

EL CAMBIO CLIMÁTICO Y LA QUÍMICA COMPUTACIONAL: UNA PERSPECTIVA MOLECULAR

Cristian Buendía-Atencio*
Vaneza Lorett-Velásquez**

Climate change and computational chemistry: a molecular perspective

Ante la evidente necesidad de comprender los frecuentes cambios negativos que experimenta el planeta Tierra en los suelos, los ríos y la atmósfera y con la idea de intentar mitigar el cambio climático, aparece la química computacional como una rama de la química que nos permite estudiar y predecir diversas propiedades fisicoquímicas de sistemas moleculares complejos de interés ambiental las cuales son, algunas veces, imposibles de estudiar de forma experimental. El presente artículo muestra un panorama molecular del comportamiento y características fisicoquímicas de algunos contaminantes atmosféricos estudiados a través de la química computacional.

Palabras claves: Planeta Tierra, Cambio climático, Atmósfera, Química computacional, Contaminantes.

Una de las más importantes preocupaciones que ha despertado el interés de todas las personas que habitamos el planeta es **¿está enfermo nuestro planeta Tierra?** Esta inquietud es debida a que el panorama ambiental del planeta está presentando cambios negativos en todos sus entornos. En los últimos años nos hemos acostumbrado a observar desastres naturales (figura 1) y a leer reportes de organizaciones gubernamentales sobre los inciertos periodos de sequías y precipitaciones debidas al fenómeno de El Niño o La Niña, continuamente vemos evidencias de alteraciones en los calendarios de las estaciones climáticas, observamos la deforestación a causa de los incendios y sabemos que existe una gran incertidumbre sobre el estado de los glaciares y la fina capa de ozono. Es normal, por lo tanto, que nos hagamos la pregunta inicial sobre la salud del planeta Tierra.

Los autores son doctores en Química y ejercen de profesores e investigadores de diversas instituciones universitarias de Colombia. El Dr. Buendía es profesor investigador de la Universidad Antonio Nariño y profesor asistente de la Universidad Distrital Francisco José de Caldas. La Dra. Lorett es profesora investigadora de la Universidad Militar Nueva Granada.

Correo electrónico de contacto:

*c.buendia@uan.edu.co, cbuendia@udistrital.edu.co;

**vaneza.lorett@unimilitar.edu.co

The urgent need to understand the frequent negative changes that the planet Earth suffer on its soil, rivers and atmosphere and the need to mitigate climate change makes computational chemistry stand out as a branch of chemistry that allows the study and prediction of different physicochemical properties of several complex molecular systems of environmental significance which are sometimes impossible to study in a laboratory. The present article shows a molecular overview of the behavior and physicochemical characteristics of some atmospheric pollutants studied through computational chemistry.

Keywords: Planet Earth, Climate change, Atmosphere, Computational chemistry, pollutants.

En este desalentador contexto siempre es muy común escuchar que la culpa se debe, principalmente, a los **compuestos químicos** de cualquier tipo de origen: industrial, sintético, natural, biológico, etc. Esta premisa acusadora genera un desazón en todos los profesionales y científicos del área de la química, pues es una culpa muy grande para unos pocos, sobre todo cuando el mundo olvida que muchos de estos compuestos químicos también son vacunas, medicamentos, alimentos, nuevos materiales, etc., que han cambiado y transformado de forma positiva nuestras vidas en los últimos años.

Según la definición de la NASA, *National Aeronautics and Space Administration*, cualquier cambio en el clima típico o promedio de una región o ciudad es considerado como **cambio climático**.^[1] Un cambio climático, en consecuencia, podría ser un cambio en la precipitación media anual de una región o un cambio en la temperatura promedio de una ciudad para un mes o una temporada. Esta definición es consistente con los sucesos actuales del planeta y nos invita a reflexionar sobre las actividades antropogénicas (es decir, las que son

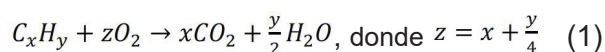
1. Stillman, D. y Miller, D. *What Are Climate and Climate Change?. NASA Knows series*, 2015. (Página consultada 24 feb 2017).



Figura 1. ¿Está enfermo el planeta tierra? Imágenes de la avalancha ocasionada por el desbordamiento de los ríos debido a intensas lluvias en Mocoa, sur de Colombia, que dejó 323 muertos y 109 personas desaparecidas a inicios de abril de 2017. (Fuente de las imágenes: Oficina de Naciones Unidas para la Coordinación de Asuntos Humanitarios (OCHA) Colombia (📷), CC BY-NC-ND 2.0 (📄))

derivadas de las actividades humanas) descontroladas y su impacto en los suelos, la vegetación, los ríos y la atmósfera.

Las actividades antropogénicas que influyen en el clima están relacionadas con dos hechos importantes en la historia de la humanidad como son el *descubrimiento y manipulación del fuego*, hace más de 750.000 años, y la *revolución industrial*, que fue un proceso de transformación económica y tecnológica que se inició en la segunda mitad del siglo XVIII, los cuales tienen un punto en común: la **generación de energía**. Esta nueva energía fue, para los primeros homínidos, un símbolo de evolución y supervivencia, mientras que para los seres humanos actuales es un símbolo de poder y desarrollo. En ambos casos mencionados, la generación de energía se resume en una reacción básica de la química denominada *reacción de combustión*, como se ve a continuación:



El producto principal de esa reacción tan fundamental es el dióxido de carbono (CO_2), un gas denso, incoloro e inodoro que es alrededor de 1,5 veces más denso que el aire en las mismas condiciones de temperatura y presión, y que es

mezclado con los gases de la atmósfera por las corrientes de aire que lo transportan, siendo allí donde es preocupante su acción pues se comporta como un potente gas de efecto invernadero.

De todos modos, es bien conocido que no solo las reacciones de combustión generan un agente peligroso para nuestra atmósfera: la utilización de muchos otros compuestos químicos gaseosos como los famosos clorofluorocarbonos (CFC) derivados de los hidrocarburos, el metano (CH_4), los gases NO_x y SO_x , el hexafluoruro de azufre (SF_6) y sus derivados, entre otros, también han sobrecargado nuestra compleja atmósfera terrestre en los últimos años y la han conducido a un cambio incierto con efectos potencialmente adversos para la humanidad. [2]

¿Podemos conocer lo que ocurre en un sistema tan complejo como la atmósfera?

Cuando miramos al cielo nos encontramos con una masa homogénea y compleja de gases compuesta principalmente de N_2 , O_2 y Ar, denominada aire, que se transporta y se redistribuye en todo el planeta Tierra a través de movimientos horizontales, denominados vientos, para garantizar el entorno adecuado para la existencia de la vida. Los vientos, además de transportar el aire, también movilizan todos los contaminantes gaseosos de origen antropogénico desde la tropósfera a la estratosfera agregando más variables a la compleja ecuación que es lograr entender el comportamiento de la atmósfera.

Es muy difícil conocer qué sucede minuto a minuto en una atmósfera tan compleja debido a las diversas variables fisicoquímicas tales como la presión, temperatura, altitud, concentración de contaminantes, energía del sistema, etc. De los contaminantes en fase gaseosa distribuidos desde la troposfera hasta la termosfera existe muy poca información sobre la concentración en tiempo real y su reactividad química. Se ha intentado obtener información de lo que sucede en la atmósfera a nivel de laboratorio a través de cámaras atmosféricas (*atmospheric chambers*) que son dispositivos construidos de diversos tamaños y materiales (ver **figuras 2 y 3**) que tienen la facilidad de variar diversos parámetros de la atmósfera como la presión, temperatura, concentración de compuestos químicos, radiación UV, etc., y aportan información importante y específica para la comprensión del comportamiento dinámico de la atmósfera. A pesar de todas las ventajas que ofrecen las cámaras atmosféricas y de los importantes datos que se han conseguido gracias a ellas, no todos los laboratorios del mundo pueden disponer de las mismas debido al alto costo de los materiales que las componen y de los equipos espectroscópicos adicionales que son necesarios, dependiendo de las

2. Intergovernmental Panel on Climate Change IPCC/TEAP. *Safeguarding the ozone layer and the global climate system: Issues related to hydrofluorocarbons and perfluorocarbons*. Cambridge University Press, Cambridge, 2005.



Figura 2. (Izquierda) Cámara Atmosférica QUAREC de La Universidad de Wuppertal. Reproducida con permiso de la [Universidad de Wuppertal](#) (☒) y del [proyecto Eurochamp](#) (European atmospheric chambers) (☒).

Figura 3. (Derecha) Cámara Atmosférica de Simulación Fotoquímica SA-PHIR de Instituto de Energía e investigación de Clima JÜLICH – Alemania (☒).



características del fenómeno a investigar.

En los últimos años los investigadores dedicados al estudio de la atmósfera han encontrado una alternativa al uso de estas cámaras atmosféricas mediante la implementación de simulaciones computacionales para obtener información sobre un sistema tan complejo como este. En Química, esta rama se denomina **química computacional** y usa principios de la computación basados en fundamentos bien establecidos de la química teórica incorporada en eficientes programas de computación para la predicción de diferentes propiedades fisicoquímicas de sistemas moleculares que, en este caso, se refieren a la atmósfera. Aunque sus resultados normalmente complementan los obtenidos experimentalmente, la química computacional puede, eventualmente, predecir nuevos fenómenos o ser utilizada para estudiar sistemas de difícil o imposible acceso experimental. Hoy en día se encuentran disponibles una gran cantidad de programas específicos (*software*), metodologías y computadores de gran rendimiento que nos ayudan a resolver diferentes problemas de interés químico. La elección del programa, los métodos o el tipo de computadora dependerá de la exactitud requerida en los cálculos y de la complejidad del sistema a estudiar.

La química computacional, además, nos permite estudiar un número cada vez más amplio de propiedades moleculares sin necesidad de sintetizar las moléculas y sin gastar grandes cantidades de dinero en equipamiento y reactivos químicos propios de un laboratorio. Con los resultados obtenidos de los cálculos teóricos es posible entender los mecanismos de reacciones que tienen lugar en la atmósfera terrestre, planetaria e interestelar donde participan especies metaestables exóticas (especies químicas que no existen en la Tierra porque son termodinámicamente inestables, como por ejemplo HCO^+ , C_2H , N_2H^+ , C_3N , C_4H , etc.) con un alcance de precisión de $\sim 1,0$ kcal/mol en la determinación de propiedades energéticas moleculares. Este gran alcance es debido al ritmo incesante del desarrollo de las tecnologías informáticas y la implementación de nuevos materiales optimizados sobre interfaces de alto rendimiento en los equipos de cómputo modernos. Si bien el acceso a cálculos refinados ha aumentado considerablemente en los últimos 20 años, la inversión financiera necesaria para la adquisición de los avanzados sistemas de cómputo utilizados para su ejecución continúa siendo un

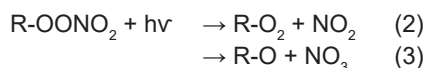
impedimento difícil de superar por centros académicos y grupos de investigación pequeños, con recursos limitados. ^[3-4]

A través de la química computacional, el grupo de investigación *Modelado y Computación Científica* de la Universidad Antonio Nariño, en colaboración con otros expertos en el tema, ha estudiado recientemente la termoquímica y las propiedades espectroscópicas y cinéticas de algunos compuestos y radicales de interés ambiental en fase gaseosa. Estos estudios se han concentrado, principalmente, en sistemas en los que participan compuestos y radicales sulfurofluorados del tipo SF_xCl , SF_5 y SF_5O_n ($x=1-5$ y $n=1-3$), peroxinitratos de alquilo $\text{R-O}_2\text{NO}_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 , C_3H_7) y los tioésteres $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SH}$ y $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SCF}_3$.

El primer grupo de compuestos mencionados, los sulfurofluoroclorados SF_xCl , es de gran interés en la química atmosférica debido a que se introducen en la atmósfera a través de las emisiones volcánicas, las cuales se caracterizan por contener gases azufrados. La química computacional nos ha permitido estudiar los compuestos que están presentes en la atmósfera e, incluso, encontrar nuevas estructuras químicas dentro de ellos como es el caso del SF_3Cl (b, C_s), que se muestra en la **figura 4**. ^[5]

- Buendía-Atencio, C.; [Estudios termoquímicos, espectroscópicos y cinéticos teóricos de reacciones de especies de interés ambiental, Tesis de Doctorado, Universidad Nacional de La Plata, La Plata – Argentina, 2012.](#) (☒)
- Buendía-Atencio, C. y col., [Revista Ciencia en Desarrollo.](#) **2015**, *5*, 155 - 166. (☒)
- Buendía-Atencio, C. y Cobos, C.J. [J. Fluorine Chem.](#) **2011**, *132*, 474-481. (☒)

Entre los grupos de compuestos mencionados también es interesante el caso de los peroxinitratos de alquilo, $R-O_2NO_2$, que son compuestos importantes en la química atmosférica debido a que estos son reservorios temporales de óxidos de nitrógeno NO_x (donde $NO_x = NO + NO_2 + NO_3$), y se forman por interacción de la radiación con ellos según las ecuaciones (2) y (3).



Los $R-OONO_2$ pueden transportar NO_x a grandes distancias desde zonas contaminadas a no contaminadas y contribuir así al deterioro de la capa de ozono en zonas remotas. Asimismo, estos compuestos pueden causar daños a la salud humana y a los ecosistemas. Por estos motivos, su estudio es de gran importancia.

Entre los peroxinitratos de alquilo, los más conocidos son los de metilo, etilo y propilo ($R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7$), los cuales son compuestos muy inestables, con tiempos de vida del orden de los segundos a temperatura ambiente y presión atmosférica.

La química computacional nos ha permitido estudiar los compuestos peroxinitrato de metilo (MPN), peroxinitrato de etilo (EPN) y el peroxinitrato de propilo (PPN) en sus conformaciones *cis* y *trans*, ver **figura 5**. Esto ha permitido estimar una propiedad termodinámica importante que nos proporciona información sobre la estabilidad de estas sustancias como es la entalpía de formación ($\Delta H_{f,298K}$), que solo se conocía experimentalmente para el MPN, $\Delta H_{f,298K} = -10.6$ kcal mol⁻¹. En nuestro caso, los valores estimados de $\Delta H_{f,298K}$ para los peroxinitratos de alquilo MPN, EPN y PPN fueron los siguientes: $-13,8 \pm 2,2$, $-21,7 \pm 2,5$ y $-25,7 \pm 1,5$ kcal mol⁻¹, respectivamente.

Para obtener mayor información sobre la química de los peroxinitratos se han realizado estudios de sus orbitales moleculares activos para conocer el comportamiento fotoquímico de estas especies, ver **figura 6**. Estos orbitales incluyen los orbitales enlazantes y antienlazantes ($\pi_{NO_2}/\pi^*_{NO_2}$) del grupo nitro NO_2 , el orbital no-enlazante P_{NO_2} (con nodo sobre el átomo de nitrógeno), dos pares libres de los átomos de oxígeno del grupo nitro (n_{O_2} o ln_{O_2} del inglés *lone pairs*) y un orbital tipo π correspondiente al enlace peroxídico O-O, P_{O-O} . Con la información de los orbitales se estimaron los espectros de excitación vertical UV-*vis* para los peroxinitratos estudiados utilizando técnicas de química computacional complejas. El espectro UV-*vis* experimental para el MPN fue medido en 1980 en un rango comprendido entre 200-280 nm (ver **figura 7**) en donde el primer hombro centrado que aparece en el espectro entre 255-265 nm es asignado a una transición $n\pi^*$.^[6] La siguiente asignación del espectro correspondiente al hom-

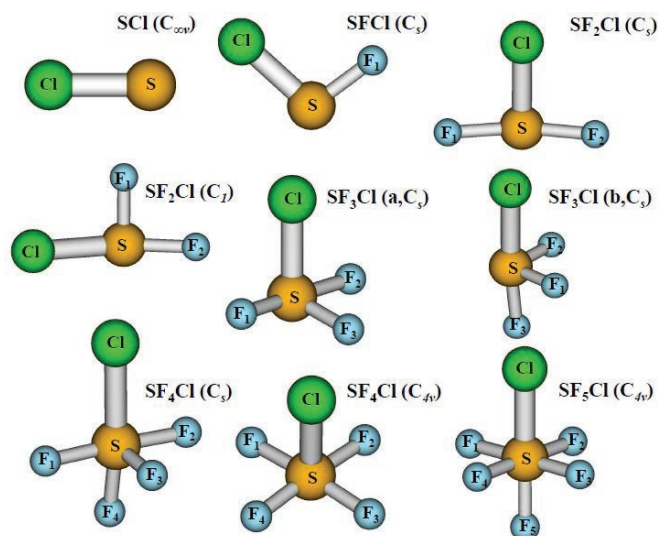


Figura 4. Forma geométrica y grupo puntual (en paréntesis) de los compuestos de la serie SF_xCl ($x=0-5$) obtenidos empleando diferentes métodos de la química cuántica con software especializados de química computacional. El compuesto SF_3Cl (b, C₁) es una especie nueva conocida gracias al modelado computacional.

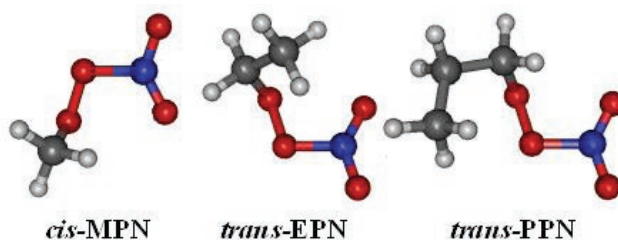


Figura 5. Conformaciones *cis* y *trans* de los compuestos MPN, EPN y PPN (con fórmula general $R-OONO_2$, $R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7$).

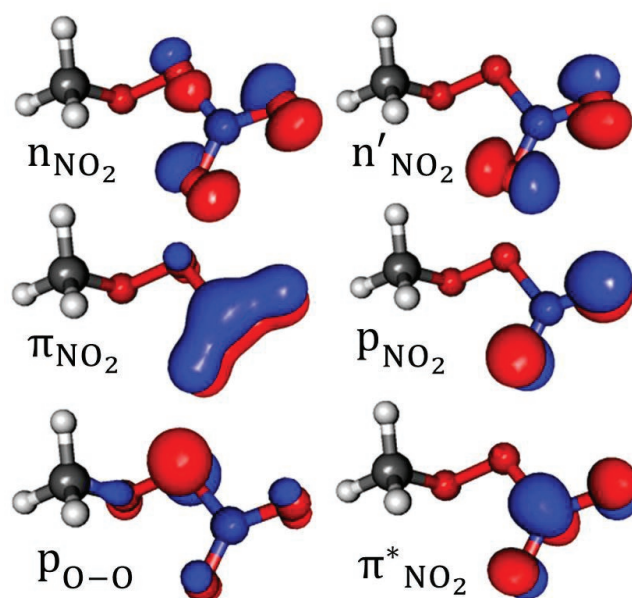


Figura 6. Orbitales moleculares activos en la fotoquímica del MPN.

6. Morel, O. y col., *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *73*, 38-41. (□)

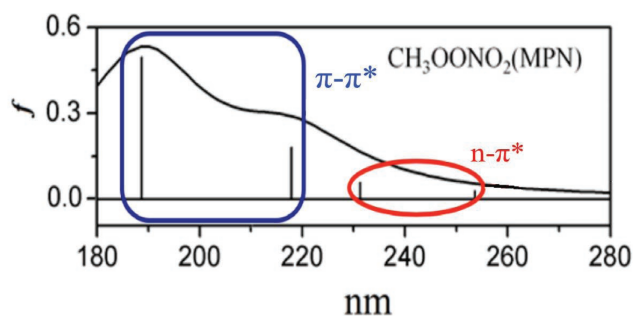


Figura 7. Simulación teórica del espectro de absorción UV-vis de MPN. En el recuadro azul se observa la transición $\pi\pi^*$ y en rojo se observa la transición $n\pi^*$ los cuales concuerdan con los espectros experimentales publicados por O. Morel y colaboradores en 1980 (referencia 6).

bro máximo y ubicado por debajo de 200 nm no se pudo medir con mejor resolución debido a las limitaciones experimentales por lo que no se conocía la transición electrónica que ocurría en el rango indicado. Las estimaciones de la química computacional dan como resultado nueva información para el espectro electrónico de los peroxinitratos en la segunda banda entre 180 y 220 nm la cual corresponde a una transición $\pi\pi^*$ [7] lo cual nos demuestra la capacidad de la química computacional para simular moléculas de interés para la química ambiental y de la atmósfera.

La importancia de obtener toda esta información así como los datos termodinámicos (ΔH° , ΔS° y ΔG°) a partir de los cálculos teóricos se debe a que son indispensables para conocer la estabilidad relativa de las moléculas estudiadas y entender su cinética química con especies importantes como el ozono. En las teorías estadísticas, la constante de velocidad de una reacción unimolecular, como es el caso de las descomposiciones de muchos de los contaminantes mencionados, en el rango de altas presiones, se puede expresar mediante la ecuación 4. Esta compleja ecuación, basada en el modelo cinético de canales estadísticamente adiabáticos, tiene numerosas variables que hay que saber antes de poder resolverla (parámetros moleculares de las especies reaccionantes como las diferentes funciones de partición Q_i , la corrección del momento angular F_{AM}^* , barreras energéticas adiabáticas ΔE_{0Z} , etc.) y, entre ellas, es indispensable conocer ΔH° . [3]

$$k_{uni,z} = \frac{kT}{h} \frac{Q_{cent}^* F_{AM}^* \prod_{j=1}^r Q_j^* \prod_{m=1}^b Q_m^*}{\sigma^* Q_{vibrot}(A)} \exp\left(-\frac{\Delta E_{0Z}}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_0^\circ}{kT}\right) \quad (4)$$

En consecuencia, cuanto más información química y fotoquímica (datos termodinámicos, espectros UV-vis), se conozcan, mejor van a ser las predicciones que se harán sobre la evolución de nuestra atmósfera.

7. Buendía-Atencio, C. y col., *J. Phys. Chem. A*, **2010**, *114*, 9537-9544.



¿Qué retos nos quedan aún?

Como se ha visto, la química computacional juega un papel importante en el área de investigación, particularmente en lo que corresponde a la química de la atmósfera, porque a través de esta rama de la química se pueden analizar sistemas complejos en diferentes condiciones fisicoquímicas y que, experimentalmente, generarían un alto costo económico. No obstante, no todo está dicho, es necesario seguir generando información de los contaminantes y de su rol químico frente a las especies existentes en todos los niveles de la atmósfera, ya que cuanto más información se conozca más rápido podremos relacionar o estimar la evolución del cambio climático.

Agradecimientos

El autor agradece al Profesor Dr. Carlos Jorge Cobos del Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA) y a la Profesora Leticia Gonzalez de la Universidad de Viena por su colaboración metodológica computacional en temas relacionados con la química de la atmósfera en los resultados presentados en este artículo.

Recibido: 27 de febrero de 2017

Aceptado en forma final: 16 de junio de 2017

BIBLIOGRAFÍA ESENCIAL

Figueruelo, J. E. y Dávila, M. M. *Química física del ambiente y de los procesos medioambientales*, Editorial Reverte, Barcelona y México, **2004**.

Andrés, J. y Beltrán, J. (eds): *Química teórica y computacional*, Publicaciones de la Universidad Jaume I, Castellón de la Plana, **2002**.

Nicolás Vázquez, M. I.; Marín Chiñas, E., Castro Martínez, F. M. y Miranda Ruvalcaba R., *Algunos Aspectos Básicos de la Química Computacional*. UNAM, México, **2006**.