degradación de materiales (Carnero, Bolívar y de la Morena, 2010). También es un importante gas de efecto invernadero y se conoce como un contaminante climático de corta duración (Monks *et al.*, 2015).

En la literatura se han descrito varios métodos analíticos para cuantificar el ozono del aire ambiente, entre los que se encuentran la espectrometría UV-Vis y las técnicas por quimioluminiscencia (Felix, Filho, García, y Cardoso, 2011; García, Allen, y Cardoso, 2014). El método de referencia que se utiliza habitualmente en las redes de vigilancia de la calidad del aire se basa en la medición de la absorbancia del ozono en la región ultravioleta (EN 14625, 2013). Aunque estos métodos permiten la determinación precisa de las concentraciones de ozono en tiempo real, los instrumentos empleados tienden a ser voluminosos y caros. Además, estas técnicas son menos apropiadas cuando el objetivo es realizar mediciones simultáneas en múltiples ubicaciones y no son adecuadas para mediciones de campo en sitios donde las fuentes de energía no están disponibles. Por estas razones hay una demanda creciente de tecnologías alternativas de fácil manejo, bajo coste, robustas y rápidas, que faciliten el análisis in-situ.

Los métodos pasivos combinados con sensores de bajo coste son una alternativa prometedora para el monitoreo de ozono troposférico, ya que esta estrategia puede proporcionar datos de este contaminante en múltiples puntos. Estos métodos se basan en la reacción química del ozono con un reactivo y la medición del producto formado o del reactivo restante, utilizando una técnica analítica apropiada, normalmente espectrometría UV-Vis y cromatografía iónica. Estas técnicas analíticas requieren de una preparación analítica, instalaciones de laboratorio y personal capacitado, así como un cuidado considerable durante la preparación de la muestra.

Por tanto, en este trabajo se propone desarrollar dos metodologías miniaturizadas de bajo coste: a) voltamperométrica y b) colorimétrica. En ambas metodologías el ozono se captura mediante un muestreo pasivo, hacen uso de la reacción del ozono con indigotrisulfonato de potasio (ITS) y por último utilizan la medición del ITS restante. Sin embargo, cada una de estas metodologías utiliza un detector pasivo diferente. Por otra parte, en el caso de la metodología electroquímica, el reactivo restante se determinó mediante voltamperometría de onda cuadrada, mientras que en el caso de la metodología colorimétrica, el ITS restante se determinó a través del análisis de la imagen digital tomadas con la cámara de un teléfono móvil convencional.

2. Procedimientos y resultados

2.1. Procedimiento voltamperométrico

El muestreo pasivo consistió en la modificación de electrodos serigrafiados de carbono con una cantidad conocida de ITS. Seguidamente, los electrodos modificados se insertaron en un cuerpo difusivo de muestreo pasivo y se expusieron al aire ambiente durante un periodo relativamente corto (5h), lo que permite la reacción del ITS con el ozono troposférico. Después de la etapa de muestreo, el ITS restante, depositado sobre la superficie del electrodo, se solubilizó en 0,1 M de HClO_4 y se cuantificó mediante voltamperometría de onda cuadrada utilizando un potencióstato portátil. Las variables instrumentales optimizadas involucradas en la detección fueron: acondicionamiento previo de los electrodos durante 45 s a -0,5 V; frecuencia 10 Hz; amplitud 70 mV; incremento de potencial 2 mV. Los potenciales iniciales y finales fueron -0,5V y 0,0 V, respectivamente. El método optimizado permite medir niveles medios de ozono en el aire en el rango de 20-120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (límite de detección 1,6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), abarcando el rango de ozono habitual en la mayoría de los entornos urbanos y rurales. La cuantificación del ITS restante fue llevada a cabo mediante el método de adición estándar. Finalmente, se probó la aplicabilidad del método propuesto

en condiciones de campo frente al método de referencia (EN 14625, 2013), obteniendo una correlación aceptable ($R^2= 0,89$).

2.2. Procedimiento colorimétrico

En este caso el muestreo pasivo de ozono se realizó por reacción con filtros de celulosa previamente impregnados con ITS. Una vez secados los filtros, se insertaron en los muestreadores pasivos comerciales Owaga y fueron expuestos al aire ambiente durante un periodo de 24 h. Después del muestreo, se obtuvieron los valores RGB de las imágenes tomadas a los filtros muestreados utilizando un instrumento simple y barato, como es la cámara de un móvil convencional (parámetros instrumentales optimizados ISO: 100; velocidad de obturación: 1/50 y flash apagado). Las imágenes fueron tomadas en el interior de una caja portátil construida con conglomerado blanco permitiendo obtener imágenes reproducibles mediante el aislamiento de la luz ambiental y el control de la luminosidad interna por una tira LED. Por lo tanto, la señal analítica utilizada es la degradación del color azul del ITS por su reacción con el ozono y la formación de productos incoloros. Las imágenes digitales fueron procesadas por CorelDraw y analizadas por Matlab. Se exploraron diferentes parámetros como señales analíticas, de los cuales se seleccionó como óptima la absorbancia efectiva del canal R. El rango lineal obtenido fue entre 11 y 109 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (límite de detección 3,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Finalmente, el método propuesto se aplicó para estimar las concentraciones de ozono en el aire ambiente, logrando una buena correlación de Pearson ($R= 0,77$, $p < 10^{-4}$, 95%) frente a un método espectrofotométrico de referencia (Garcia *et al.*, 2010).

2.3. Cálculo de la concentración de ozono

En ambos procedimientos la concentración de ozono en el aire ambiente, $[\text{O}_3]$, fue calculada teniendo en cuenta la primera ley de Fick de la difusión, mediante la siguiente ecuación [1]:

$$[\text{O}_3] = \frac{Q}{S \cdot t} [1]$$

donde $[\text{O}_3]$ es la concentración de ozono ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) en el aire ambiente, S es el coeficiente de captación (m^3/min) proporcionado por el fabricante del muestreador pasivo, t es el tiempo de muestreo (min) y Q es la masa de ozono (μg) que reacciona durante el tiempo de muestreo. Q se calcula estequiométricamente a partir de la cantidad equivalente de ITS consumida durante el periodo de muestreo, obtenida a partir del ITS inicial y restante.

3. Conclusiones

Los resultados obtenidos por ambas metodologías demuestran su potencial como herramienta auxiliar de los instrumentos estándar, proporcionando una medición rápida y descentralizada de los niveles de ozono con una fiabilidad adecuada. Además, estas metodologías permiten la determinación “on-site” de la concentración de ozono, debido a que todo el equipo necesario para el muestreo y el análisis es portátil y fácilmente desplegable en condiciones de campo.

REFERENCIAS

- Carnero, J. A. A., Bolívar, J. P. y de la Morena, B. A. (2010). Surface ozone measurements in the southwest of the Iberian Peninsula (Huelva, Spain). *Environmental Science and Pollution Research*, 17(2), 355-368. <https://doi.org/10.1007/s11356-008-0098-9>
- Felix, E. P., Filho, J. P., Garcia, G. y Cardoso, A. A. (2011). A new fluorescence method for determination of ozone in ambient air. *Microchemical Journal*, 99(2), 530-534. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2011.07.006>
- Garcia, G., Allen, A. G. y Cardoso, A. A. (2010). Development of a sensitive passive sampler using indigotrisulfonate for the determination of tropospheric ozone. *Journal of Environmental Monitoring*, 12(6), 1325. <https://doi.org/10.1039/b920254d>
- Garcia, G., Allen, A. G. y Cardoso, A. A. (2014). A New and Simple Visual Technique Based on Indigo Dye for Determination of Ozone in Ambient Air. *Water, Air, & Soil Pollution*, 225(2), 1836. <https://doi.org/10.1007/s11270-013-1836-2>
- Monks, P. S., Archibald, A. T., Colette, A., Cooper, O., Coyle, M., Derwent, R., ... Williams, M. L. (2015). Tropospheric ozone and its precursors from the urban to the global scale from air quality to short-lived climate forcer. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15(15), 8889-8973. <https://doi.org/10.5194/acp-15-8889-2015>

APUNTES BIOGRÁFICOS

María Cerrato Álvarez (La Zarza, Badajoz, 30 de junio de 1992) es Graduada en Química por la Universidad de Extremadura y tiene dos títulos de máster, Máster Universitario en Gestión de Calidad y Trazabilidad de Alimentos de Origen Vegetal y Máster Universitario en Formación del Profesorado de Educación Secundaria, ambos por la Universidad de Extremadura. Reside en Badajoz desde comienzo de sus estudios (2010) y actualmente disfruta de un contrato de personal científico investigador asociado a un proyecto “Realización de estudios analíticos en muestras ambientales, desarrollo de programas de educación y divulgación ambiental y gestión de datos e informes de la red de calidad atmosférica”.

Contacto: macerratoa@unex.es