

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA**  
**Facultad de Ciencias Químicas**  
**Departamento de Fisicoquímica**

**IMPLICANCIAS ATMOSFÉRICAS DE LA OXIDACIÓN  
DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES (COVs) FLUORADOS  
DE USO INDUSTRIAL**



**Cynthia Beatriz Rivela Fretes**

Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias Química



Instituto de Investigaciones en Fisicoquímica de Córdoba  
República Argentina  
2019



El presente trabajo de Tesis “Implicancias Atmosféricas en la Oxidación Atmosférica de Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs) fluorados de uso industrial” fue realizado en el departamento de Fisicoquímica, INFIQC de la Facultad de Ciencias Químicas, bajo la dirección del Dr. Mariano Teruel y se presenta a consideración de dicha Facultad para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas.

**Comisión Asesora:**

Dr. Mariano A. Teruel  
Director de Tesis

Dr. Fabio Malanca

Dra. Ana N. Santiago

Dr. Juan E. Argüello

Dra. María E. Tucceri

# IMPLICANCIAS ATMOSFÉRICAS DE LA OXIDACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES (COVS) FLUORADOS DE USO INDUSTRIAL

## RESUMEN

La atmósfera, y especialmente la tropósfera, es la parte de la biosfera más dinámica, con una renovación constante de los materiales presentes a niveles traza. Debido a esto, la atmósfera es considerada el gran reactor químico del sistema Tierra, especialmente por la potente capacidad oxidativa que tienen el ozono ( $O_3$ ), los radicales hidroxilos ( $\bullet OH$ ), radicales nitrato ( $NO_3\bullet$ ) y átomos de cloro ( $Cl\bullet$ ) presentes en la misma. Esta capacidad oxidativa está además influenciada por las emisiones de compuestos orgánicos biogénicos y antropogénicos, entre ellos los compuestos orgánicos volátiles (COVs). Las emisiones regionales de una sustancia o grupo de sustancias, si éstas tienen vidas medias atmosféricas de unos días, pueden ser transportadas a larga distancia, llegando a otras regiones. Estos fenómenos de distribución de sustancias antropogénicas han sido extensamente validados al identificar, por ejemplo, contaminantes orgánicos provenientes de la actividad urbana y/o industrial en zonas de montaña remotas, o incluso en zonas antárticas o árticas. En este trabajo de tesis se ha estudiado la cinética y mecanismos de una serie de COVs halogenados (fluoro acrilatos y metacrilatos e hidrofluoroolefinas). Para el mismo se utilizaron, cámaras de simulación colapsables de teflón y cámaras de simulación de paso múltiple de cuarzo, a través de diferentes técnicas de detección (CG-FID, CG-EM y FTIR). Además de los experimentos cinéticos y mecanísticos se han investigado computacionalmente las reacciones del 2-fluoropropeno con radicales  $\bullet OH$  y átomos de  $Cl\bullet$ , con el fin de ampliar el conocimiento de las propiedades estructurales y termodinámicas de esta olefina, posteriormente este estudio se podría extender a otras moléculas con características estructurales similares. Los cálculos se realizaron con el programa Gaussian 09 al nivel de teoría M06/6-311++G (2df,2pd). Con la información cinética y mecanística obtenida, se han evaluado los impactos ambientales a escala local, regional y global y sus posibles efectos perjudiciales tanto en humanos como en la biota.

**Palabras claves:** Atmósfera, Compuestos Orgánicos Volátiles Halogenados, Cinética, Productos, Química Computacional.

***ATMOSPHERIC IMPLICATIONS OF OXIDATION  
OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS (VOCs) FLUORINATED  
FOR INDUSTRIAL USE***

***ABSTRACT***

The atmosphere, and especially the troposphere, is the most dynamic part of the biosphere, with a constant renewal of the materials present at trace levels. Therefore, the atmosphere is considered the great chemical reactor of the Earth system, especially because of the powerful oxidative capacity of ozone (O<sub>3</sub>), hydroxyl radicals (•OH), nitrate radicals (NO<sub>3</sub>•) and chlorine atoms (Cl•) present in it. This oxidative capacity is also influenced by emissions of biogenic and anthropogenic organic compounds, including volatile organic compounds (VOCs). Regional emissions of a substance or group of substances, if they have atmospheric half-lives of a few days, could be transported over long distances, reaching other regions. These phenomena of redistribution of anthropogenic substances have been extensively validated by identifying, for example, organic pollutants from urban and /or industrial activity in remote mountain areas, or even in Antarctic or Arctic areas. In this thesis work, kinetics and mechanisms of a series of halogenated VOCs (fluoro acrylates, methacrylates and hydrofluoroolefins) have been studied. For this purpose, Teflon collapsible simulation chambers and multiple pass simulation chambers were used, coupled with different detection techniques (CG-FID, CG-EM and FTIR). In addition to the kinetic and mechanistic experiments, the reactions of 2-fluoropropene with radicals •OH radicals and Cl• atoms it have been computationally investigated, this hydrofluoro-olefin has been chosen to increase the knowledge of the structural and thermodynamic properties, later this study could be extended to other molecules with similar structural characteristics. The calculations were made with the Gaussian 09 program at the level of theory M06/6-311++G (2df,2pd). With the obtained kinetic and mechanistic information, the environmental impacts at local, regional and global scale and their possible harmful effects in both humans and biota.

**Keywords:** Atmosphere, Halogenated Volatile Organic Compounds, Kinetic, Products, Computational Chemistry.

# CONTENIDO

<b>CAPÍTULO 1.....</b>	<b>9</b>
Introducción.....	9
1.1 Aspectos generales de la atmósfera terrestre .....	9
1.2 Química de la tropósfera.....	11
1.3 Oxidantes atmosféricos .....	12
Ozono troposférico.....	12
Generación de radicales hidroxilo .....	13
Formación de óxidos de nitrógeno .....	14
Átomos de cloro.....	14
1.4 Mecanismos de reacción de COVs en la tropósfera .....	15
Oxidación de compuestos saturados.....	16
Oxidación de compuestos insaturados.....	18
Reacción de alquenos con radicales •OH, NO <sub>3</sub> • y Cl•.....	18
1.5 Importancia de los covs halogenados en la atmósfera.....	20
1.6 Referencias bibliográficas .....	22
<b>CAPITULO 2.....</b>	<b>26</b>
2.1 La atmósfera terrestre: cambio global y climático.....	26
¿Qué es el cambio global?.....	26
¿Qué es el cambio climático? .....	26
2.2 Reactividad química del O <sub>3</sub> .....	30
Importancia del ozono estratosférico .....	30
La disminución del O <sub>3</sub> estratosférico .....	31
2.3 Química estratosférica .....	36
2.4 Referencias bibliográficas .....	39
<b>CAPITULO 3.....</b>	<b>42</b>

Objetivos del trabajo .....	42
3.1 Objetivo general.....	42
3.2 Objetivos específicos .....	42
<b>CAPITULO 4.....</b>	<b>45</b>
Metodología experimental .....	45
4.1 Introducción.....	45
4.2 Cámaras de simulación atmosférica colapsables .....	46
Sistema de manipulación de gases .....	47
Cámara de fotólisis .....	48
Generación de especies reactivas .....	49
4.3 Sistemas de detección y caracterización .....	49
Cromatografía gaseosa con detector de ionización de llama (GC-FID) .....	49
Cromatografía gaseosa con detector de espectrometría de masaS (GC-MS) .....	51
Derivatización de productos en SPME .....	56
4.5 Cámaras de simulación atmosférica de paso múltiple .....	58
Generación de especies reactivas .....	60
4.6 Sistema de detección y caracterización .....	60
Espectroscopia infrarroja con transformada de fourier (FTIR) <i>in situ</i> .....	60
4.7 Método de velocidades relativas .....	62
Obtención de datos cinéticos con la técnica relativa a través de CG-FID .....	65
Obtención de datos cinéticos con la técnica relativa a través de espectroscopia FTIR .....	65
4.8 Identificación de los productos de reacción.....	67
Identificación de productos mediante derivatización y (GC-MS).....	67
Identificación de productos por espectroscopia FTIR.....	68
4.9 Cuantificación de los productos de reacción utilizando FTIR .....	69
4.10 Metodología en química computacional .....	73
4.11 Referencias bibliográficas .....	74
<b>CAPITULO 5.....</b>	<b>77</b>
Resumen .....	77
5.1 Introducción y antecedentes de las reacciones en estudio .....	78

5.2 Condiciones experimentales utilizadas .....	80
5.3 Resustados y discusión .....	82
Determinación de constantes de velocidad .....	82
5.4 Tendencias de reactividad .....	87
5.5 Identificación de los productos de las reacciones de los acrilatos y metacrilatos fluorados.....	88
Reacciones de Cl• con TFEA y HFIA .....	90
Reacciones de Cl• con TFEM y HFIM .....	92
5.6 Referencias bibliográficas .....	94
<b>CAPITULO 6.....</b>	<b>779</b>
Resumen .....	7799
6.1 Introducción y antecedentes de las reacciones en estudio .....	100
6.3 Condiciones experimentales utilizadas.....	102
6.4 Resultados y discusión .....	104
Reacción de •OH a 298 K.....	108
Reacción de Cl• a 298 K .....	109
6.5 Dependencias del coeficiente de velocidad con la temperatura .....	110
6.6 Estimación del coeficiente de pérdida de HFOs iniciada por •OH Y Cl• en funcion de la altitud.....	111
6.8 Condiciones experimentales utilizadas.....	114
Reacción del hexafluoroisobutileno + •OH .....	125
Reacción del (E/Z)-1,2,3,3,3-pentafluoropropeno + •OH.....	128
Reacción del hexafluoroisobutileno + Cl•.....	133
Reacción del (E/Z)-1,2,3,3,3-pentafluoropropeno + Cl• .....	136
6.11 Discusión de la distribución de productos de reacción de las HFOs .....	140
6.12 Referencias bibliográficas .....	143
<b>CAPITULO 7.....</b>	<b>148</b>
Resumen .....	77148
7.1 Introducción.....	148
7.2 Resultados y discusión .....	150
7.2.1 Geometrías moleculares.....	154

7.2.3 Propiedades termoquímicas .....	157
2-fluoropropeno + •OH .....	157
2-fluoropropeno + Cl• .....	161
7.3 Referencias bibliográficas .....	165
<b>CAPITULO 8.....</b>	<b>169</b>
Resumen .....	77169
8.1. Tiempo de residencia de un compuesto en la atmósfera .....	168
8.2 Potencial de creación fotoquímica de ozono.....	169
8.3 Potencial de acidificación.....	171
8.4 Implicancias atmosféricas fluoroésteres insaturados.....	173
8.5 Implicancias atmosféricas de las HFOs .....	176
8.6 Conclusiones .....	179
8.5 Referencias bibliográficas .....	186



## LISTA DE ABREVIATURAS

AOS	Aerosoles orgánicos secundarios
BMK	Boese y Martin, funcional híbrido
CFC	Clorofluorocarbonos
CG	Cromatografía gaseosa
COVs	Compuestos Orgánicos Volátiles
DFT	<i>Density functional theory</i>
DVB/CAR/PDMS	divinilbenceno/carboxeno/polidimetilsiloxano
EM	Espectrometría de masas
EI	Impacto electrónico
FAM	Fluoro acrilatos y metacrilatos
FES	Hidrofluoroésteres
FID	<i>Flame Ionization Detector</i>
FTIR	<i>Fourier Transform InfraRed</i>
GEIs	Gases de efecto invernadero
GWP	<i>Global Warming Potential</i>
HCFC	Hidroclorofluorocarbonos
HFE	Hidrofluoroéteres
HF	Hartree Fock
HFC	Hidrofluorocarbonos
HFIA	1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropilacrilato
HFIB	hexafluoroisobutileno
HFIM	1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropilmetacrilato
HFOs	Hidrofluoro-olefinas
IPCC	<i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i>
MEE	Métodos de estructura electrónica
M06	Funcional híbrido de Truhlar y Zhao
PFCs	Perfluorocarbonos
PFP	( <i>E/Z</i> )-1,2,3,3,3-pentafluoropropeno
PLP-LIF	<i>Pulsed Laser Photolysis/Laser-Induced Fluorescence</i>
SAO	Sustancias que agotan la capa de ozono

SPME	<i>Solid Phase Microextraction</i> (Microextracción en fase sólida)
TFEA	2,2,2-trifluoroetilacrilato
TFEM	2,2,2-trifluoroetilmetacrilato
ZPE	Energía del punto cero
2FP	2-fluoropropeno

# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN

---



# CAPITULO 1

## INTRODUCCIÓN

### 1.1 ASPECTOS GENERALES DE LA ATMÓSFERA TERRESTRE

La atmósfera es una capa delgada de gases que cubre la superficie de la tierra, indispensable para la existencia de vida en nuestro planeta, ya que permite regular la temperatura y absorbe un porcentaje de los rayos ultravioletas.

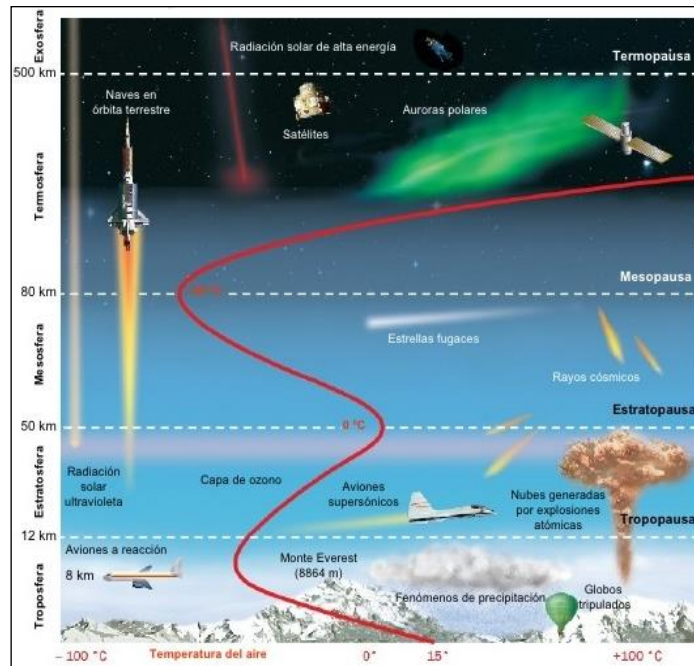
La forma más común de clasificar las capas de la atmósfera se realiza teniendo en cuenta su perfil térmico. Así se tiene la siguiente clasificación en capas que son: tropósfera, estratósfera, mesósfera y termósfera (Figura 1.1).

La tropósfera se extiende desde la superficie de la tierra hasta aproximadamente unos 10 km, la misma se caracteriza por la disminución de la temperatura con la altura (6 °C/ por Km) desde un valor promedio de 293 K (20 °C) a nivel del suelo hasta valores cercanos a 210 K (-63 °C) a la altura de la tropopausa que se encuentra entre unos 10- 17 Km. Este lugar es de gran importancia, ya que es aquí donde ocurren todos los fenómenos meteorológicos importantes, como movimientos horizontales y verticales de las masas de aire (vientos).

La estratósfera comienza a partir de la tropopausa y llega hasta un límite superior (estratopausa) a unos 50 km, la temperatura cambia de tendencia y va aumentando hasta llegar a ser alrededor de 0 °C en la estratopausa. Es en esta zona de la atmósfera donde se encuentra la capa de ozono. El ozono (O<sub>3</sub>), es un gas que absorbe gran parte de la radiación solar de alta energía ( $\lambda < 290$  nm), perjudicial para la vida en la superficie terrestre.

La mesósfera se extiende entre los 50 y 85 km aproximadamente. Es una capa fría cuya temperatura decrece al incrementar la altitud. La termósfera se extiende desde los 80 km hacia el espacio exterior, donde la temperatura aumenta sustancialmente con la altura, ya que recibe una gran cantidad de energía proveniente del sol, lo que provoca la ionización de átomos y moléculas. En esta capa se desintegran la mayoría de meteoritos debido al rozamiento con el

aire en las regiones polares, las partículas cargadas son atrapadas por el campo magnético terrestre dando lugar a la formación de auroras boreales.



**Figura 1.1:** Capas de la Atmósfera en función a la temperatura y la altitud.

<http://www.geog.ucsb.edu/>

## 1.2 QUÍMICA DE LA TROPÓSFERA

Esta región de la atmósfera es la más próxima a la superficie terrestre y a su vez se divide a su vez en otras dos secciones denominadas capa límite y tropósfera libre. La capa límite se extiende desde la superficie hasta 1 km durante el día y 300 m durante la noche. Es una región de gran turbulencia y mezcla rápida debido a la fricción de la masa de aire con la superficie terrestre.

Para muchos gases y partículas, el aumento de la turbulencia en esta región permite cambiar el lugar de su deposición en la superficie terrestre, de tal forma de que, si estas especies permanecen en el aire varios días, pueden ser transportadas a la tropósfera donde son capaces de viajar a grandes distancias mediante la circulación atmosférica.

La tropósfera libre es menos turbulenta que la capa límite, y se caracteriza por el descenso de la temperatura ( $7 \text{ K km}^{-1}$ ) con la altitud y por su gran mezcla vertical, así las moléculas pueden atravesar la tropósfera en el período de unos días. El vapor de agua, las nubes y las precipitaciones de la atmósfera tienen lugar en la tropósfera.

El 90% de la masa de la atmósfera está localizada en la tropósfera, en donde, el nitrógeno y el oxígeno son los componentes mayoritarios con más del 99% del total, muchos otros componentes están en proporciones ínfimas. Concretamente, aquellos con abundancias menores al 0,0001% que reciben el nombre de componentes traza, que juegan un papel muy importante en los procesos químicos que tiene lugar en la tropósfera. Por este motivo se estudiará esta región con más detenimiento en los apartados posteriores ya que será aquí donde van a tener lugar las reacciones estudiadas en este trabajo (IPCC, 2001).

### **1.3 OXIDANTES ATMOSFÉRICOS**

La atmósfera es un gran medio oxidante, muchos de los gases trazas presentes en la atmósfera se eliminan por oxidación. Sus principales agentes reactivos son, el radical hidroxilo ( $\bullet\text{OH}$ ), el radical nitrato ( $\text{NO}_3\bullet$ ), el ozono ( $\text{O}_3$ ) y los átomos de cloro ( $\text{Cl}\bullet$ ).

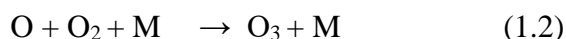
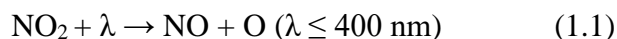
Estudios demuestran que el radical  $\bullet\text{OH}$  es el oxidante principal en la tropósfera durante el día, mientras que el radical nitrato  $\text{NO}_3\bullet$  lo es durante la noche y el  $\text{O}_3$  al atardecer, en tanto que el  $\text{Cl}\bullet$  es importante en zonas costeras y marinas (Figueruelo y Dávila, 2004).

### **OZONO TROPOSFÉRICO**

El ozono es un gas oxidante, incoloro e irritante. En altas concentraciones en la tropósfera daña los seres vivos, vegetación y materia orgánica. Este gas es producto de reacciones fotoquímicas entre los óxidos de nitrógeno y compuestos orgánicos volátiles

(emitidos por fuentes biogénicas o antropogénicas), por lo que es considerado un contaminante secundario.

La principal fuente de ozono troposférico es la fotólisis de NO<sub>2</sub>:

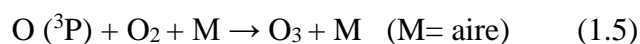
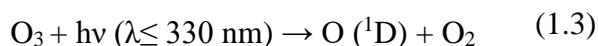


El O<sub>3</sub> es el principal protagonista del smog fotoquímico y contribuye al calentamiento global debido a que es un gas de efecto invernadero. En regiones industrializadas y altamente pobladas, el tráfico y las actividades antropogénicas originan grandes cantidades de óxidos de nitrógeno e hidrocarburos. Si a estas sustancias se le suman las condiciones climáticas adecuadas, por ejemplo, una inversión térmica, se favorece considerablemente la formación de *smog* fotoquímico y sus efectos tóxicos al incrementar considerablemente su concentración en la baja atmósfera.

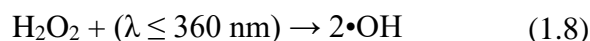
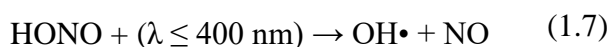
## GENERACIÓN DE RADICALES HIDROXILO

La formación de los radicales •OH se debe a la acción de la luz solar, se lo considera el detergente atmosférico y reacciona con la mayoría de los compuestos presentes en la atmósfera. Su concentración promedio en la atmósfera se estima en  $2 \times 10^6$  radicales cm<sup>-3</sup> (Hein y colab., 1997).

Los radicales •OH se forman principalmente a partir del O<sub>3</sub> troposférico según las reacciones:

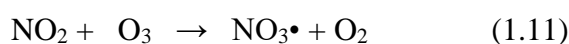
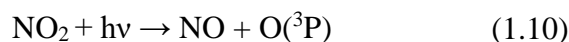
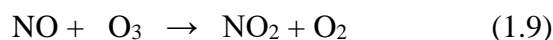


En atmósferas contaminadas, existe una fuerte contribución a la formación de  $\bullet\text{OH}$  debido al ácido nitroso y el peróxido de hidrógeno (Figueruelo y Dávila, 2004):

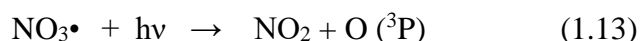
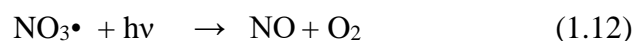


## FORMACIÓN DE ÓXIDOS DE NITRÓGENO

Los óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ) pueden ser emitidos o producirse en la tropósfera. El monóxido de nitrógeno ( $\text{NO}$ ) es emitido como consecuencia de actividades agrícolas, procesos de combustión de vehículos, centrales eléctricas e incendios (Ravishankara y colab., 2009). Puede reaccionar con ozono y llevar a la formación de  $\text{NO}_2$ , el cual puede fotolizarse o reaccionar con ozono para producir radical nitrato:



El radical nitrato se fotoliza rápidamente (su tiempo de vida fotoquímico es 5 s aproximadamente) (Atkinson, 2000) para formar:



Por lo tanto, las concentraciones de radical nitrato permanecen bajas durante el día y se incrementan durante la noche. Además, esto explica porque las concentraciones de  $\text{NO}_2$  son elevadas durante el día.

## ÁTOMOS DE CLORO

Las reacciones con átomos de cloro se producen generalmente en costas marinas, áreas urbanas contaminadas, y en la tropósfera ártica en primavera. Es sabido que el coeficiente de reacción de los átomos de  $\text{Cl}\bullet$  con compuestos orgánicos es frecuentemente 10 veces mayor

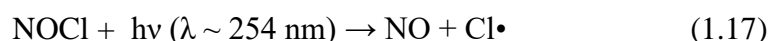
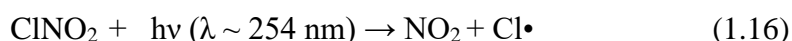
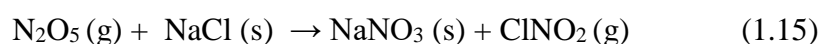
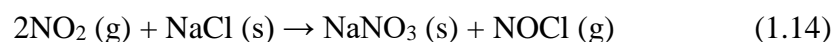


que el coeficiente de reacción con los radicales  $\bullet\text{OH}$ , pero como las concentraciones de dicho radical son mucho mayores que las concentraciones de  $\text{Cl}\bullet$ .

Los procesos de eliminación de la reacción con átomos de cloro pueden jugar un papel importante en la química atmosférica. Generalmente se ha pensado que los átomos de cloro se producen principalmente de la fotólisis del cloro molecular que se origina de ciclos de reacción heterogéneos que involucran sal marina (Knipping y Dabdub, 2003).

En zonas urbanas costeras, durante un breve período, al amanecer, se estima que la concentración de átomos de  $\text{Cl}\bullet$  producidos a partir de la fotólisis del cloro molecular ( $\text{Cl}_2$ ) puede ser de  $1 \times 10^5$  átomos  $\text{cm}^{-3}$  o superior en la capa límite marina (Lawler y colab., 2009). En este nivel las reacciones con átomos de cloro en las áreas costeras pueden contribuir significativamente a la degradación de COVs (Ceacero-Vega y colab., 2009).

La principal fuente de átomos de cloro en la atmósfera se debe a la reacción de sal marina con óxidos de nitrógeno que generan así los precursores de cloro ( $\text{NOCl}$ ,  $\text{ClNO}_2$ ), que luego se fotolizan para dar cloro atómico:



#### 1.4 MECANISMOS DE REACCIÓN DE COVS EN LA TROPÓSFERA

Los COVs (Compuestos orgánicos volátiles) inician su reacción en la atmósfera a través de dos mecanismos:

1. Sustracción de un átomo de H de un hidrocarburo saturado, principalmente del enlace C-H por los radicales atmosféricos  $\bullet\text{OH}$  y  $\text{NO}_3\bullet$  y átomos de  $\text{Cl}\bullet$ .

2. Adición de los radicales  $\bullet\text{OH}$  y  $\text{NO}_3\bullet$ ,  $\text{O}_3$  y átomos de  $\text{Cl}\bullet$  a enlaces múltiples del compuesto orgánico.

## OXIDACIÓN DE COMPUESTOS SATURADOS

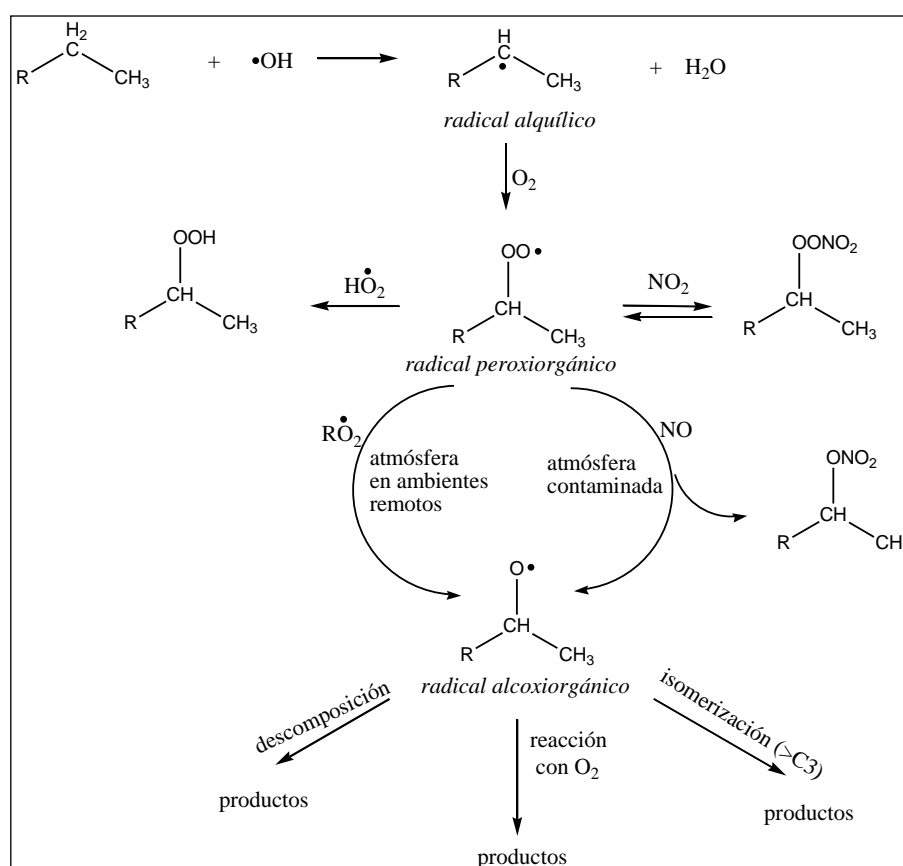
Los compuestos saturados pueden ser de estructuras lineales o cíclicas. Estos incluyen a los alcanos, oxigenados y otras estructuras orgánicas con halógenos, nitrógeno y/o azufre. A continuación, se describirán las vías de degradación de los alcanos con los principales oxidantes atmosféricos.

Los alcanos reaccionan en la tropósfera con radicales  $\bullet\text{OH}$ ,  $\text{NO}_3\bullet$  y con átomos de  $\text{Cl}\bullet$  (Tyndall y colab, 1997), en tanto que, las reacciones de estos compuestos con moléculas de  $\text{O}_3$  no son consideradas una vía de degradación importante a nivel atmosférico debido a que las constantes de velocidad a 298 K tienden a ser menores de  $10^{-23} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Atkinson y Carter, 1984). En la Figura 1.2 se muestra un esquema de la degradación de un alcano iniciada por radicales  $\bullet\text{OH}$ . La reacción con los oxidantes troposféricos ( $\bullet\text{OH}$ ,  $\text{NO}_3\bullet$  y  $\text{Cl}\bullet$ ) se inicia con la abstracción de un átomo de hidrógeno del enlace C–H de la estructura orgánica generando el radical alquilo correspondiente. Seguidamente, se adiciona una molécula de oxígeno a este radical alquilo para formar un radical peroxiorgánico, el cual dependiendo de las condiciones ambientales puede degradarse a través de las siguientes vías:

En atmósferas contaminadas, donde la presencia de NO supera 10 ppt, el radical peroxiorgánico reacciona con NO formando un radical alcoxilo y  $\text{NO}_2$ , aunque también es posible la formación de compuestos nitrogenados como los peroxinitratos o nitratos orgánicos. En atmósferas no contaminadas (regiones remotas) la formación del radical alcoxilo puede producirse a partir de reacciones del radical peroxiorgánico con otros radicales peroxiorgánicos (de la misma estructura o diferentes) o bien puede reaccionar con el radical  $\text{HO}_2\bullet$ . Luego, el radical alcoxilo formado puede reaccionar con el oxígeno molecular o descomponerse y en el

caso de alcanos de cadena larga de más de 3 átomos de carbono ( $>C_3$ ) el radical alcoxilo puede isomerizarse (5 o más centros) para formar productos.

La reacción de alcanos con radicales  $\bullet OH$  ha sido ampliamente estudiada en la literatura. Por lo tanto, se han determinado que las principales vías de degradación de los alcanos son las reacciones con radicales  $\bullet OH$  durante el día y con radicales  $NO_3\bullet$  durante la noche, mientras que las reacciones con átomos de  $Cl\bullet$  pueden tener cierta importancia en zonas costeras marinas y/o en áreas muy industrializadas.



**Figura 1.2:** Esquema general de degradación de un alcano iniciada por radical  $\bullet OH$

(R representa a la cadena carbonada).

En cuanto a los demás compuestos saturados, los más estudiados han sido los oxigenados (cetonas, alcoholes, aldehídos y ésteres) (Olsson y colab., 1997; Aschmann y Atkinson, 1998; Tyndall y colab., 1999; Papagni y colab., 2000; Cavalli y colab., 2001;

Pimentel y colab., 2010; Romanias y colab., 2010; Blanco y Teruel, 2011), aunque también en la literatura se informan varios estudios de compuestos saturados halogenados (Garib y colab., 2006; Papadimitriou y colab., 2007; Antiñolo y colab., 2012). Los mecanismos de reacción con los oxidantes troposféricos ( $\bullet\text{OH}$ ,  $\text{NO}_3\bullet$  y  $\text{Cl}\bullet$ ) en general, son similares a los de los alcanos, siendo también las reacciones con radicales  $\bullet\text{OH}$  y  $\text{NO}_3\bullet$  las vías principales de degradación.

## **OXIDACIÓN DE COMPUESTOS INSATURADOS**

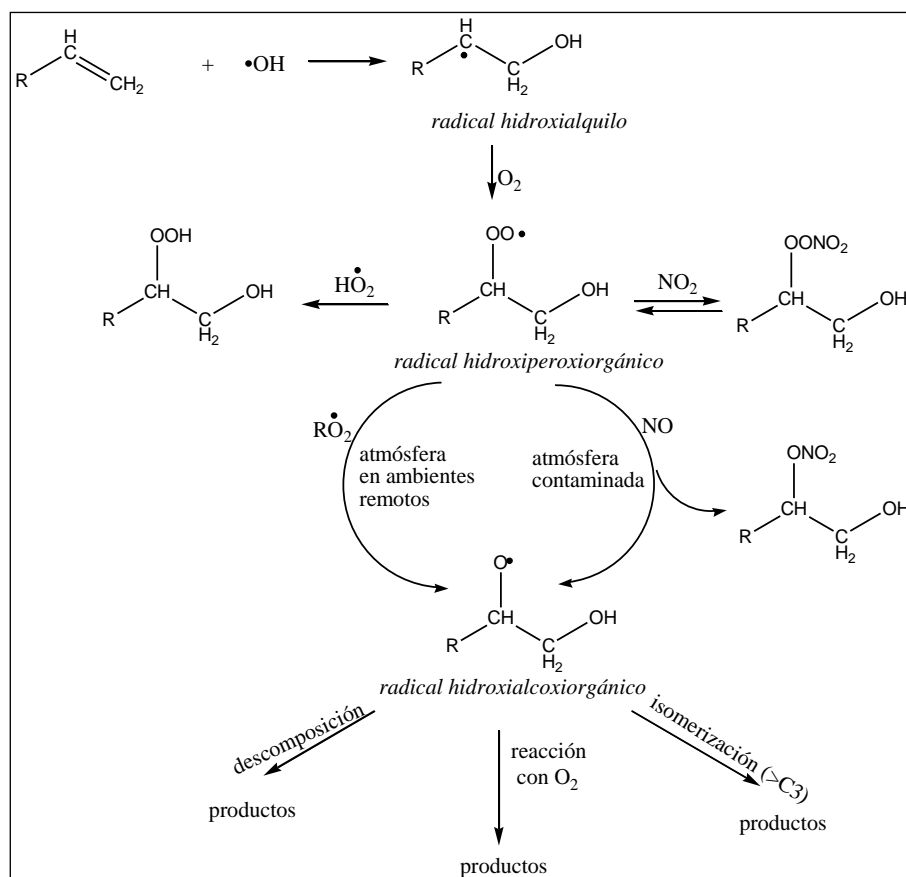
Los compuestos insaturados presentes en la atmósfera incluyen a los alquenos, alquinos y polifuncionales como cetonas, ésteres, alcoholes, halogenados, etc. Éstos al igual que los saturados pueden reaccionar con radicales  $\bullet\text{OH}$ ,  $\text{NO}_3\bullet$ ,  $\text{Cl}\bullet$  y moléculas de  $\text{O}_3$ . Para la descripción de los mecanismos de reacción de los compuestos insaturados se tomará como ejemplo el grupo de los alquenos.

### **REACCIÓN DE ALQUENOS CON RADICALES $\bullet\text{OH}$ , $\text{NO}_3\bullet$ Y $\text{Cl}\bullet$**

Las reacciones de los alquenos con radicales  $\bullet\text{OH}$ ,  $\text{NO}_3\bullet$  y  $\text{Cl}\bullet$  se inician a través de dos vías, una de ellas es la adición de estos oxidantes a uno de los átomos de carbono del doble enlace ( $>\text{C}=\text{C}<$ ) y la segunda vía es la abstracción de átomos de H del enlace C–H de la estructura del alqueno. En diversos estudios de las reacciones de alquenos, sobre todo con radicales  $\bullet\text{OH}$  y  $\text{NO}_3\bullet$ , se ha demostrado que la adición del oxidante al doble enlace es la vía más importante (Atkinson y Arey, 2003).

La adición del oxidante al doble enlace o la abstracción de un átomo de H forma un radical hidroxialquilo, al igual que en el mecanismo de los compuestos saturados, el radical hidroxialquilo formado reacciona con una molécula de  $\text{O}_2$  formando un radical hidroperoxiorgánico. Seguidamente, este radical formará radicales hidroalcoxilos, compuestos carbonílicos o compuestos orgánicos nitrogenados, dependiendo de las condiciones

atmosféricas (específicamente de las concentraciones de los NO<sub>x</sub>). En la Figura 1.3 se presenta un esquema del mecanismo de degradación de un alqueno iniciada por radicales •OH.



**Figura 1.3:** Esquema general de la reacción de un alqueno con el radical •OH

(R representa a la cadena carbonada).

Los COVs estudiados en esta tesis son alquenos fluorados ésteres insaturados de la familia de los acrilatos y metacrilatos e hidrofluoro-olefinas, alquenos fluorados de cadena corta. La importancia del estudio de estos COVs en la atmósfera se debe a la producción de smog fotoquímico y otros fotooxidantes, o compuestos fluorocarboxílicos contaminantes de regiones remotas a los centros de emisión. Los detalles de las implicancias ambientales de estas reacciones en la atmósfera serán desarrollados en el capítulo 8 de este trabajo.

## 1.5 IMPORTANCIA DE LOS COVS HALOGENADOS EN LA ATMÓSFERA

Con el fin de disminuir los efectos nocivos y ampliamente estudiados de los clorofluorocarbonos (CFCs) sobre la capa de ozono de la Tierra, se ha hecho un gran esfuerzo en encontrar compuestos alternativos menos dañinos para su reemplazo. Los hidrocarburos oxigenados, especialmente los hidrofluoroéteres (HFEs), se han utilizado como una nueva alternativa para reemplazarlos en aplicaciones tales como refrigerantes, unidades de aire acondicionado y agentes de limpieza (Seinfeld y colab., 2012).

Además, se espera que los hidrofluoroéteres (HFEs) sean una alternativa aceptable para reemplazar los CFC por lo que se espera que estos sean liberados a la atmósfera en cantidades crecientes (Montzka y colab., 2011).

Los hidrofluoroésteres (FESs) son productos primarios conocidos de la oxidación atmosférica de algunos HFEs (Wallington y colab., 1997). Por lo tanto, para evaluar el impacto ambiental de los HFEs en comparación con otros compuestos de reemplazantes potenciales, es necesario obtener mayor información de la química atmosférica de los FES. Aunque, se han obtenido datos de productos para la degradación atmosférica mediada por átomos de  $\text{Cl}\cdot$  de algunos FES (Teruel, 2007; Blanco y colab., 2010). Se cree que la principal vía de degradación atmosférica de la mayoría de las FES es la fotooxidación gaseosa iniciada por radicales  $\cdot\text{OH}$  (Blanco y Teruel, 2007; Blanco y colab., 2015). También se sabe que la degradación troposférica de las FESs puede contribuir a la formación del ácido trifluoroacético (TFA) o derivados (Blanco y Teruel, 2007; Blanco y colab., 2010). En general, los radicales  $\cdot\text{OH}$  y los átomos de  $\text{Cl}\cdot$  reaccionan de forma bastante similares; sin embargo, el  $\text{Cl}\cdot$  reacciona más rápidamente que  $\cdot\text{OH}$  con compuestos orgánicos volátiles (COV) y compuestos orgánicos volátiles oxigenados (COVO). El conocimiento de las constantes de velocidad para las reacciones de los FES con oxidantes troposféricos como los radicales  $\cdot\text{OH}$  y los átomos de  $\text{Cl}\cdot$ , así como las vías de degradación, son necesarios para estimar la persistencia, el destino y los

efectos nocivos de los FES en la atmósfera. Si bien existen algunos estudios de cinética en la literatura sobre las reacciones de radicales  $\bullet\text{OH}$  y átomos de  $\text{Cl}\bullet$  con FES de cadena de carbono corta (Blanco y Teruel, 2007; Blanco y colab., 2015; Rodríguez y colab., 2016), es necesario extender los estudios de cinética y de producto a reacciones de radicales  $\bullet\text{OH}$  y átomos de  $\text{Cl}\bullet$  con FES de cadena larga como los fluoroésteres insaturados acrilatos y metacrilatos, ya que no hay muchos ejemplos en la literatura, estos estudios se han realizado a temperatura ambiente y en ausencia de  $\text{NO}_x$  (Brown, 2013). Actualmente, tampoco hay datos sobre el efecto de la temperatura, la presión y sobre los rendimientos de los productos de oxidación. Las incertidumbres en los mecanismos para la fotooxidación de FES de cadena larga a menudo se deben a un conocimiento insuficiente sobre el destino de los radicales orgánicos intermedios peroxilo ( $\text{RO}_2\bullet$ ) y alcoxilo ( $\text{RO}\bullet$ ).

Por otro lado, es interesante estudiar otros compuestos halogenados, como las hidrofluoro-olefinas (HFOs), que también se consideran compuestos de reemplazantes de nueva generación de los CFCs porque tienen reactividades de fase gaseosa elevadas y, en consecuencia, bajos potenciales de calentamiento global (GWP) que dan como resultado un forzamiento climático muy reducido en comparación con el de los hidrofluorocarbonos (HFC) reemplazantes (Tovar y Teruel, 2014). La alta reactividad de las HFOs en la tropósfera se debe principalmente a la presencia del doble enlace, que les permite degradarse en la atmósfera más rápidamente en comparación con los CFCs (Tovar y colab., 2014). En cuanto a la utilización de cualquier producto químico nuevo, antes de su producción y aplicación industrial a gran escala, es necesaria una evaluación exhaustiva de su química atmosférica y los posibles impactos ambientales. Para evaluar el impacto ambiental de estos posibles candidatos como sustitutos de los CFCs, es necesario realizar estudios cinéticos y de productos sobre su degradación atmosférica iniciada por los oxidantes troposféricos principales, radicales  $\bullet\text{OH}$  y  $\text{Cl}\bullet$ .

## 1.6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Antiñolo, M.; González, S.; Ballesteros, B.; Albaladejo, J. y Jiménez, E. (2012). Laboratory studies of  $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$  and  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ : UV and IR absorption cross sections and OH rate coefficients between 263 and 358 K. *J. Phys. Chem. A.*, 116, 24, 6041–6050
- Aschmann, S. M. y Atkinson, R. (1998). Kinetics of the gas-phase reactions of the OH radical with selected glycol ethers, glycols, and alcohols. *Int. J. Chem. Kinet.*, 30, 533–540
- Atkinson, R., & Arey, J. (2003). Atmospheric chemistry of biogenic organic compounds. *Accounts of Chemical Research*, 31(9), 574-583.
- Atkinson, R. y Carter, W. P. L. (1984). Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of ozone with organic compounds under atmospheric conditions. *Chem. Rev.*, 84, 437–470
- Blanco, M. B., & Teruel, M. A. (2007). Atmospheric degradation of fluoroesters (FESs): Gas-phase reactivity study towards OH radicals at 298 K. *Atmospheric Environment*, 41(34), 7330-7338.
- Blanco, M. B., Bejan, I., Barnes, I., Wiesen, P., & Teruel, M. A. (2010). Atmospheric photooxidation of fluoroacetates as a source of fluorocarboxylic acids. *Environmental science & technology*, 44(7), 2354-2359.
- Blanco, M. B. y Teruel, M. A. (2011). Atmospheric photodegradation of ethyl vinyl ketone and vinyl propionate initiated by OH radicals. *Chem. Phys. Lett.*, 502, 159–162
- Blanco, M. B., Barnes, I., Wiesen, P., & Teruel, M. A. (2015). Kinetics of the reactions of Cl atoms with  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ ,  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{CF}_2\text{HC}(\text{O})\text{OCH}_3$  in the temperature range of 287–313 K and 1 atm. *Chemical Physics Letters*, 638, 15-20.
- Brown, J. S. (2013). Introduction to hydrofluoro-olefin alternatives for high global warming potential hydrofluorocarbon refrigerants. *HVAC&R Research*, 19(6), 693-704.
- Cavalli, F.; Barnes, I. y Becker, K. H. (2001). FTIR kinetic and product study of the OH radical and Cl-atom-initiated oxidation of dibasic esters. *Int. J. Chem. Kinet.*, 33, 431–439
- Ceacero-Vega, A. A., Ballesteros, B., Albaladejo, J., Bejan, I., & Barnes, I. (2009a). Temperature dependence of the gas-phase reactions of Cl atoms with propene and 1-butene between 285. *Chemical Physics Letters*, 484(1–3), 10–13.
- Ceacero-Vega, A. A., Ballesteros, B., Albaladejo, J., Bejan, I., & Barnes, I. (2009b). Temperature dependence of the gas-phase reactions of Cl atoms with propene and 1-butene between 285 < T < 313 K. *Chemical Physics Letters*, 484(1–3), 10–13.
- Figueruelo, J. E., & Marino, M. (2004). *Química física del ambiente y de los procesos medioambientales*.
- Garib, A.; Timerghazin, Q. K. y Ariya, P. A. (2006). Chlorine atom initiated reactions of selected tropospheric halocarbons-kinetic and product studies. *Can. J. Chem.*, 84, 12, 1686–1695.



- Hein, R., Crutzen, P. J., & Heimann, M. (1997). An inverse modeling approach to investigate the global atmospheric methane cycle. *Global Biogeochemical Cycles*, 11(1), 43–76.
- IPCC, *Intergovernmental Panel on Climate Change*. Working Group III, & Edenhofer, O. *Climate change 2014 : mitigation of climate change : Working Group III contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*.
- Knipping, E. M., & Dabdub, D. (2003). Impact of chlorine emissions from sea-salt aerosol on coastal urban ozone. *Environmental Science & Technology*, 37(2), 275–284.
- Lawler, M. J., Finley, B. D., Keene, W. C., Pszenny, A. A. P., Read, K. A., Von Glasow, R., & Saltzman, E. S. (2009). Pollution-enhanced reactive chlorine chemistry in the eastern tropical Atlantic boundary layer. *Geophysical Research Letters*, 36(8).
- Montzka, S. A., Reimann, S., Engel, A., Kruger, K., Sturges, W. T., Blake, D., ... & Kreher, K. (2011). Scientific assessment of ozone depletion: 2010. *Global Ozone Research and Monitoring Project-Report No. 51*.
- Olsson, B. E. R.; Hallquist, M.; Ljungström, E. y Davidsson, J. (1997). A kinetic study of chlorine radical reactions with ketones by laser photolysis technique. *Int. J. Chem. Kinet.*, 29: 195–201.
- Papadimitriou, V. C.; Papanastasiou, D. K.; Stefanopoulos, V. G.; Zaras, A. M.; Lazarou, Y. G. y Papagiannakopoulos, P. (2007). Kinetic study of the reactions of Cl atoms with CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, and CF<sub>3</sub>CHF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH. *J. Phys. Chem. A.*, 111, 45, 11608–11617
- Papagni, C.; Arey, J. y Atkinson, R. (2000). Rate constants for the gas-phase reactions of a series of C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> aldehydes with OH and NO<sub>3</sub> radicals. *Int. J. Chem. Kinet.*, 32, 79–84
- Pimentel, A. S.; Tyndall, G. S.; Orlando, J. J.; Hurley, M. D.; Wallington, T. J.; Sulbaek Andersen, M. P.; Marshall, P. y Dibble, T. S. (2010). Atmospheric chemistry of isopropyl formate and tert-butyl formate. *Int. J. Chem. Kinet.*, 42, 479–498
- Romanias, M. N.; Stefanopoulos, V. G.; Papanastasiou, D. K.; Papadimitriou, V. C. y Papagiannakopoulos, P. (2010). Temperature-dependent rate coefficients and mechanism for the gas-phase reaction of chlorine atoms with acetone. *Int. J. Chem. Kinet.*, 42, 724–734.
- Ravishankara, A. R., Daniel, J. S., & Portmann, R. W. (2009). Nitrous oxide (N<sub>2</sub>O): the dominant ozone-depleting substance emitted in the 21st century. *Science (New York, N.Y.)*, 326(5949), 123–5.
- Rodríguez, A., Bravo, I., Rodríguez, D., Tajuelo, M., Diaz-de-Mera, Y., & Aranda, A. (2016). The environmental impact of unsaturated fluoroesters: atmospheric chemistry towards OH radicals and Cl atoms, radiative behavior and cumulative ozone creation. *RSC Advances*, 6(26), 21833-21843.
- Seinfeld, J. H., & Pandis, S. N. (2012). *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*. John Wiley & Sons.

- Teruel, M. A. (2007). Rate constants of the reactions of  $\text{CF}_2\text{ClC}(\text{O})\text{OCH}_3$  and  $\text{CF}_2\text{ClC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$  with OH radicals and Cl atoms at atmospheric pressure. *Chemical physics letters*, 441(1-3), 1-6.
- Tyndall, G. S.; Orlando, J. J.; Wallington, T. J.; Dill, M. y Kaiser, E. W. (1997). Kinetics and mechanisms of the reactions of chlorine atoms with ethane, propane, and n-butane. *Int. J. Chem. Kinet.*, 29, 43–55
- Tyndall, G. S.; Orlando, J. J.; Kegley-Owen, C. S.; Wallington, T. J. y Hurley, M. D. (1999). Rate coefficients for the reactions of chlorine atoms with methanol and acetaldehyde. *Int. J. Chem. Kinet.*, 31, 776–784
- Tovar, C. M., & Teruel, M. A. (2014). Gas-phase kinetics of OH radicals reaction with a series of fluorinated acrylates and methacrylates at atmospheric pressure and 298 K. *Atmospheric environment*, 94, 489-495.
- Tovar, C. M., Blanco, M. B., Barnes, I., Wiesen, P., & Teruel, M. A. (2014). Gas-phase reactivity study of a series of hydrofluoroolefins (HFOs) toward OH radicals and Cl atoms at atmospheric pressure and 298 K. *Atmospheric Environment*, 88, 107-114.
- Wallington, T. J., Schneider, W. F., Sehested, J., Bilde, M., Platz, J., Nielsen, O. J., L. K. Christensen., M. J. Molina, L. T. Molina & Wooldridge, P. W. (1997). Atmospheric Chemistry of HFE-7100 ( $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCH}_3$ ): Reaction with OH Radicals, UV Spectra and Kinetic Data for  $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCH}_2\cdot$  and  $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCH}_2\text{O}_2\cdot$  Radicals, and the Atmospheric Fate of  $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCH}_2\text{O}\cdot$  Radicals. *The Journal of Physical Chemistry A*, 101(44), 8264-8274.

# CAPÍTULO 2

## LA ATMÓSFERA TERRESTRE

---



## **CAPITULO 2**

### **2.1 LA ATMÓSFERA TERRESTRE: CAMBIO GLOBAL Y CLIMÁTICO.**

#### **¿QUÉ ES EL CAMBIO GLOBAL?**

El término cambio global define al conjunto de cambios ambientales afectados por la actividad humana, con especial referencia a cambios en los procesos que determinan el funcionamiento del sistema Tierra. Se incluyen en este término aquellas actividades que, aunque ejercidas localmente, tienen efectos que trascienden el ámbito local o regional para afectar el funcionamiento global del sistema Tierra (Crutzen y Stoermer, 2000).

#### **¿QUÉ ES EL CAMBIO CLIMÁTICO?**

El cambio climático se refiere al efecto de la actividad humana sobre el sistema climático global, que siendo consecuencia del cambio global afecta, a su vez, a otros procesos fundamentales del funcionamiento del sistema Tierra.

Las variaciones recientes en el clima se han relacionado con ciclos de la actividad solar, grandes erupciones volcánicas y la composición atmosférica, fundamentalmente de los gases traza de efecto invernadero de origen natural ( $H_2O$ ,  $O_3$ ,  $CO_2$ ,  $N_2O$ ,  $CH_4$ ).

Con respecto al efecto invernadero (Figura 2.1) es necesario mencionar que es un proceso natural que ha dado a la Tierra una temperatura templada, el cual, hizo posible el desarrollo de la vida. En este delicado equilibrio intervienen los gases de efecto invernadero (GEIs). Pequeñas variaciones en la concentración de estos gases repercuten en cambios en la temperatura de la atmósfera. Para que el efecto invernadero se produzca son necesarios los GEIs, pero en proporciones adecuadas. Lo que preocupa a los expertos en ciencias climáticas es que un incremento desproporcionado de estos gases produce un aumento de la temperatura debido al calor que queda atrapado en la baja atmósfera, fenómeno que se conoce como *calentamiento global*.

Los GEIs toman su nombre debido a que, por su comportamiento, no dejan salir al espacio la energía que emite la Tierra cuando se calienta con la radiación proveniente del Sol, que es el mismo efecto que producen los vidrios en un jardín invernadero.

En la actualidad el ser humano tiene capacidad de afectar directamente en el sistema climático, tal y como se ha puesto de manifiesto con la masiva emisión de gases con efecto invernadero resultado de la utilización de combustibles fósiles. En este sentido, existen evidencias claras que relacionan esta emisión creciente de gases a la atmósfera durante el siglo XX con un incremento medio de la temperatura global de 0,6°C (media de la temperatura de la superficie terrestre y superficie del mar) (IPCC, 2001). Entre los gases de efecto invernadero emitidos como consecuencias de las actividades humanas, se encuentran los halocarburos que representan el 2% del total de las emisiones como subproductos de procesos industriales y a través de fugas.

La contribución de estos gases al calentamiento global depende de su concentración en la atmósfera, y de su capacidad de absorción de energía (Tabla 2.1).

**Tabla 2.1:** Principales gases de efecto invernadero.

	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> O	CFC
<b>Residencia en años</b>	Variable	12,2 ± 3	120	12-102
<b>Niveles pre industriales</b>	278 ppmv	0,7 ppmv	275 ppbv	0
<b>Niveles en 1994</b>	358 ppmv	1,7 ppmv	311 ppbv	0,105-0,503 ppbv
<b>% de contribución al efecto invernadero</b>	53	13	6-7	20
<b>Potencial de calentamiento global con relación al CO<sub>2</sub></b>	1	21	310	6200-10000

UN Environmental Programme. Introducción al cambio climático ([www.grida.no/climate/vital/intro.htm](http://www.grida.no/climate/vital/intro.htm))  
 ppmv = partes por millón por volumen  
 ppbv = partes por billón por volumen

Existen algunos gases cuyo origen se debe exclusivamente a procesos industriales, ya que no existen en condiciones naturales, como los clorofluorocarbonos (CFC-11 y CFC-12), los hidrofluorocarbonos (HFCs), los perfluorocarbonos (PFCs) y los sulfuros hexafluorados (SF<sub>6</sub>), y que presentan un elevado efecto invernadero. En este sentido, un gramo de

clorofluorocarbonos (CFC-11 y CFC-12) produce un efecto invernadero hasta 10.000 veces mayor que un gramo de CO<sub>2</sub>, aunque este último contribuye en un 53% al calentamiento global debido a su elevada presencia en la atmósfera. El concepto de potencial de calentamiento global (GWP, *Global warming potential*) se define como el efecto de calentamiento integrado a lo largo del tiempo que produce una liberación instantánea de 1 kg de un gas de efecto invernadero, en comparación con el causado por el CO<sub>2</sub> (Tabla 2.1). Este concepto ha sido desarrollado para permitir la comparación de los efectos acumulados de calentamiento de diferentes gases con efecto invernadero, y contempla tanto la capacidad de cada gas de intensificar el efecto invernadero, como su tiempo de permanencia en la atmósfera. El CO<sub>2</sub> se toma como patrón o elemento de referencia, asignándole un valor 1, mientras que los efectos del resto de los gases se calculan como múltiplos de este valor.

Para dar respuesta a los problemas vinculados a los gases de efecto invernadero en la atmósfera y los cambios en el sistema climático, la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (CMNUCC, 1998) sienta las bases para estabilización de la concentración de gases con efecto invernadero en la atmósfera, a través de su Artículo 2, y que entró en vigor en 1994 con el denominado Protocolo de Kioto, este protocolo compromete a los países industrializados a estabilizar las emisiones de gases de efecto invernadero para 37 países industrializados y la Unión Europea, reconociendo que son los principales responsables de los elevados niveles de emisiones de Gases Efecto Invernadero (GEI) que hay actualmente en la atmósfera, y que son el resultado de quemar combustibles fósiles durante más de 150 años.

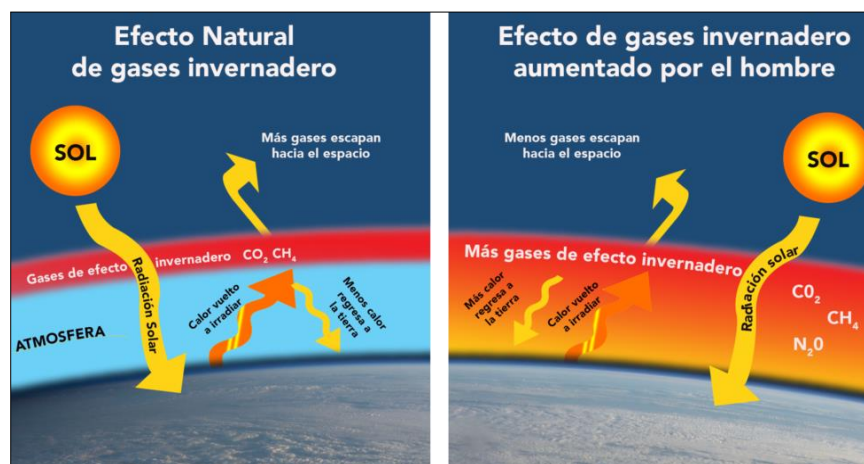
En general el Protocolo de Kyoto fue considerado como primer paso importante hacia un régimen verdaderamente mundial de reducción y estabilización de las emisiones de GEI, y proporciona una organización esencial para cualquier acuerdo internacional sobre el cambio climático que se firme en el futuro. Ya concluyó el primer período de compromiso del

Protocolo de Kyoto en 2012 y se amplió hasta el 2015, en donde, los representantes de cerca de 200 países, reunidos en la Cumbre del Clima, adoptaron el primer acuerdo global para atajar el calentamiento desencadenado por el hombre con sus emisiones de gases de efecto invernadero. El pacto abre un camino, pero no es la meta, como resaltaron los negociadores.

Los esfuerzos que hay ahora sobre la mesa no son suficientes para impedir que el aumento de la temperatura a final del siglo se quede “muy por debajo de los dos grados”, el objetivo que persigue el pacto. Todos los países firmantes deberán limitar sus emisiones, aunque los desarrollados tendrán que hacer un mayor esfuerzo y movilizar 100.000 millones de dólares anuales.

Con este pacto los representantes de los 195 países reunidos en París no solo admiten que el problema del cambio climático existe, sino que reconocen que el aumento de la temperatura es responsabilidad del hombre. Por eso, establecen medidas para combatirlo.

El acuerdo de París entrará en vigor en 2020 donde se establecen mecanismos de revisión al alza de los compromisos cada cinco años. También, herramientas de transparencia, como los inventarios, para intentar que el control sea lo más efectivo (McGrath, 2015).



**Figura 2.1:** Balance global de energía de la tierra y la atmósfera.

## **2.2 REACTIVIDAD QUÍMICA DEL O<sub>3</sub>**

El ozono juega un papel importante en dos capas atmosféricas, la tropósfera y la estratósfera. En la estratósfera, el O<sub>3</sub> se encuentra formando una capa denominada capa de ozono que sirve de filtro de las radiaciones de longitud de onda corta. En las capas bajas de la atmósfera el ozono se ha convertido en uno de los contaminantes más habituales de las zonas urbanas, con efectos claramente perjudiciales para la salud.

### **IMPORTANCIA DEL OZONO ESTRATOSFÉRICO**

El ozono se encuentra en la estratósfera en altitudes entre 25 y 50 Km arriba de la superficie terrestre, aunque la concentración de ozono puro tiene un espesor de 0,001 mm a 1 atm y 273 K, cumple una función muy importante en el desarrollo de la vida del planeta actuando como filtro natural de la absorción de un gran porcentaje de la radiación ultravioleta que llega a la tierra protegiendo a los seres vivos de quemaduras y evitando el sobrecalentamiento de la atmósfera al evitar que llegue demasiada radiación a la tierra.

Las radiaciones solares incluyen luz visible, calor y radiación ultravioleta (UV). Tal como la luz visible consta de diferentes colores, como se puede ver en el arco iris, el espectro de radiación UV está dividido en tres regiones designadas UVA (315 - 400nm), UVB (280 – 315nm) y UVC (100 – 280nm). Como la luz del sol atraviesa la atmósfera, toda la radiación UVC y la mayoría de la UVB es extinguida por el ozono, vapor de agua, oxígeno y dióxido de carbono. La UVA no es atenuada de forma tan significativa por la atmósfera (Dessler, 2000).

Un efecto enormemente peligroso de la radiación UV es su incidencia sobre las quemaduras solares, cáncer de piel y problemas oculares. Se ha comprobado asimismo el efecto letal de esta radiación en organismos unicelulares capaces de sintetizar aminoácidos a partir de elementos naturales. Su desaparición se vería seguida por la de diversos seres superiores que no podrían elaborar proteínas sin aminoácidos. Asimismo, la mayor parte de los



vegetales, y en particular los cereales, sufren un retardo en su crecimiento si se ven sometidos a dosis elevadas de radiación UV. Por último, el ADN es sensible a la radiación UV, por lo que su incremento puede producir mutaciones (Gradel, 2012).

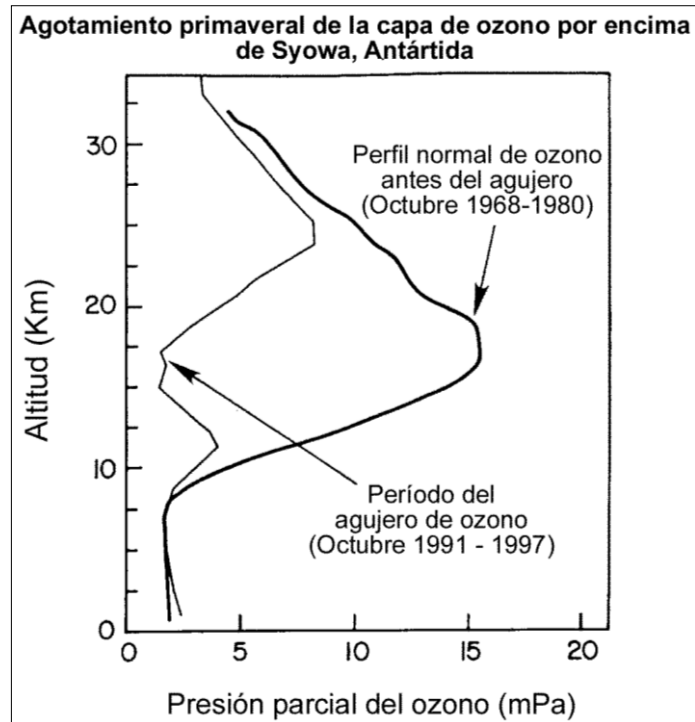
Resulta difícil evaluar los daños que tendrían lugar y la respuesta de la biosfera ante una modificación tan repentina de la atmósfera, especialmente a medio y largo plazo, pero existen suficientes evidencias de que se producirían alteraciones irreversibles en el equilibrio de los ecosistemas terrestres.

Por lo tanto, cualquier reducción en la cantidad de ozono es una amenaza a la vida tal como la conocemos.

## **LA DISMINUCIÓN DEL O<sub>3</sub> ESTRATOSFÉRICO**

En las últimas décadas, la abundancia del O<sub>3</sub> estratosférico ha ido disminuyendo. El interés científico y social de este hecho ha derivado en una fuerte dedicación para intentar comprender y mitigar este fenómeno.

Uno de los eventos más importantes en la ciencia atmosférica fue la publicación de Farman y colaboradores (Farman y colab., 1985), de medidas de la columna de O<sub>3</sub> tomada sobre el Antártico entre finales de 1950 y mediados de 1980. Los datos mostraron que los valores de columna de O<sub>3</sub> disminuyeron un 50% en esos veinte años (Figura 2.2).



**Figura 2.2:** Perfiles de Concentración de  $O_3$  en el Antártico en 1987.

Antes de estas observaciones abrumadoras, a principio de los 70, Farman y colaboradores, postularon correctamente que esta caída de  $O_3$  estaba relacionada con el crecimiento en el uso de clorofluorocarbonos (CFCs), aunque pasaron años hasta que se pudo establecer el mecanismo por el cual esto ocurría (Molina, 1991). Los CFCs fueron desarrollados al principio de los años 30 y usados en una gran variedad de aplicaciones industriales, comerciales y productos para el hogar. Estas sustancias no son tóxicas ni inflamables y no reaccionan con otros compuestos químicos. Estas características junto con sus propiedades fisicoquímicas los hacen ideales para dichas aplicaciones.

Por otro lado, debido a su poca reactividad tardó en aceptarse que fueran responsables de la pérdida de ozono. Sin embargo, en los 70, medidas de CFCs en la tropósfera mostraron que estaban presentes en cantidades correspondientes a su producción total (Lovelock y

colab.,1973). Se llegó a la conclusión que los CFCs no eran destruidos, sino que simplemente se acumulaban en la tropósfera.

Basándose en esta observación, Molina y Rowland (Molina y Rowland, 1974) señalaron que los CFCs, tras permanecer en la tropósfera durante décadas, podrían ascender hasta la estratósfera, donde serían destruidos por la radiación ultravioleta (Figura 2.3). Como resultado, los átomos de cloro de los CFCs quedarían libres en la estratósfera, pudiendo participar en los ciclos catalíticos que destruyen el  $O_3$  (sección 2.3).

Esta teoría se basa en estudios de laboratorio y en simulaciones computacionales.



**Figura 2.3:** Representación esquemática de la Destrucción del  $O_3$  estratosférico debido a los CFCs de la Teoría de Molina y Rowland.

Como resultado de este estudio (*Por su contribución a la investigación atmosférica, Mario Molina, F, Sherwood Rowland y Paul Crutzen fueron galardonados en 1995 con el Premio Nobel de Química*) la United Nations Environmental Program (UNEP) organizó la Convención de Viena para la protección de la Capa de Ozono (Dessler, 2000). Los cálculos teóricos realizados por Molina y Rowland, el descubrimiento del agujero de  $O_3$  y las medidas realizadas entre 1985 y 1992 de las fuentes de cloro naturales y antropogénicas (Earth, 1994),

provocaron la preocupación de Canadá, Estados Unidos, Noruega y Suecia, y el compromiso de eliminar el uso de CFC en gran cantidad de aplicaciones.

El reconocimiento cada vez mayor de la gravedad del agotamiento del ozono y la necesidad de controlar las emisiones de CFC condujo a las enmiendas del Protocolo de Montreal (1987), Protocolo de Londres (1990), Copenhague (1992), Montreal (1997) y Beijing (1999) que limitaron aún más la producción de CFC. No se conocen fuentes naturales significativas de CFC y su carga atmosférica es atribuible a las actividades humanas.

Recientemente en la ciudad de Quito el 5 de noviembre de 2018 se realizó “La última Evaluación científica del agotamiento de la capa de ozono”, ésta reveló que la capa de ozono sigue en camino hacia su recuperación total y que las acciones para lograrlo, en el marco del Protocolo de Montreal, suponen una enorme oportunidad para reducir el calentamiento global.

El documento, que es la revisión cuatrienal realizada por el Panel de Evaluación Científica del Protocolo de Montreal, se presentó en Quito durante la 30ª Reunión de las Partes de este acuerdo histórico que está entrando en su cuarta década. Los hallazgos del informe confirman que las medidas adoptadas en el tratado internacional han provocado disminuciones a largo plazo en la abundancia atmosférica de las sustancias que agotan el ozono (SAO) y en la continua recuperación del ozono estratosférico.

La evidencia presentada por los autores muestra que en partes de la estratósfera la capa de ozono se ha recuperado a una tasa de 1-3% por década desde el año 2000. A las tasas proyectadas, el hemisferio norte y el ozono de latitud media se recuperarán completamente para la década de 2030, seguidos del hemisferio sur en la década de 2050 y las regiones polares en 2060. Estos pronósticos son una prueba más del éxito del tratado ambiental alcanzado en Montreal el 16 de septiembre de 1987 como parte del Convenio de Viena sobre la protección de la capa de ozono.

La evaluación científica también ofrece una visión del papel que debe tener el Protocolo en las próximas décadas.

"El Protocolo de Montreal es uno de los acuerdos multilaterales más exitosos de la historia por una razón: su cuidadosa combinación entre ciencia y acción colaborativa establecida para sanar nuestra capa de ozono. Esa también es la razón por la cual la Enmienda de Kigali al Protocolo es tan prometedora para la acción climática en el futuro", dijo Erik Solheim, Director Ejecutivo de ONU Medio Ambiente. La Enmienda de Kigali, que entró en vigor el 1 de enero de 2019, requiere que los países reduzcan la producción y el consumo proyectados de hidrofluorocarbonos (HFC) en más de 80% durante los próximos 30 años. La Enmienda ha sido ratificada hasta ahora por 58 partes.

Los autores de la Evaluación concluyeron que es posible evitar hasta 0,5°C de calentamiento global este siglo a través de la implementación de la Enmienda de Kigali, lo cual reafirma su importancia crucial en los esfuerzos por mantener el aumento de la temperatura global por debajo de 2°C.

Los HFC son gases contaminantes que aceleran el calentamiento global y el cambio climático. Se han utilizado en refrigeradores, aires acondicionados y otros artículos similares como reemplazo a las sustancias que agotan la capa de ozono, y aunque representan alrededor de 1% del total de los gases de efecto invernadero, su impacto puede ser cientos o miles de veces mayor que el del dióxido de carbono.

"Los resultados de la evaluación resaltan la importancia de un monitoreo continuo a largo plazo de los HFC en la atmósfera a medida que la Enmienda de Kigali comienza a afianzarse", dijo David Fahey, Copresidente del Panel de Evaluación Científica del Protocolo de Montreal y científico del Laboratorio de Investigación del Sistema Tierra en la Administración Nacional Oceánica y Atmosférica (NOAA) de Estados Unidos.

El cumplimiento total de la Enmienda reduciría el calentamiento global causado por los HFC en aproximadamente 50% entre la actualidad y el año 2050, en comparación con un escenario sin controles de HFC.

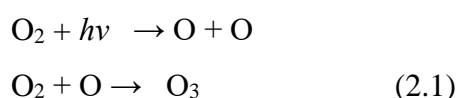
Los hallazgos se producen poco después del lanzamiento de un informe del Panel Intergubernamental sobre el Cambio Climático (IPCC) que concluyó que solo quedan 12 años para limitar el calentamiento global en 1,5 °C. Un mayor aumento en las temperaturas globales causará un impacto cada vez más extremo en la vida humana y en los ecosistemas. El informe del IPCC ofreció la evidencia más clara hasta el momento de las drásticas diferencias entre los escenarios de 1,5°C y 2°C.

La Evaluación, cuyo objetivo es agregar una base científica a las decisiones tomadas por las Partes en el Protocolo de Montreal, también presenta escenarios actualizados para acelerar la recuperación de la capa de ozono a través de:

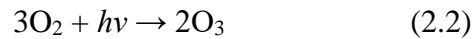
- La eliminación completa de emisiones controladas y no controladas de sustancias como el tetracloruro de carbono y el diclorometano.
- La recuperación y destrucción de los remanentes de clorofluorocarbonos (CFC), halones e hidroclorofluorocarbonos (HCFC)
- Eliminación de la producción de HCFC y bromuro de metilo.
- Mitigación de las emisiones de óxido nitroso.

### 2.3 QUÍMICA ESTRATOSFÉRICA

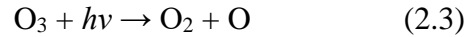
El primer intento fructífero de entender cuantitativamente la química del O<sub>3</sub> fue llevado a cabo por Chapman en 1930 (Chapman, 1930). Chapman propuso que el O<sub>3</sub> era creado por la disociación del O<sub>2</sub> para formar O, siguiendo las reacciones



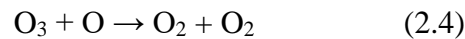
Que de forma global se pueden escribir como



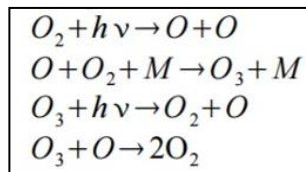
El  $\text{O}_3$  se destruye mediante la absorción de fotones ultravioleta y posterior fotodisociación:



La última reacción del mecanismo es la reacción directa entre el ozono y un átomo de oxígeno:

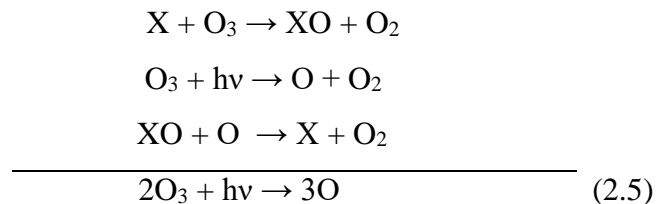


El conjunto de estas cuatro reacciones recibe el nombre de ciclo de Chapman



**Figura 2.4:** Esquema del Mecanismo de Chapman.

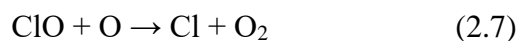
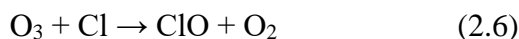
Los cálculos de  $\text{O}_3$  a partir del ciclo de Chapman tienden a estimar concentraciones de  $\text{O}$  impar considerablemente mayores que las medidas experimentalmente (Dessler, 2000). El motivo es que no se consideran otras reacciones que favorecen los procesos de desaparición de  $\text{O}_3$ , como por ejemplo las reacciones con cloro. Cuando el  $\text{Cl}$  se encuentra presente facilita la conversión de  $\text{O}$  impar a  $\text{O}_2$ . Es por ello que este tipo de reacciones se conocen como *Ciclos Catalíticos* de destrucción de ozono. El ciclo general propuesto se presenta a continuación:



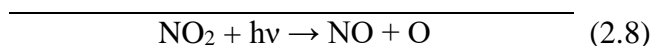
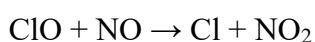
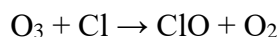
en las que el símbolo  $\text{X}$  representa a especies químicas (fundamentalmente radicales libres) capaces de catalizar la destrucción del ozono. Entre esas especies podemos encontrar algunas que proceden de fenómenos naturales como el óxido nítrico ( $\text{NO}$ ) o los radicales hidroxilos

(HO), pero otras tienen un origen claramente antropogénico como el bromuro de metilo ( $\text{BrCH}_3$ ), el tetracloruro de carbono ( $\text{CCl}_4$ ), los halones o los CFCs.

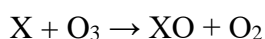
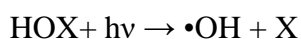
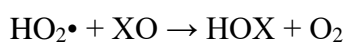
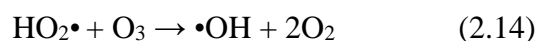
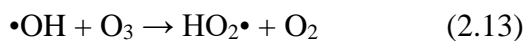
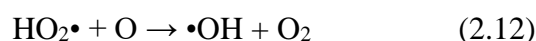
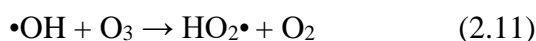
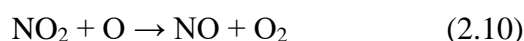
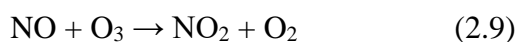
Con respecto al ciclo del Cl, en concreto, considerarán las dos reacciones siguientes:



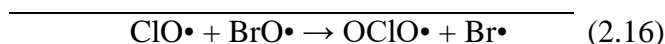
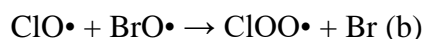
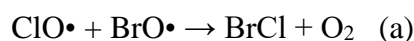
Además, si hay NO presente se añadirá el conjunto de reacciones:



Otros ciclos catalíticos son:

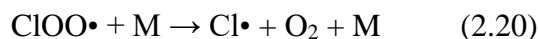


Donde X representa Cl o bien Br. En este caso, si las especies  $\text{ClO}\bullet$  y  $\text{BrO}\bullet$  están presentes, pueden reaccionar dando diferentes productos:



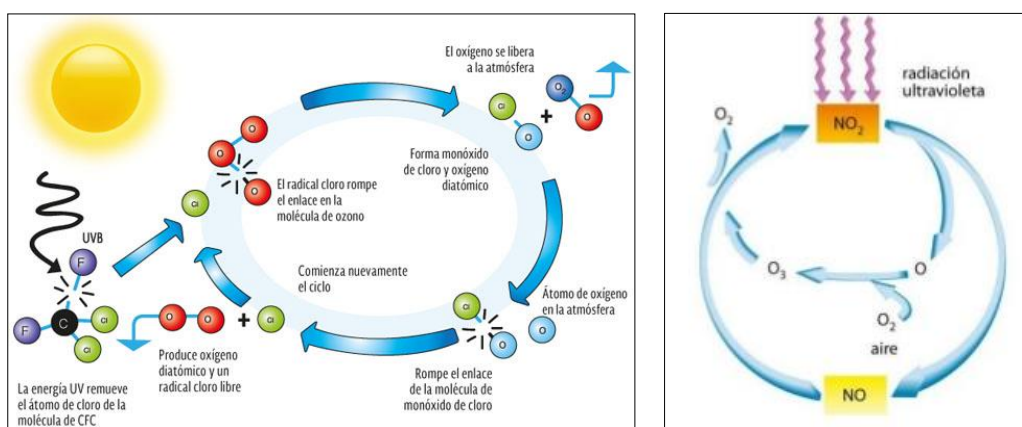
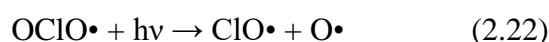
Si tienen lugar (a) o (b), entonces habrá una pérdida neta de O impar, pues inmediatamente se seguirán las reacciones:





Estos dos ciclos son importantes en la formación del agujero de ozono.

Por otro lado, si la reacción (2.11) sigue (c), entonces no habrá pérdida neta de O impar:



**Figura 2.5:** Esquema de las Reacciones de los Ciclos de  $\text{Cl}\cdot$  y  $\text{NO}_x$ .

La Figura 2.5 representa esquemáticamente los cambios químicos debidos a las reacciones principales de los ciclos de  $\text{Cl}\cdot$  y los  $\text{NO}_x$ , junto con las moléculas de  $\text{O}_3$ .

## 2.4 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Chapman, S. (1930). XXXV. On ozone and atomic oxygen in the upper atmosphere. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 10(64), 369–383.

Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático, (1998).

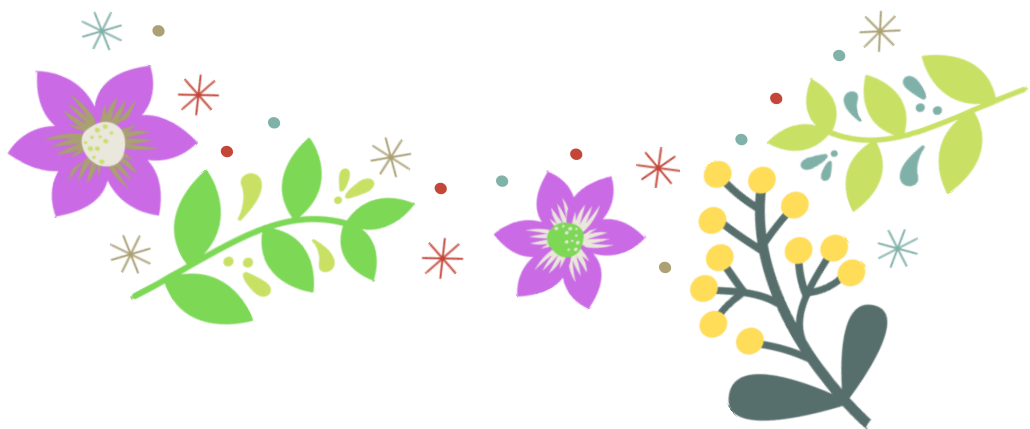
Crutzen, P. J., & Stoermer, E. F. (2000). Global change newsletter. *The Anthropocene*, 41, 17–18.

- Dessler, A. E. (2000). The chemistry and physics of stratospheric ozone. *Elsevier*. Vol 14.
- Earth, Scientific assessment of ozone depletion, (1994). *World Meteorological Organization*.
- Farman, J. C., Gardiner, B. G., & Shanklin, J. D. (1985). Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClO<sub>x</sub>/NO<sub>x</sub> interaction. *Nature*, 315(6016), 207–210.
- Graedel, T. (2012). Chemical compounds in the atmosphere. *Elsevier*.
- IPCC, *Intergovernmental Panel on Climate Change*. Working Group III, & Edenhofer, O. *Climate change (2001): mitigation of climate change : Working Group III contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*.
- Lovelock, J. E., Maggs, R. J., & Wade, R. J. (1973). Halogenated Hydrocarbons in and over the Atlantic. *Nature*, 241(5386), 194–196.
- McGrath, M. (2015). COP21: US joins ‘high ambition coalition’ for climate deal. *BBC News*, 10.
- Molina, M. J. (1991). Heterogeneous chemistry on polar stratospheric clouds. *Atmospheric Environment*. Part A. General Topics, 25(11), 2535–2537.
- Molina, M. J., & Rowland, F. S. (1974). Predicted present stratospheric abundances of chlorine species from photodissociation of carbon tetrachloride. *Geophysical Research Letters*, 1(7), 309–312.

# CAPÍTULO 3

## OBJETIVOS DEL TRABAJO

---



## CAPITULO 3

### OBJETIVOS DEL TRABAJO

#### 3.1 OBJETIVO GENERAL

Estudiar la cinética y mecanismos de las reacciones de radicales  $\bullet\text{OH}$  y átomos de  $\text{Cl}\bullet$  con moléculas fluoradas de interés en la química atmosférica.

#### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Determinar las constantes de velocidad en fase gaseosa de las reacciones de los fluoroésteres insaturados, 2,2,2-trifluoroetilacrilato (TFEA), 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropilacrilato (HFIA), 2,2,2-trifluoroetilmacrilato (TFEM) y 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropilmetacrilato (HFIM) con átomos de  $\text{Cl}\bullet$  a 298 K y presión atmosférica.
2. Identificar los productos formados en las reacciones de los fluoroésteres insaturados con átomos de  $\text{Cl}\bullet$  a 298 K y presión atmosférica y postular sus mecanismos de degradación.
3. Determinar las constantes de velocidad de las reacciones de las Hidrofluoro-olefinas (HFOs), 2-fluoropropeno (2FP), hexafluoroisobutileno (HFIB) y la mezcla de los isómeros (*E/Z*) del 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (PFP) con radicales  $\bullet\text{OH}$  y átomos de  $\text{Cl}\bullet$  en el intervalo de temperatura 287–313 K, y presión atmosférica.
4. Identificar y cuantificar los productos de reacción de las HFOs iniciada por radicales  $\bullet\text{OH}$  y átomos de  $\text{Cl}\bullet$  en ausencia de  $\text{NO}_x$ , a 298 K y presión atmosférica y postular sus mecanismos de degradación.
5. Realizar cálculos computacionales de las reacciones de adición y abstracción de H del 2-fluoropropeno con radicales  $\bullet\text{OH}$  y átomos de  $\text{Cl}\bullet$ .

6. Analizar la reactividad de los compuestos estudiados y de sus productos de oxidación frente a la adición electrofílica de los oxidantes atmosféricos ( $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{Cl}\cdot$ ), mediante relaciones de estructura-reactividad y comparación con estudios previos de la literatura.
7. Evaluar el impacto ambiental, a partir, de los resultados experimentales y los cálculos obtenidos de las reacciones estudiadas mediante la estimación de los tiempos de vida atmosféricos y las implicancias de sus distintas vías de degradación de productos, el potencial de acidificación y el potencial de creación fotoquímica de ozono.

# CAPÍTULO 4

## METODOLOGÍA EXPERIMENTAL Y COMPUTACIONAL

---



## CAPITULO 4

### METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

#### 4.1 INTRODUCCIÓN

Para el estudio cinético y mecanístico de las reacciones se utilizaron diferentes tipos de cámaras donde se simulan las condiciones atmosféricas. Estas pueden construirse de distintos tipos de materiales y capacidades variadas.

Por otra parte, los sistemas de detección pueden o no estar acoplados a las mencionadas cámaras, estos involucran a una gran diversidad de equipos, los cuales se utilizan según el propósito de estudio. En este trabajo de tesis fueron empleados dos cámaras de simulación atmosféricas, con dos sistemas de detección distintos: espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) y la cromatografía gaseosa con detector de ionización de llama (GC-FID). A continuación se describirán los sistemas y procedimientos experimentales empleados, el tratamiento matemático de los datos así como el análisis cualitativo y cuantitativo de los resultados obtenidos.

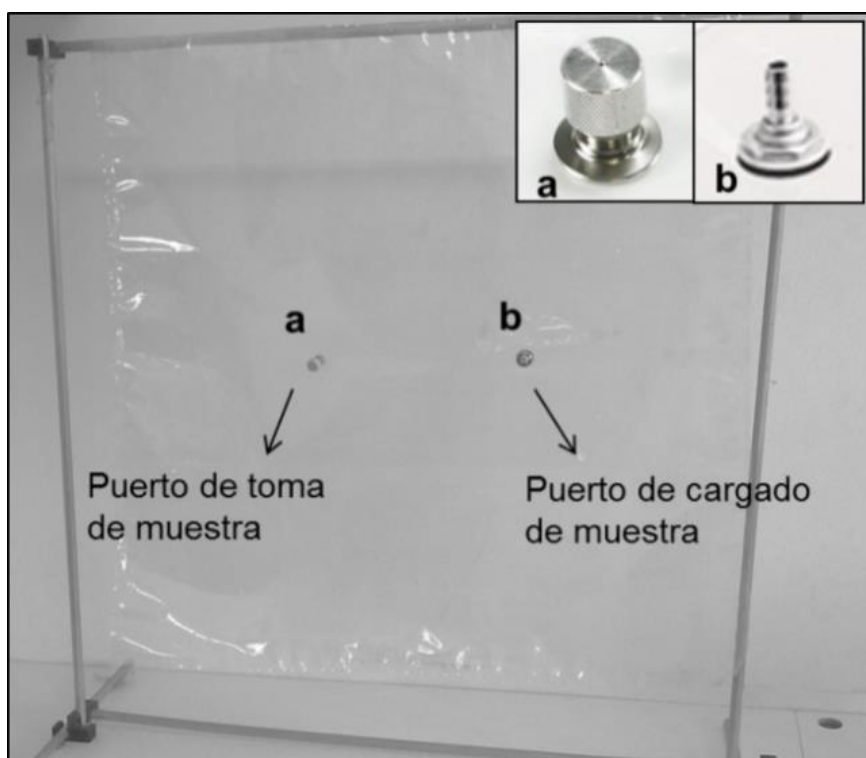
Por otro lado, se realizaron estudios en química computacional, los mismos, son una herramienta de gran utilidad como complemento de los estudios experimentales. Se empleó el programa computacional Gaussian 09 (Frisch y colab., 2016), para los cálculos de las geometrías moleculares y las energías totales, utilizando la teoría del funcional de la Densidad (DFT, *Density Functional Theory*) con los métodos M06 y BMK y las bases 6-31G(d,p) y 6-311++G(2df,2pd). La metodología computacional también será descrita en esta sección.

## 4.2 CÁMARAS DE SIMULACIÓN ATMOSFÉRICA COLAPSABLES

Las cámaras colapsables, reactores o también llamadas “cámaras de smog” pueden tener distintas capacidades y los materiales pueden ser de teflón o tedlar. En este trabajo de tesis se han utilizado cámaras de teflón altamente transparentes a la radiación UV- visible que permiten la transmisión de radiación mayor al 90%, con capacidad de 80 L (Figura 4.1) y dos entradas de acero inoxidable (una válvula para la carga de los gases al interior del reactor y la otra, provista de un *septum*, que funciona como puerto de muestreo).

Algunas de las ventajas que poseen las cámaras de teflón son: bajo costo, fáciles de transportar, el material de las que están compuestas es relativamente inerte y permite el estudio de la cinética y distribución de productos simulando una atmósfera cuasi-real.

Por otro lado, este tipo de cámaras también presentan algunas limitaciones, al no contar con un sistema de termostatación.



**Figura 4.1:** Cámara de Teflón de 80 L de capacidad

(Gaona Colmán, 2017)



## SISTEMA DE MANIPULACIÓN DE GASES

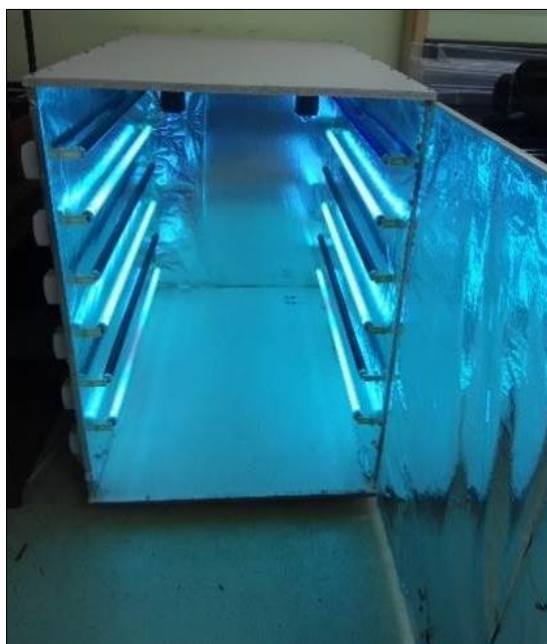
Para la purificación e introducción de las muestras al interior del reactor se utilizó un sistema de vacío constituido por líneas de vidrio *pyrex* (Figura 4.2). La misma cuenta con llaves de tipo *rotulex* para conectar los tubos que contienen los reactivos líquidos y las distintas secciones de la línea están conectadas entre sí y con el exterior mediante llaves con asiento de *viton*. El sistema de vacío además posee balones con distintas capacidades (250 y 500 cm<sup>3</sup>). El vacío de la línea se logra mediante una bomba mecánica rotatoria de alto vacío libre de mercurio y aceite. Un manómetro de capacitancia electrónico del tipo MKS acoplado al sistema de vacío permite medir las presiones entre 0-1000 Torr. Las muestras líquidas son introducidas dentro de la línea por expansión del vapor que se encuentra en equilibrio con el líquido. Una vez que la muestra se encuentra en la línea, ésta es contenida dentro de los balones y luego es arrastrada dentro del reactor con nitrógeno o aire sintético de alta pureza.



**Figura 4.2:** Sistema de Vacío construido por líneas de Vidrio *pyrex*

## CÁMARA DE FOTÓLISIS

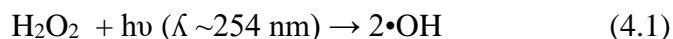
La cámara de fotólisis permite realizar reacciones fotolíticas, para generar las especies oxidantes (radicales  $\bullet\text{OH}$  o átomos de  $\text{Cl}\bullet$ ) que reaccionarán luego con los COVs en estudio. La cámara de fotólisis utilizada en este trabajo, consiste en una caja de madera de geometría cúbica cuyas dimensiones en sus lados son de 1,2 m de longitud, y en sus paredes laterales se encuentran 6 lámparas germicidas que emiten a 254 nm de longitud de onda de máxima (Philips 30W de potencia) y 6 lámparas negras de 360 nm de longitud de onda de máxima emisión (Philips 30W de potencia), cubiertas por capas de aluminio para evitar pérdidas de la radiación. Cada lámpara está conectada a un interruptor de manera individual, lo que permite controlar la cantidad de radiación de acuerdo a lo requerido para cada experimento. El reactor de teflón con los reactantes y el precursor del oxidante se introduce dentro de esta cámara de fotólisis, luego se encienden las lámparas en un intervalo de tiempo determinado para iniciar la reacción de interés.



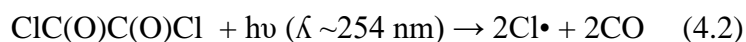
**Figura 4.3:** Cámara de fotólisis

## GENERACIÓN DE ESPECIES REACTIVAS

Los radicales  $\bullet\text{OH}$  fueron generados a partir de la fotólisis del precursor peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) (reacción 4.1), utilizando 6 lámparas germicidas.



Para la generación de átomos de  $\text{Cl}\bullet$ , se realizó a partir de la fotólisis de cloruro de oxalilo ( $\text{ClC(O)C(O)Cl}$ ) (reacción 4.2), con lámparas germicidas.



### 4.3 SISTEMAS DE DETECCIÓN Y CARACTERIZACIÓN

#### CROMATOGRAFÍA GASEOSA CON DETECTOR DE IONIZACIÓN DE LLAMA (GC-FID)

La cromatografía gaseosa es una técnica que permite la separación, identificación y cuantificación de analitos en una muestra. La muestra ingresa a través de un inyector al interior de la columna cromatográfica donde se producirá el fenómeno de separación. Como fase móvil o *carrier* se emplea un gas inerte que no interacciona con los analitos de la muestra y proporciona un medio adecuado para que la muestra ingrese al sistema de detección. En nuestro sistema se utilizó nitrógeno de alta pureza como gas *carrier*. Las columnas cromatográficas pueden ser: empaquetadas o de relleno y capilares (Skoog y colab., 2017). En este trabajo de tesis se utilizó una columna empaquetada Porapak Q (Alltech, 2,30 m), debido a que mostró tener mayor eficiencia en la separación de los analitos estudiados.

El sistema de detección utilizado fue el detector de ionización de llama (FID, *Flame Ionization Detector*) que consiste en un quemador donde se piroliza la muestra con una llama de oxígeno e hidrógeno. Durante la pirólisis de la muestra se producen cationes y electrones, que son conducidos mediante un campo eléctrico (200 – 300 V entre electrodos) hacia el colector. Cuantos más carbonos tenga la molécula en estudio, más fragmentos se producirán y más sensible será el detector al compuesto. Finalmente, la corriente generada es amplificada

para producir la respuesta. El detector FID es sensible a los enlaces C-H de los compuestos orgánicos y es uno de los detectores más extensamente utilizados dado su alto intervalo de aplicación (sensible a casi todos los compuestos orgánicos). Cuando un compuesto eluye y llega al sistema de detección, este puede ser identificado por su tiempo de retención en el interior de la columna y su concentración medida por el área de la señal cromatográfica que genera. El área de la señal cromatográfica será proporcional a la concentración de los compuestos orgánicos analizados. El estudio de la cinética de los acrilatos y metacrilatos fluorados en este trabajo, se realizó con un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-14B con detección por ionización de llama (Figura 4.4).



**Figura 4.4:** Cromatógrafo de Gases con Detección por Ionización de Llama  
(SHIMADZU GC-14B)

## **CROMATOGRAFÍA GASEOSA CON DETECTOR DE ESPECTROMETRÍA DE MASAS (GC-MS)**

Para la identificación de productos de degradación de la reacción de acrilatos y metacrilatos fluorados con átomos de Cl• se utilizó la cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas como sistema de detección. La espectrometría de masas es una técnica analítica que permite estudiar compuestos de diferente naturaleza y obtener información cualitativa y/o cuantitativa. Mediante el análisis por espectrometría de masas es posible obtener información del peso molecular del compuesto, y analizando los patrones de fragmentación obtener información estructural del mismo, o simplemente detectar su presencia y/o cuantificar su concentración (Skoog y colab., 2017). Para esto es necesario ionizar las moléculas de los analitos que son previamente separados por la columna cromatográfica, y así obtener los iones formados en fase gaseosa. Este proceso tiene lugar en la fuente de ionización, en nuestro sistema se utilizó la ionización por impacto electrónico (EI), esta modalidad de ionización es muy utilizada para compuestos orgánicos, en el mismo se bombardean las moléculas con electrones de una cierta energía, capaces de provocar la emisión estimulada de un electrón de las moléculas y así ionizarlas.

Además de las moléculas ionizadas o iones moleculares ( $M^+$ ), también se forman fragmentos de iones debido a la descomposición de los iones moleculares con exceso de energía. El tipo y proporción relativa de cada uno de estos fragmentos es característico de las moléculas analizadas y de las condiciones del proceso de ionización. Una vez ionizadas las moléculas, se aceleran y se conducen hacia el sistema de detección mediante campos eléctricos o magnéticos. La velocidad alcanzada por cada ión será dependiente de su masa. La detección consecutiva de los iones formados a partir de las moléculas de la muestra, suponiendo que se trate de una sustancia pura, produce el espectro de masas de la sustancia, que es diferente para cada compuesto químico y que constituye una identificación prácticamente inequívoca del

compuesto analizado. El equipo utilizado para esta tesis fue (Shimadzu GC-MS QP 5050) (Figura 4.5) con una columna capilar DB-5 MS 30 m de longitud y 0,12 mm de diámetro, que está provisto de un analizador del tipo cuadrupolo. Este analizador consiste en un dispositivo formado por cuatro barras cilíndricas dispuestas paralelamente, sobre las que se aplica una corriente continua, de tal forma que las barras diagonalmente opuestas tienen el mismo potencial. A la corriente continua se le superpone una radiofrecuencia, que actúa alejando los iones de las barras cuando se encuentran a punto de colisionar con las mismas. Esto se hace de tal modo que los iones se dirigen a lo largo del cuadrupolo realizando oscilaciones completas. La trayectoria es única para cada relación  $m/z$ , de esta manera el cuadrupolo actúa como filtro y determina los iones que irán al detector.



**Figura 4.5:** Cromatógrafo de Gases con Detección por Espectrometría de Masas (SHIMADZU GC-MS QP 5050) (Gibilisco R., 2016).

Los iones que llegan al detector producen una señal eléctrica que es procesada, amplificada y enviada a una computadora. El registro obtenido se denomina *espectro de masas* y representa las abundancias iónicas obtenidas en función de la relación  $m/z$  de los iones detectados. Mediante el uso de la espectrometría de masas, si se mantienen constantes las condiciones experimentales de ionización, los fragmentos que se obtienen para una molécula en particular son característicos para dicha molécula. De esta manera se genera el espectro de masas de cada constituyente. Comparando el espectro obtenido con los de una biblioteca de

espectros, o con los espectros de masas de compuestos puros de referencia, es posible identificar la sustancia en estudio.

#### **4.4 MICROEXTRACCIÓN EN FASE SÓLIDA (SPME)**

- **Fenómeno de transferencia Matriz-Fibra: Adsorción de los analitos en el reactor:**

La microextracción en fase sólida (SPME, *Solid phase microextraction*) es un método de extracción del analito de la matriz que conforma la muestra, mediante el equilibrio de partición entre el analito y la fase estacionaria, fase polimérica (Arthur y Pawliszyn, 1990; Pan y Pawliszyn, 1997). Esta técnica es utilizada como medio de muestreo y a la vez de preconcentración del analito. La fase estacionaria consiste en una microfibra de sílice fundida, comúnmente de 1-2 cm de longitud de diversos diámetros internos recubierta con un polímero. La microfibra está ubicada dentro de una jeringa, la cual actúa como soporte de la misma, facilitando su manipulación y protección. Se utilizan diversos tipos de polímeros como fase estacionaria, cuya elección dependerá de las afinidades con el analito. Las fases estacionarias comercialmente disponibles están constituidas por: polidimetilsiloxano (PDMS), poliacrilato (PA), polidimetilsiloxano/polidivinilbenceno (PDMS/DVB), carbowax/polidivinilbenceno (CW/DVB), divinilbenceno/carboxeno/polidimetilsiloxano (DVB/CAR/PDMS), presentando cada una de estas fases estacionarias características y condiciones de uso propias.

El principio básico de esta técnica consiste en que el transporte del analito se inicia en el momento en el que la fibra entra en contacto con la muestra. Se considera que la extracción ha sido completada cuando la concentración del analito ha alcanzado el equilibrio entre la matriz de la muestra y la fibra. Esto significa que la cantidad de analito extraído es constante e independiente del incremento del tiempo de extracción. La condición de equilibrio puede describirse según la ecuación (4.3), la cual fue propuesta por (Pan y Pawliszyn, 1997).

$$n = \frac{K_{fs} \times V_f \times V_s \times C_0}{K_{fs} \times V_f + V_s} \quad (\text{Ec. 4.3})$$

donde  $n$  es el número de moles extraído del analito,  $K_{fs}$  es la constante de distribución del analito entre la fibra y la matriz de la muestra,  $V_f$  es el volumen de la fibra,  $V_s$  es el volumen de la muestra y  $C_0$  es la concentración inicial del analito en la muestra.

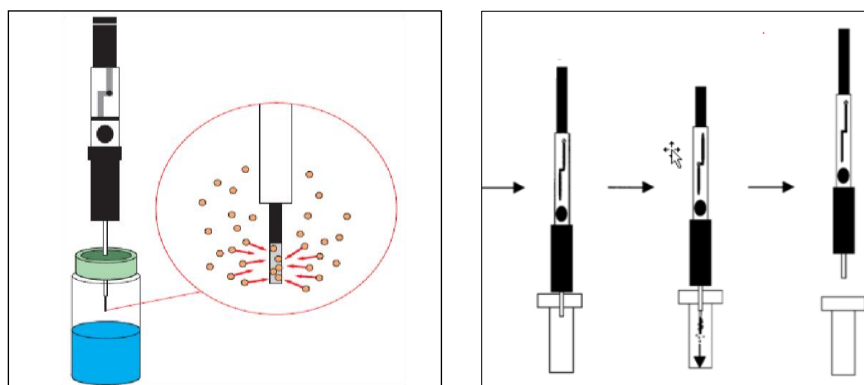
Cuando el volumen de la muestra es muy grande, se cumple que  $(K_{fs} \times V_f) \ll V_s$ , entonces la ecuación (4.3) se transforma en:

$$n = K_{fs} \times V_f \times C_0 \quad (\text{Ec. 4.4})$$

De esta manera, la cantidad de analito extraída es directamente proporcional a la concentración inicial presente en la muestra e independiente del volumen de la muestra. Esta técnica posee las siguientes ventajas: un costo relativamente bajo, ya que la fibra puede utilizarse para varios experimentos, el volumen de la muestra requerida es pequeño, no se requieren solventes orgánicos para la pre-concentración, se puede utilizar la fibra para mediciones de campo ya que es fácil de transportar y permite trabajar con muestras poco volátiles (Pan y Pawliszyn, 1997; Villanueva y colab., 2006).

En este trabajo se utilizó una fibra gris de 30  $\mu\text{m}$  de diámetro y 1 cm de longitud, el material del mismo es divinilbenceno/carboxeno/polidimetilsiloxano (DVB/CAR/PDMS) de Supelco®, adecuada para extraer compuestos polares poco volátiles. La temperatura máxima de uso de la misma es de 270 °C. En la Figura 4.6 se muestra un esquema de la jeringa conteniendo la microfibra, la toma y preconcentración de la muestra, para su posterior detección por cromatografía gaseosa.





**Figura 4.6:** Jeringa conteniendo la microfibra.

Toma y preconcentración de la muestra.

- **Desorción de los analitos por efecto de la temperatura en un cromatógrafo de gases:**

Al acoplar la técnica de SPME a la cromatografía gaseosa, se desorden los analitos como consecuencia del efecto de la temperatura. Así, al aumentar la temperatura, los analitos adsorbidos a la fibra serán transportados al interior de la columna por el flujo del gas carrier.

La desorción de la muestra en el inyector del cromatógrafo de gases se realizó en la modalidad *splitless* (sin división del caudal) para todos los experimentos realizados. De esta manera se ha asegurado una buena intensidad de la señal cromatográfica a pesar, de trabajar con una baja concentración de analitos en el interior del reactor.

El diámetro del *liner* de dichos inyectores debe ser específico para trabajar con la técnica de SPME, con un diámetro comparable al diámetro de la fibra, así se asegura una transferencia rápida y eficiente de los analitos desde el inyector a la columna, esto se logró trabajando con un *liner* comercializado por la firma Sigma-Aldrich para inyecciones vía SPME.

Una última variable a tener en cuenta es el tiempo que se toma para la desorción de los analitos en el inyector y la temperatura del mismo, ya que esto puede ser una fuente de error significativa.

## DERIVATIZACIÓN DE PRODUCTOS EN SPME

La derivatización, es un proceso que consiste en modificar químicamente un compuesto para producir un derivado con nuevas propiedades que faciliten o permitan su análisis. Mejora la volatilidad, estabilidad térmica y detección del analito (Pawliszyn, 1999).

Se derivatizan compuestos o mezclas de compuestos antes del análisis por los siguientes motivos:

1. Para que un compuesto que no se puede analizar mediante un método particular resulte idóneo para el análisis.
2. Para mejorar la eficacia analítica o detectabilidad del compuesto.

Los compuestos que contienen grupos funcionales con hidrógenos activos (-COOH, -OH, -NH y -SH) se suelen derivatizar antes de su análisis por cromatografía de gases. Estos grupos funcionales tienden a formar enlaces de hidrógeno intermolecular que afectan a la volatilidad, pueden interactuar negativamente con la fase estacionaria de la columna y pueden ser térmicamente inestables. La silanización, acilación y la alquilación son las técnicas de derivatización usadas para alterar estos grupos funcionales mejorando sus características térmicas y cromatográficas (Alpendurada, 2000; Pan y Pawliszyn, 1997; Pawliszyn, 1999).

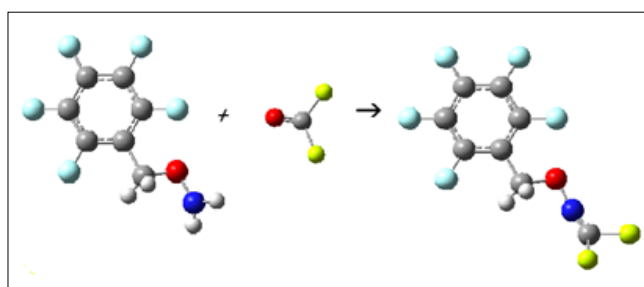
El procedimiento ideal de derivatización deberá:

1. Efectuar la modificación deseada.
2. Que sea cuantitativa, o, como mínimo, reproducible.
3. Obtener productos que sean rápidamente distinguibles y separables de los materiales iniciales.
4. Proceder rápidamente con técnicas simples de laboratorio que deberán ser selectivas y aplicables a compuestos similares.
5. Usar reactivos y reacciones que no presenten riesgos inusuales.

En esta sección, se describirá la reacción de acilación que corresponde a la reacción de derivatización utilizada en este trabajo.

La reacción de acilación es la conversión de compuestos que contienen hidrógenos activos como -H, -SH y -NH en ésteres, tioésteres y amidas mediante la acción de un ácido carboxílico o un derivado de un ácido carboxílico. En aplicaciones cromatográficas, la reacción de acilación se usa principalmente para convertir el compuesto en estudio en derivados, estos derivados dan una información muy valiosa para dilucidar la estructura de la molécula. En este trabajo se ha utilizado como agente derivatizante el reactivo PFBHA (o-(2,3,4,5,6-pentafluorobencil) clorhidrato de hidroxilamina). Los derivados obtenidos (oximas) resultan útiles en aplicaciones de Espectrometría de Masas, ya que aumenta la señal del detector, se incrementa la sensibilidad al aumentar el peso molecular (Alpendurada, 2000; Pan y Pawliszyn, 1997; Pawliszyn, 1999). Las oximas formadas en la derivatización con PFBHA son volátiles y estables a altas temperaturas, y se han modificado los patrones de fragmentación del compuesto en estudio, lo que permitiría un mejor análisis de identificación o cuantificación por CG.

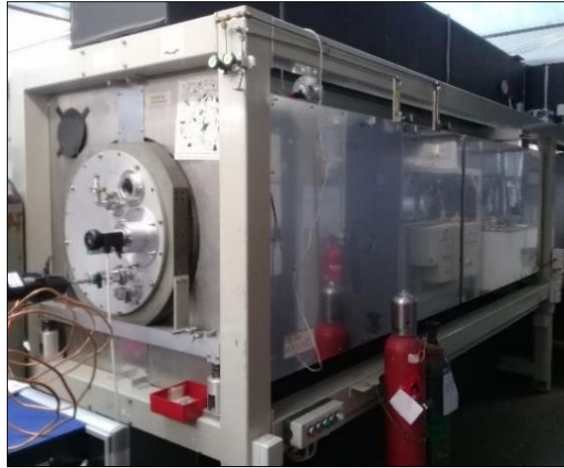
En la Figura 4.7 se observa la reacción de derivatización para la formación de oximas mediante la reacción de PFBHA con un compuesto carbonilo.



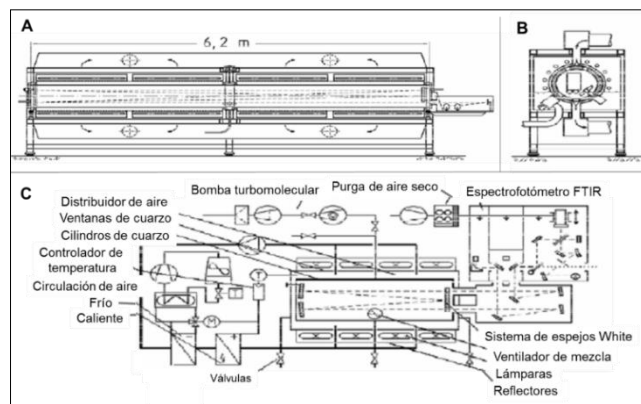
**Figura 4.7:** Reacción de derivatización de un compuesto carbonilo con PFBHA para dar una oxima.

## 4.5 CÁMARAS DE SIMULACIÓN ATMOSFÉRICA DE PASO MÚLTIPLE

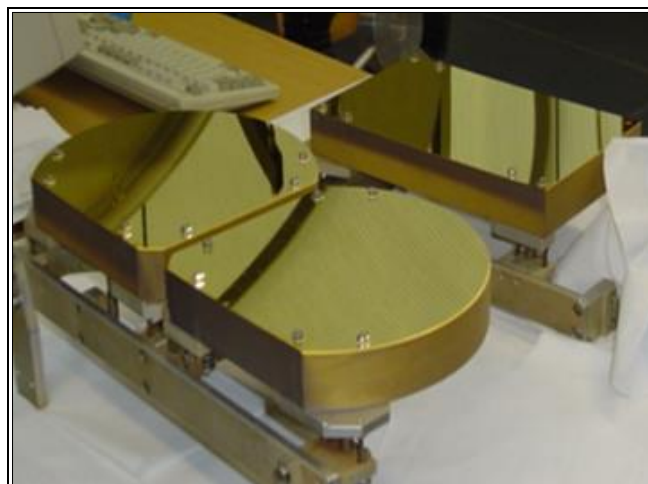
En este trabajo se utilizó una cámara de paso múltiple de cuarzo de 1080 L situada en la Universidad de Wuppertal, Alemania “QUAREC” (Figura 4.8), acoplada a un espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), que permite el monitoreo de las reacciones *in situ*. Esta cámara está constituida por dos cilindros de cuarzo acoplados con una longitud total de 6,2 m y 0,47 m de diámetro interno y 5 mm de espesor de pared. La cámara opera a una presión máxima de 1000 mbar y posee un sistema de regulación de temperatura interno en el intervalo de 288-313 K. En la Figura 4.9, se presenta un esquema de la cámara y sus componentes. La cámara está rodeada por dos tipos de lámparas dispuestas en paralelo, 32 lámparas de cada tipo, que emiten a una longitud de onda ( $\lambda$ ) máxima de 360 nm (Philips TL 0,5 W) y otras que emiten a 254 nm (Philips TUV 40W). En los extremos interiores de la cámara están ubicados espejos de reflexión múltiple tipo *White* como los presentados en la Figura 4.10, los cuales posibilitan un gran número de reflexiones de radiación infrarroja (IR). Debido a esto el paso óptico se incrementa a 484,7 m, lo que permite trabajar a concentraciones muy bajas de COVs (concentraciones aproximadas de 1 ppm) simulando así condiciones de la atmósfera real. Además, la cámara posee una bomba turbomolecular para el evacuado de los gases, la cual permite alcanzar condiciones de vacío menores a  $10^{-3}$  mbar. Además, posee dos ventiladores de teflón que permiten homogeneizar los reactantes, los cuales son introducidos a través de puertos de inyección ubicados en los extremos. En uno de esos extremos están ubicados los medidores de presión y temperatura como se muestra en la Figura 4.11.



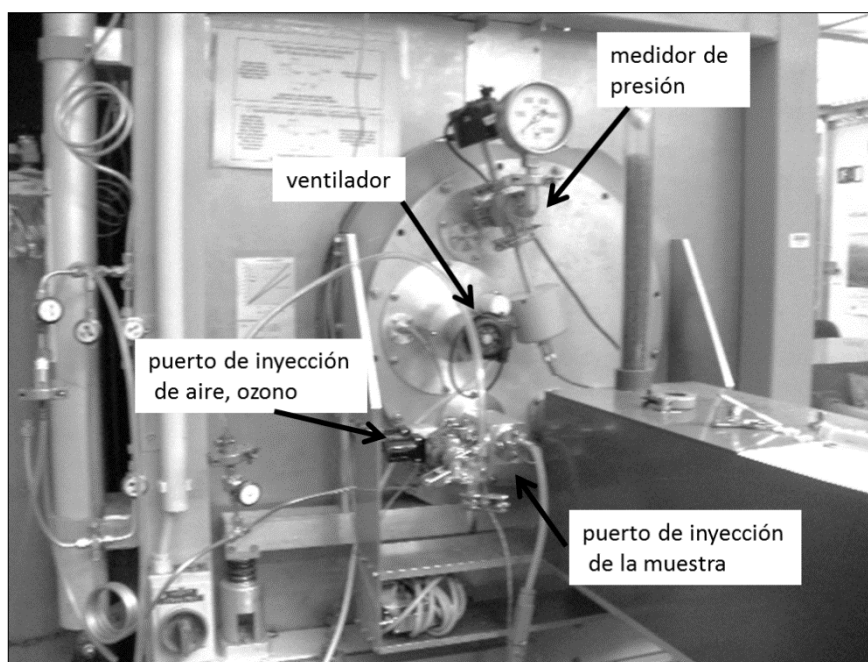
**Figura 4.8:** Cámara de paso múltiple de cuarzo “QUAREC”



**Figura 4.9:** Esquema de la cámara de simulación atmosférica de paso múltiple de cuarzo de 6,2 m con detección por espectroscopia FTIR *in situ*. A vista transversal, B vista frontal y C vista superior con los componentes de la misma (Blanco M.B., 2009).



**Figura 4.10:** Espejos de Reflexión “White”

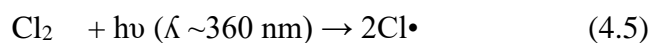


**Figura 4.11:** Sistemas de inyección, medidor de presión y ventilador del reactor de 1080 L (Gaona Colmán, 2017).

## GENERACIÓN DE ESPECIES REACTIVAS

Se estudiaron las reacciones de los COVs en las cámaras atmosféricas con radicales •OH y átomos de Cl•.

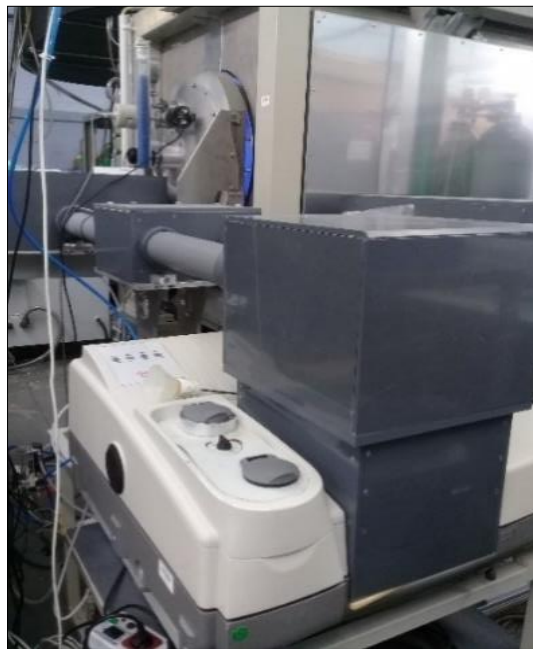
Los radicales •OH fueron generados como se ha descrito anteriormente para el sistema de cámaras colapsables de 80 L, mientras que los átomos de Cl• generados a partir de cloro molecular (Cl<sub>2</sub>), utilizando lámparas germicidas de longitud de onda máxima de 360 nm (reacción 4.4).



## 4.6 SISTEMA DE DETECCIÓN Y CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) *IN SITU*

Se utilizó una cámara de cuarzo acoplada a un FTIR Thermo Nicolet Nexus (Figura 4.12), equipado con un detector MCT (Mercurio-Cadmio-Telurio) refrigerado con nitrógeno líquido (77 K). El equipo FTIR funciona registrando simultáneamente todas las frecuencias del

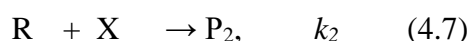
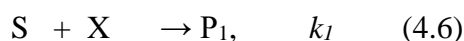
espectro infrarrojo, desde  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ . Este registro se realiza cuando la luz policromática de la fuente luminosa infrarroja con la misma intensidad y banda de frecuencias, se transforma en todo momento por medio de un interferómetro a un interferograma, el cual es una función del tiempo. Esta transformación se realiza mediante la división del haz incidente en dos haces que se mueven por vías diferentes, para luego recombinarse en el detector, lográndose una radiación modulada. La radiación modulada atraviesa la muestra donde es absorbida selectivamente, dependiendo de las vibraciones de excitación de la misma. El detector capta la luz emergente registrándolo como interferograma, transformando las señales ópticas a eléctricas, y luego los registra en una computadora. Esta última, decodifica la información sobre las frecuencias contenida en el interferograma utilizando la operación matemática conocida como transformada de Fourier, obteniéndose de esta manera las frecuencias aisladas que generan los espectros infrarrojos característicos.



**Figura 4.12:** Espectrómetro IR Thermo Nicolet Nexus

## 4.7 MÉTODO DE VELOCIDADES RELATIVAS

El método utilizado para obtener las constantes de velocidad de las reacciones estudiadas en esta tesis fue el método de velocidades relativas o método relativo. El mismo consiste en obtener la constante de velocidad de reacción del compuesto de interés con un oxidante determinado a través de mediciones relativas a una reacción de referencia. Esto requiere un compuesto de referencia cuya constante de velocidad de reacción con el agente oxidante de interés sea bien conocida. Por lo tanto, en este método se tiene dos reacciones que compiten entre sí por el oxidante (reacciones 4.5 y 4.6).



Donde S y R son las especies que reaccionan con el oxidante X, P<sub>1</sub> y P<sub>2</sub> son los productos de reacción, en tanto que  $k_1$  y  $k_2$  son las constantes de velocidad de las reacciones 4.5 y 4.6, respectivamente.

Monitoreando la disminución de las concentraciones de los reactantes S y R se pueden obtener la relación entre las constantes de velocidades  $k_1/k_2$ .

Considerando que la disminución en las concentraciones de S y R durante el experimento sólo se debe a las reacciones con el oxidante (X), se obtienen las siguientes ecuaciones cinéticas diferenciales.

$$-\frac{d\ln[S]}{dt} = k_1 [X] \quad (\text{Ec. 4.8})$$

$$-\frac{d\ln[R]}{dt} = k_2 [X] \quad (\text{Ec. 4.9})$$

Integrando las ecuaciones (4.8) y (4.9) desde el tiempo  $t=0$  hasta un tiempo  $t$ , se obtienen,

$$\ln [S]_t = -k_1 \int_0^t [X] dt + \ln [S]_0 \quad (\text{Ec. 4.10})$$

$$\ln [R]_t = -k_2 \int_0^t [X] dt + \ln [R]_0 \quad (\text{Ec. 4.11})$$

Reordenando las ecuaciones (4.10) y (4.11) se obtienen,



$$\ln ([S]_0/[S]_t) = k_1 \int_0^t [X] dt \quad (\text{Ec. 4.12})$$

$$\ln ([R]_0/[R]_t) = k_2 \int_0^t [X] dt \quad (\text{Ec. 4.13})$$

Finalmente, considerando condiciones estacionarias para la formación y destrucción del oxidante X e igualando las ecuaciones 4.7 y 4.8, se obtiene la expresión de la cinética de la reacción de interés relativa a una reacción de referencia:

$$\ln ([S]_0/[S]_t) = (k_1/k_2) \ln ([R]_0/[R]_t) \quad (\text{Ec. 4.14})$$

Así, graficando  $\ln ([S]_0/[S]_t)$  en función de  $\ln ([R]_0/[R]_t)$  se obtendrá una línea recta, cuya pendiente ( $k_1/k_2$ ) representa la relación entre las constantes de velocidad de la reacción de interés ( $k_1$ ) y de la reacción de referencia ( $k_2$ ). Como  $k_2$  es un valor conocido debido a estudios previos, entonces, se puede determinar  $k_1$ .

Por otra parte, el error de la constante de velocidad determinada a través de este método puede calcularse con la siguiente ecuación:

$$\Delta k_s = \left( \frac{\Delta \text{pendiente}}{\text{pendiente}} + \frac{\Delta k_{\text{referencia}}}{k_{\text{referencia}}} \right) \times k_s \quad (\text{Ec. 4.15})$$

Donde  $\Delta \text{pendiente}$ , corresponde al error obtenido a través del ajuste por análisis de cuadrados mínimos en la representación de la ecuación (4.14) y  $\Delta k_{\text{referencia}}$  corresponde al error en la constante de velocidad del compuesto de referencia utilizado (obtenido de literatura) y  $k_s$  es la constante de velocidad determinada de la reacción en estudio. La ecuación 4.15 fue utilizada para calcular los errores en todas las determinaciones de las constantes de velocidad obtenidas en esta tesis. El error total en las determinaciones es del orden de aproximadamente un 20 al 30 %.

**El uso del método relativo tiene las siguientes ventajas:**

- Las mediciones de las constantes de velocidad tienen buena precisión comparada con las obtenidas a través del método absoluto (mediante la cual se determina de manera

absoluta la constante de velocidad de una reacción química), debido a que sólo es necesario medir las concentraciones relativas de los reactantes.

- El agente oxidante, el cual generalmente es un radical, no necesita ser monitoreado en estos experimentos. Solo es necesario monitorear el compuesto en estudio y el de referencia, los cuales son moléculas orgánicas estables.
- Los experimentos realizados mediante este método pueden llevarse a cabo en condiciones similares a las atmosféricas, esto implica bajas concentraciones de los reactantes.

**El compuesto de referencia a escoger idealmente debe presentar las siguientes características:**

- La constante de velocidad de la reacción del compuesto de referencia con el agente oxidante debe tener un orden de magnitud de manera que  $0,2 \leq k_1/k_2 \leq 5$ , por tratarse de reacciones competitivas.
- La constante de velocidad de reacción del compuesto de referencia con el oxidante debe estar bien determinada en literatura.
- El compuesto de referencia debe tener una señal intensa y reproducible en el sistema de detección utilizado.
- Si se utiliza para el análisis el sistema de detección de cromatografía gaseosa, el compuesto de referencia y el compuesto en estudio deben tener tiempos de retención diferentes, de manera a evitar solapamientos.
- Si se utiliza para el análisis el sistema de detección por espectroscopia infrarroja, el espectro del compuesto de referencia (o al menos la banda IR a monitorear) no debe superponerse con el espectro del compuesto en estudio, o con los posibles productos de reacción.

## **OBTENCIÓN DE DATOS CINÉTICOS CON LA TÉCNICA RELATIVA A TRAVÉS DE CG-FID**

El COV de interés y el compuesto de referencia se identifican por su tiempo de retención al eluir a través de la columna cromatográfica, por lo tanto, de cada cromatograma obtenido se determinan las áreas de los picos con una integración electrónica utilizando el programa Class 5000 provisto por el equipo. Las áreas cromatográficas son proporcionales a la concentración, por lo tanto, para un determinado compuesto la relación entre las áreas antes de la reacción y después de la reacción es proporcional a la relación de las concentraciones antes y después de la reacción. Las áreas del COV y del compuesto de referencia fueron utilizadas para determinar las constantes de velocidad de la reacción de interés utilizando la ecuación del método relativo (Ec. 4.14).

## **OBTENCIÓN DE DATOS CINÉTICOS CON LA TÉCNICA RELATIVA A TRAVÉS DE ESPECTROSCOPIA FTIR**

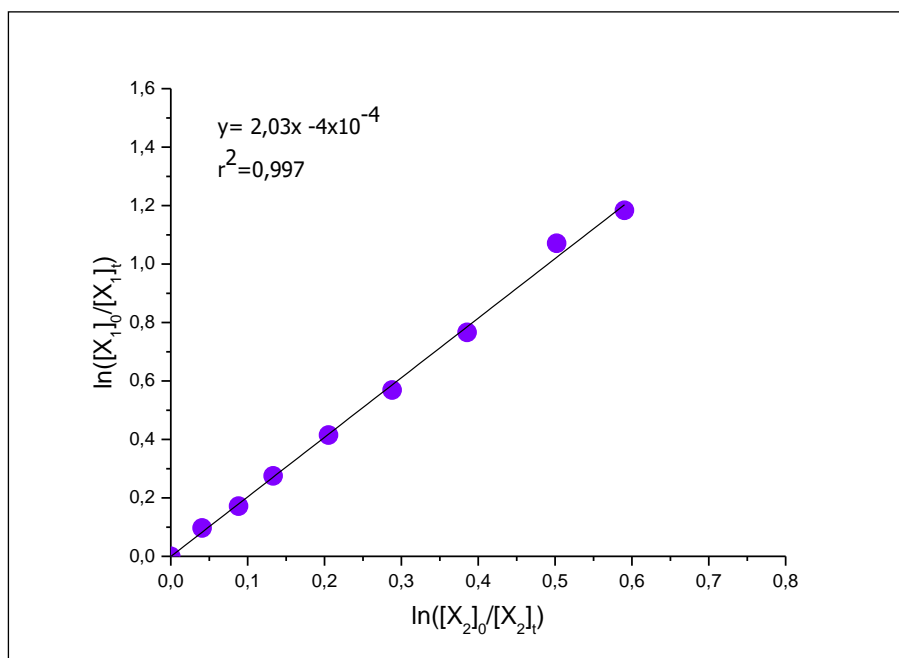
Una vez registrados todos los espectros infrarrojos de las reacciones estudiadas, estos se analizan con el programa OMNIC. Este análisis consiste en obtener los factores de sustracción, los cuales permiten conocer la concentración de los compuestos para cada tiempo de reacción registrado. El factor de sustracción ( $f_{\text{sustracción}}$ ) lo proporciona el programa al sustraer la misma banda del COV (compuesto a estudiar o de referencia) del espectro de la mezcla de reacción de un espectro de referencia (espectro de muestra pura de concentración  $C_{\text{COV}}$ ). Este factor de sustracción indica la relación de concentraciones que existe entre el espectro obtenido en el experimento cinético y el espectro de referencia del COV de interés o del espectro del compuesto de referencia.

De esta manera, se obtienen distintos factores, tanto para el COV de interés como para el compuesto de referencia, a medida que avanza la reacción (estos factores deben ir

disminuyendo en el tiempo). Entonces, la concentración de los compuestos en un tiempo  $t$  ( $C_t$ ) será:

$$C_t = f_{\text{sustracción}} \times C_{\text{cov}} \quad (\text{Ec. 4.16})$$

Para obtener los datos cinéticos se emplearon los factores de sustracción, y seguidamente se utiliza la ecuación del método relativo (Ec. 4.14) de cuya pendiente se obtiene la relación entre las constantes de velocidad de la reacción de interés y de la reacción de referencia. En la Figura 4.13 se presenta un ejemplo del gráfico obtenido para la determinación de la constante de velocidad de una reacción.



**Figura 4.13:** Representación gráfica empleada para determinar la constante de velocidad de una reacción mediante el método relativo, junto con los parámetros del ajuste lineal.

Este tipo de gráfico se obtuvo para cada experimento cinético, de cuya pendiente ( $k_1/k_2$ ), se obtiene la constante de velocidad de la reacción de interés ( $k_1$ ).

$$k_1 = k_2 \times \text{valor de la pendiente} \quad (\text{Ec. 4.17})$$

Siendo,  $k_2$  la constante de velocidad conocida de la reacción de referencia.

Los errores de las constantes de velocidad en todas las determinaciones son  $2\sigma$  de la desviación estándar del ajuste lineal y la contribución de la incertidumbre de las constantes de velocidad de las reacciones de referencia, los mismos han sido calculados con la ecuación 4.15.

#### **4.8 IDENTIFICACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN**

##### **IDENTIFICACIÓN DE PRODUCTOS MEDIANTE DERIVATIZACIÓN Y (GC-MS)**

Para la identificación de los productos de degradación de los compuestos fluorados acrilatos y metacrilatos (FAM), se utilizó un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas. Esta técnica es ampliamente utilizada debido a la capacidad de separación de la cromatografía, así como también su gran sensibilidad y capacidad de aportar información estructural del compuesto en estudio.

En el sistema experimental utilizado, los FAM fueron introducidos en el reactor de unos 80 L junto con el precursor de la especie reactiva (átomos de Cl) en un medio de aire sintético. A medida que estas especies reaccionan, se analizan por GC, observando el cromatograma obtenido, se determinan los productos de reacción. Luego, el espectro de masas que se genera con cada uno de los productos formados se analiza para asignar una identidad a estas nuevas especies utilizando el espectro de masas como una “huella química”. Esto puede ser realizado por el usuario o por el uso de un *software* de predicción por similitud con espectros de referencias, almacenados en dicho *software*. Cuando el usuario está a cargo de la identificación, este puede asignar al espectro de masas el ion molecular del analito y las diferentes fragmentaciones que el mismo puede sufrir en las condiciones utilizadas. Ya que las fragmentaciones serán características del compuesto, así como también el peso molecular del mismo se puede llegar a determinar tentativamente la estructura de la molécula problema y corroborarla si se dispone de un patrón de dicho compuesto para compararlo con el obtenido bajo las mismas condiciones experimentales. Otra alternativa es comparar los espectros de

masas obtenidos con los espectros de compuestos patrón almacenados en bibliotecas virtuales. En este trabajo, el espectrómetro de masas utilizado está provisto de dos bibliotecas (NIST107 y NIST21). La fiabilidad en la identificación del compuesto lo proporciona el índice de similitud o *match* (en una escala de 0 a 100), que es una expresión cuantitativa de la diferencia entre el espectro de una sustancia desconocida y el espectro de una sustancia cuya identidad se conoce. El software calcula la diferencia de intensidades de cada uno de los picos espectrales a una  $m/z$  dada, de forma que el índice de similitud se incrementa cuando la diferencia entre los valores es menor. Así, dos espectros que son iguales tienen un índice de similitud de 100.

## **IDENTIFICACIÓN DE PRODUCTOS POR ESPECTROSCOPIA FTIR**

La técnica de identificación por espectroscopia infrarroja está basada en la interacción entre la radiación infrarroja y los compuestos químicos.

En la región infrarroja media ( $4000-400$ )  $\text{cm}^{-1}$  las moléculas poseen una serie de frecuencias de vibración que son características de cada compuesto y, por lo tanto, pueden ser utilizados para identificarlos y cuantificarlos. El espectro IR se compone de dos regiones principales: por encima de  $1500$   $\text{cm}^{-1}$  se encuentran las bandas de absorción asignables a agrupamientos funcionales aislados, mientras que la región por debajo de  $1500$   $\text{cm}^{-1}$  contiene bandas que son de utilidad para la caracterización de la molécula (zona de la huella dactilar). Las bandas que se encuentran en esta región se pueden utilizar para la asignación de grupos funcionales, y de esta forma acercarnos a la identificación estructural del compuesto en estudio, sin embargo estas asignaciones sólo se podrán utilizar como una ayuda para la identificación, pero en ningún caso como prueba concluyente.

Analizando el espectro IR en la zona de números de onda mayores a  $1500$   $\text{cm}^{-1}$  pueden encontrarse las vibraciones de tensión de H ( $3600-2400$ )  $\text{cm}^{-1}$ , en los dobles enlaces ( $1800-1400$ )  $\text{cm}^{-1}$ , y de grupos carbonilos ( $1900-1500$ )  $\text{cm}^{-1}$ , para encontrar referencias de

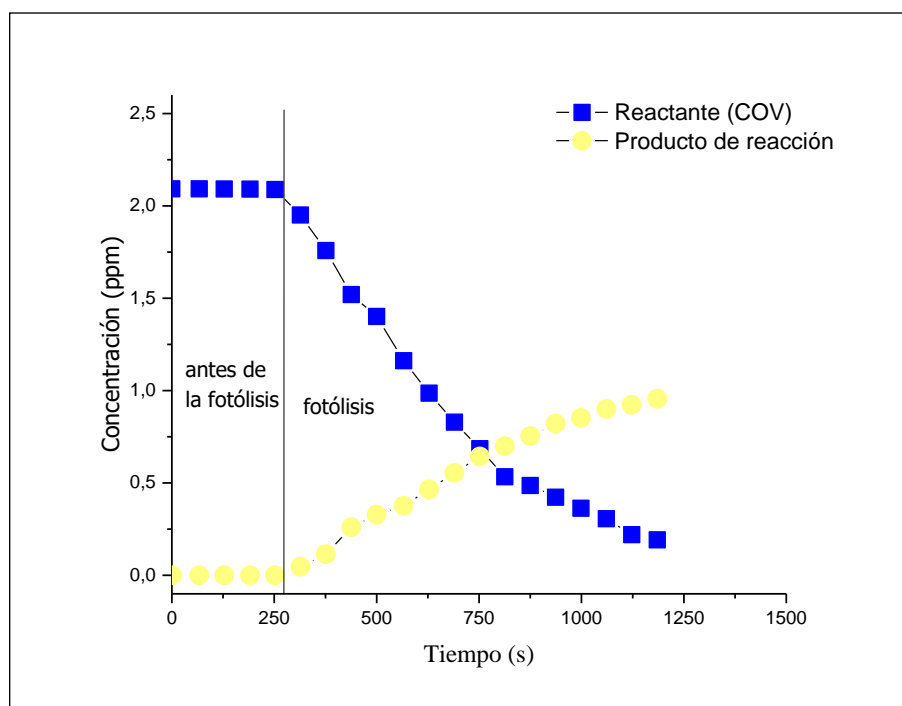
determinados elementos estructurales, o para excluir estructuras. La región de la huella digital nos indica si se encuentran bandas típicas, cuya presencia o ausencia pueda apoyar o rechazar la propuesta estructural.

Como resultado final del análisis de un espectro se plantea una estructura tentativa, esta se debe confirmar finalmente por comparación con el espectro de referencia de la sustancia pura utilizando por ejemplo un catálogo de espectros en las mismas condiciones que el registro espectral o generándolo a partir del compuesto puro que se considera como posible producto.

#### **4.9 CUANTIFICACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN UTILIZANDO FTIR**

Luego de realizar la identificación de productos de degradación de las HFOs, se realizó el análisis cuantitativo de sus productos de degradación. Se han determinado de forma cuantitativa los productos de degradación de las reacciones del 2FP, PFP y HFIB con radicales  $\bullet\text{OH}$  y átomos de  $\text{Cl}\bullet$ . De esta manera es posible tener un mayor conocimiento del destino de estos compuestos una vez emitidos a la atmósfera.

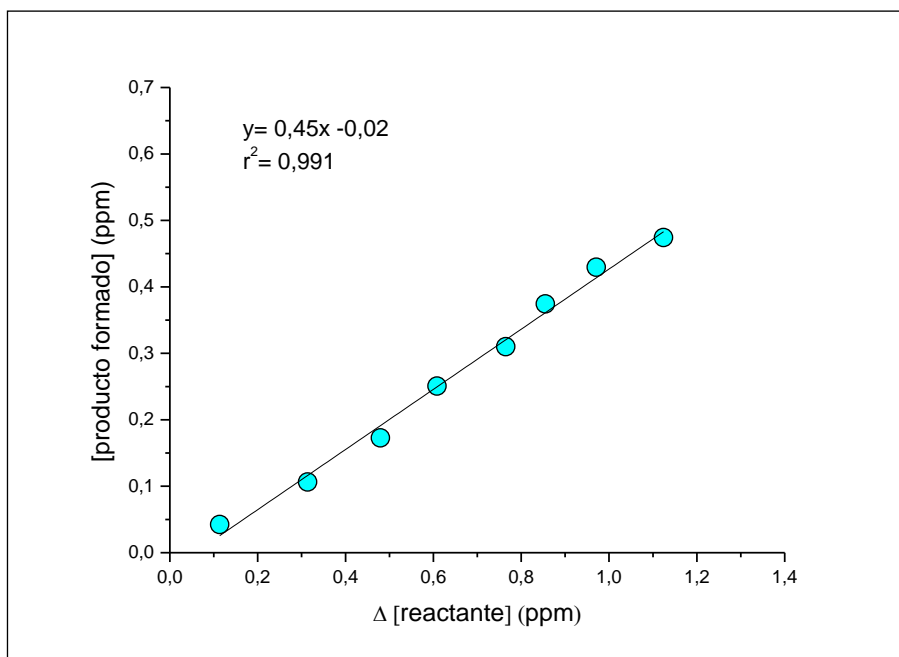
Se determinaron las concentraciones del COV de interés y del producto formado (Ec. 4.16), estas concentraciones se pueden representar en función del tiempo de reacción como se muestra en el gráfico de la Figura 4.14. En este gráfico se observa la disminución de la concentración del COV de interés a medida que reacciona con un determinado oxidante y el incremento en la concentración de producto una vez iniciada la reacción.



**Figura 4.14:** Gráfico del perfil de concentración del reactante (COV) y un producto de reacción. El gráfico representa un ejemplo de una reacción de un COV con radicales  $\bullet\text{OH}$ .

Para calcular el rendimiento de los productos de reacción se representó la concentración del producto formado en función de la concentración del reactante que reaccionó a cada tiempo de reacción. Este gráfico de rendimiento se muestra en la Figura 4.15. El ajuste lineal de los datos permitió obtener de la pendiente de la recta el rendimiento del producto de reacción. El error informado está asociado a  $2\sigma$  de la desviación estándar de la regresión lineal combinada con las incertidumbres en las concentraciones del espectro de referencia. El rendimiento se puede expresar en porcentaje (%) al multiplicar el rendimiento obtenido por 100.



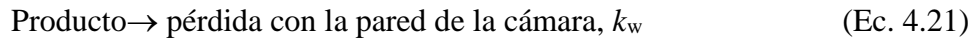
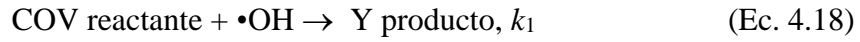


**Figura 4.15.** Ejemplo de un gráfico para la determinación del rendimiento de un producto de reacción, junto con los parámetros del ajuste lineal.

Los productos formados pueden reaccionar con el oxidante en cuestión, fotolizarse o adsorberse en las paredes de la cámara, en estos casos, en el gráfico de rendimiento se notará una curvatura hacia abajo indicando pérdida en la concentración del producto formado.

Mientras que, si se observa una curvatura hacia arriba indicaría principalmente formación secundaria del producto en cuestión (una formación secundaria ocurre cuando existen otras vías de formación de un determinado producto que no proviene debido a la reacción entre los reactantes iniciales).

En este trabajo se cuantificaron productos de reacción debido a reacciones de un determinado COV con radicales  $\bullet\text{OH}$  y átomos de  $\text{Cl}\bullet$ , respectivamente. Para verificar la posible pérdida de los productos formados debido a reacciones con el radical  $\bullet\text{OH}$  en las reacciones estudiadas (reacciones con radicales  $\bullet\text{OH}$ ), pérdidas con la pared o por fotólisis se empleó el método propuesto por Tuazón y colab. (1986).



Donde, Y es el rendimiento del producto de la reacción de interés (producto primario) con constante de velocidad  $k_1$ ,  $k_x$  es la constante de velocidad para la reacción del producto primario con  $\bullet\text{OH}$ ,  $k_{hv}$  es la constante de fotólisis del producto primario y  $k_w$  es la constante de pérdidas con la pared de la cámara.

Asumiendo una concentración estacionaria del radical  $\bullet\text{OH}$  durante el tiempo de reacción, se tiene:

$$[\text{COV}]_{t_2} = [\text{COV}]_{t_1} \times e^{-(k_1[\text{OH}]) \times (t_2 - t_1)} \quad (\text{Ec. 4.22})$$

$$[\text{producto}]_{t_2} = [\text{producto}]_{t_1} \times (e^{-(k_x[\text{OH}] + k_{hv} + k_w) \times (t_2 - t_1)}) + \left( \frac{Y_{t_2-t_1} \times [\text{COV}]_{t_1} \times k_1[\text{OH}]}{(k_x - k_1) \times [\text{OH}] + k_{hv} + k_w} \right) \times (e^{-(k_1[\text{OH}]) \times (t_2 - t_1)} - e^{-(k_x[\text{OH}] + k_{hv} + k_w) \times (t_2 - t_1)}) \quad (\text{Ec. 4.23})$$

Donde,  $[\text{COV}]_{t_1}$ ,  $[\text{COV}]_{t_2}$ ,  $[\text{producto}]_{t_1}$  y  $[\text{producto}]_{t_2}$  son las concentraciones del COV y del producto a tiempos  $t_1$  y  $t_2$ , respectivamente,  $Y_{t_1-t_2}$  es el rendimiento de formación del producto primario en el tiempo  $t_1$  y  $t_2$ . La concentración del oxidante  $[\bullet\text{OH}]$  se calcula a partir del decaimiento del COV utilizando la constante de velocidad de reacción  $\text{COV} + \bullet\text{OH}$ , según la siguiente ecuación:

$$[\bullet\text{OH}] = \frac{\ln[\text{COV}]_{t_2} / \ln[\text{COV}]_{t_1}}{k_{OH}^{\text{COV}} \times (t_2 - t_1)} \quad (\text{Ec. 4.24})$$

A través de las ecuaciones 4.22 y 4.23 se puede calcular  $Y_{t_1-t_2}$ . La concentración del producto de reacción corregida está dada por la siguiente ecuación:

$$[\text{producto}]_{t_2}^{corr} = [\text{producto}]_{t_1}^{corr} + Y_{t_2-t_1} \times ([COV]_{t_1} - [COV]_{t_2}) \quad (\text{Ec.4.25})$$

Donde,  $[\text{producto}]_{t_2}^{corr}$  y  $[\text{producto}]_{t_1}^{corr}$  son las concentraciones del producto primario corregida a los tiempos  $t_2$  y  $t_1$ , respectivamente. Luego, estas concentraciones de productos corregidas son representadas en el gráfico de rendimiento. Sin embargo, si las correcciones son  $\leq 1\%$ , éstas pueden considerarse no significativas y el rendimiento del producto obtenido no se corrige.

#### 4.10 METODOLOGÍA EN QUÍMICA COMPUTACIONAL

En este trabajo se calcularon las geometrías optimizadas y las constantes termodinámicas de las vías de adición al doble enlace y abstracción de hidrógeno del 2-fluoropropeno con los radicales  $\bullet\text{OH}$  y átomos de  $\text{Cl}\bullet$ . Los cálculos teóricos de estructura electrónica se llevaron a cabo utilizando el paquete de programas Gaussian 09 (Frisch y colab., 2009). El programa Gaussian 09 permite determinar las energías, estructuras moleculares realizando cálculos mecánico-cuánticos de estructuras electrónicas con métodos basados en la función de onda y también con métodos basados en la función de la densidad electrónica (Bertrán y colab., 2002).

Para las reacciones estudiadas, se determinaron las propiedades termodinámicas para los caminos de reacción, a fin de determinar cuál es el camino más favorable.

A fin de calcular las estructuras y energías de las moléculas y radicales libres involucrados en las reacciones estudiadas, se emplearon métodos computacionales basados en la teoría de funcionales de la densidad (DFT), utilizando la versión no restringida en el caso de los radicales libres. Se eligieron los funcionales M06 y BMK, con el conjunto de bases 6-31G(d,p) y 6-311++G(2df,2pd). El funcional BMK ha mostrado buenos resultados en estudios de alta precisión para predecir valores de barreras de energía de reacción (Boese y Martin, 2004), mientras que el funcional M06 ha tenido excelentes resultados en estudios de la

termoquímica y cinética, interacciones no covalentes, energética de estados excitados y energética de metales de transición (Zhao y Truhlar, 2008). Este método proporciona un balance adecuado de calidad y costo computacional.

#### 4.11 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

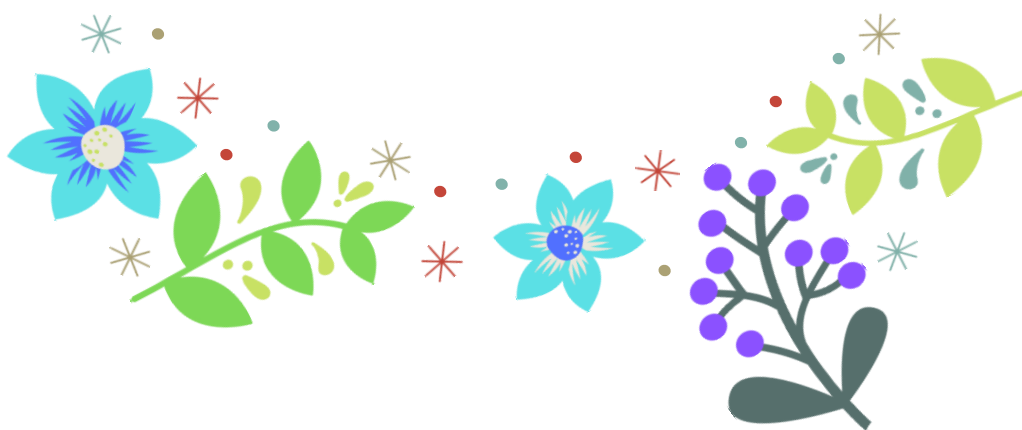
- Arthur, C. L., & Pawliszyn, J. (1990). Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers. *Analytical Chemistry*, 62(19), 2145–2148.
- Alpendurada, M. de Fátima (2000). Solid-phase microextraction: a promising technique for sample preparation in environmental analysis. *Journal of Chromatography A*, 889(1–2), 3–14.
- Bertrán Rusca, J., Branchadell Gallo, V., Moreno Ferrer, M., & Sodupe Roure, M. (2002). *Química cuántica. Fundamentos y aplicaciones computacionales*.
- Blanco, M.B. (2009). Cinética y mecanismos de las reacciones de átomos y radicales de relevancia atmosférica utilizando cámaras de simulación y sistemas dinámicos. Tesis Doctoral. Universidad Nacional de Córdoba.
- Boese, A. D., & Martin, J. M. (2004). Development of density functionals for thermochemical kinetics. *The Journal of chemical physics*, 121(8), 3405-3416.
- Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Petersson G. A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A., Bloino J., Janesko B. G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H. P., Ortiz J. V., Izmaylov A. F., Sonnenberg J. L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V. G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., Montgomery J. A., Peralta Jr., J. E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J. J., Brothers E., Kudin K. N., Staroverov V. N., Keith T., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Millam J. M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J. B., and D. J. Fox. Gaussian 09, Revision A.02. *Gaussian, Inc., Wallingford CT*, (2009).
- Goana Colmán, E. (2017). Contaminación Atmosférica: Cinética y Mecanismos de la fotodegradación de compuestos orgánicos biogénicos. Tesis Doctoral. Universidad Nacional de Córdoba.
- Gibilisco, R. G.(2016). Degradación en fase gaseosa de compuestos orgánicos oxigenados y/o pesticidas. Tesis Doctoral. Universidad Nacional de Córdoba.
- Pan, L., & Pawliszyn, J. (1997). Derivatization/solid-phase microextraction: new approach to polar analytes. *Analytical Chemistry*, 69(2), 196-205.
- Pawliszyn, J. (1999). Applications of solid phase microextraction. *Royal Society of Chemistry*.

- Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2017). *Principles of Instrumental Analysis (2017th ed.)*.
- Villanueva, S., Vegas, A., Fernandez-Escudero, J. A., Iñiguez, M., Rodríguez-Mendez, M. L., & de Saja, J. A. (2006). SPME coupled to an array of MOS sensors: Reduction of the interferences caused by water and ethanol during the analysis of red wines. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 120(1), 278–287.
- Zhao, Y., & Truhlar, D. G. (2008). The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. *Theoretical Chemistry Accounts*, 120(1-3), 215-241.

CAPÍTULO 5

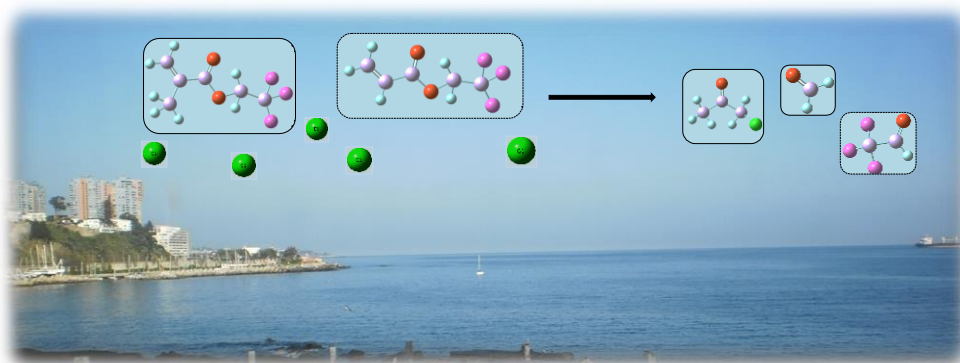
DEGRADACIÓN  
TROPOSFÉRICA  
DE  
FLUOROÉSTERES  
INSATURADOS

---



## CAPITULO 5

### RESUMEN



Se han investigado las reacciones en fase gaseosa de átomos de Cl con 2,2,2-trifluoroetilacrilato ( $k_1$ ), 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropilacrilato ( $k_2$ ), 2,2,2-trifluoroetilmetacrilato ( $k_3$ ) y 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropilmetacrilato ( $k_4$ ), a 298 K y 1 atm, usando el método relativo mediante cromatografía de gases acoplada a detección de ionización de la llama (GC-FID). Los valores obtenidos son (en  $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ ):  $k_1(\text{Cl}\cdot + \text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CF}_3) = (2,4 \pm 0,6) \times 10^{-10}$ ;  $k_2(\text{Cl}\cdot + \text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{OCH}(\text{CF}_3)_2) = (1,4 \pm 0,3) \times 10^{-10}$ ;  $k_3(\text{Cl}\cdot + \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CF}_3) = (2,2 \pm 0,5) \times 10^{-10}$ ; y  $k_4(\text{Cl}\cdot + \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OCH}(\text{CF}_3)_2) = (2,4 \pm 0,5) \times 10^{-10}$ . Se realizaron estudios de identificación de productos mediante el método de microextracción en fase sólida (SPME), con derivatización utilizando o-(2,3,4,5,6-pentafluorobencil) hidrocloreuro de hidroxilamina, junto con cromatografía de gases con detección por espectrometría de masas (GC-MS). Se observaron cloroacetona, trifluoroacetaldehído y formaldehído como productos de degradación de la reacción de los fluoroésteres insaturados con átomos de  $\text{Cl}\cdot$  y se postularon los mecanismos generales.

## 5.1 INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES DE LAS REACCIONES EN ESTUDIO

Las especies halogenadas han sido estudiadas con gran interés debido a que las mismas poseen una química interesante, y son emitidas a la atmósfera como consecuencia de procesos industriales (Committee on Human and Environmental Exposure Science, 2012; Girard y colab., 2014; Kirsch, 2013; Takagi y colab., 1997; Lu y colab., 2013; Zhao y colab., 2013). Su producción a gran escala se debe a sus múltiples aplicaciones, entre ellas podemos mencionar: extracción química, fabricación de polímeros, precursores en bases cosméticas, agentes de limpieza y componentes de electrónica (Barnes, 2010). Según los grupos oxigenados, muchos compuestos orgánicos volátiles oxigenados (COVO) serán tan reactivos y a veces más reactivos que sus alquenos análogos, también el doble enlace de la molécula es muy receptivo a la adición de oxidantes tales como  $\bullet\text{OH}$  troposférico, radicales  $\text{NO}_3\bullet$  y moléculas de  $\text{O}_3$ . Las reacciones con átomos de  $\text{Cl}\bullet$  juegan un papel importante en la química atmosférica ya que los COVs reaccionan con átomos de  $\text{Cl}\bullet$  generalmente en un orden de magnitud más rápido que las reacciones con radicales  $\bullet\text{OH}$ . Se ha observado que en áreas urbanas costeras, durante un breve período de tiempo al amanecer, la concentración de  $\text{Cl}\bullet$  producida por fotólisis de cloro molecular ( $\text{Cl}_2$ ) puede ser de  $1 \times 10^5$  átomos  $\text{cm}^{-3}$  o superior (Lawler y colab., 2009; Spicer y colab., 1998). Además, se han detectado niveles significativos de especies de cloruro de nitrilo ( $\text{ClNO}_2$ ) fotolábil en las áreas continentales centrales, todo esto ha ampliado el conocimiento sobre la distribución atmosférica de los COVs y su reacción con los átomos de  $\text{Cl}\bullet$  (Mielke y colab., 2011; Osthoff y colab., 2008; Phillips y colab., 2012; Thorton y colab., 2010). Los acrilatos y metacrilatos fluorados contienen átomos de flúor. La sustitución de un átomo de hidrógeno por un átomo de flúor en una molécula orgánica modifica sus características térmicas, químicas y biológicas.



El enlace formado por átomos de C-F es muy fuerte, pero las interacciones intramoleculares de los fluorocarbonos son débiles. Como resultado, se obtiene una combinación única de propiedades fisicoquímicas de los fluorocarbonos, como resistencia química, térmica y biológica, baja solubilidad en agua y disolventes orgánicos polares y no polares, alta densidad, capacidad de compresibilidad y altas constantes dieléctricas (Johns y Stead, 2000). El uso generalizado de estos compuestos llamados fluoropolímeros podría tener un gran impacto en la calidad del aire y, por consiguiente, en el medio ambiente como por ejemplo su impacto directo en el cambio climático a través de potenciar el efecto invernadero y por consiguiente el calentamiento global (McCulloch, 2003). Los acrilatos y metacrilatos fluorados (FAM) tienen muchas aplicaciones industriales, por ejemplo, ciertos monómeros de estos compuestos son utilizados para desarrollar una familia de compuestos fluorados que contienen polímeros de vinilo para aplicaciones de alta tecnología (Boschet y colab., 2010). Los polímeros que contienen flúor (fluoroelastómeros) tienen aplicaciones importantes en diferentes partes de automóviles que requieren propiedades de resistencia al aceite y a altas temperaturas (Koiry y colab., 2013). Los acrilatos y metacrilatos fluorados están clasificados como productos químicos de producción a gran escala en la base de datos de la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos (OCDE) disponible en (<http://cs3-hq.oecd.org/scripts/hpv/index.asp>).

En nuestro grupo de investigación se ha informado previamente las constantes de velocidad de acrilatos y metacrilatos fluorados 2,2,2-trifluoroetilacrilato, 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropilacrilato, 2,2,2-trifluoroetilmacrilato y 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropilmacrilato iniciada por radicales  $\bullet\text{OH}$  a 298 K utilizando el método relativo y el sistema de detección de CG-FID (Tovar y Teruel, 2014). Con el fin tener un mayor conocimiento de la química atmosférica de los acrilatos y metacrilatos fluorados. Adicionalmente, es necesario ampliar el estudio de las constantes cinéticas de estos compuestos

fluorados para su reacción en fase gaseosa con los átomos de Cl• y los productos obtenidos para postular los mecanismos de degradación de los mismos.

En este trabajo presentamos las constantes de velocidad de las reacciones de: (2,2,2-trifluoroetilacrilato (TFEA)), (1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropilacrilato (HFIA)), (2,2,2-trifluoroetilmetacrilato (TFEM)) y (1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropilmetacrilato (HFIM)) con átomos de Cl• a 298 K y 760Torr:



Hasta donde sabemos, las constantes de velocidad para las reacciones de átomos de Cl• con los acrilatos y metacrilatos fluorados no se han informado previamente. Por lo tanto, los datos cinéticos presentados en esta tesis son las primeras determinaciones de estas reacciones.

Los resultados cinéticos se discutirán en términos de tendencias de reactividad en comparación con otros ésteres hidrogenados y fluorados. Además, se analizaron los productos utilizando la técnica de GC-MS en condiciones atmosféricas para las reacciones (5.1-5.4).

## 5.2 CONDICIONES EXPERIMENTALES UTILIZADAS

Los experimentos cinéticos fueron realizados en un reactor de teflón de 80 L de capacidad dispuesto en el interior de una cámara de fotólisis a presión atmosférica y 298 K de acuerdo con el procedimiento descrito en el Capítulo 4. Las muestras gaseosas se tomaron del reactor de teflón con una jeringa para gases Hamilton calibrada de 5 mL. El monitoreo de la reacción se realizó mediante un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-14B, utilizando una columna empacutada Porapak Q (Alltech, 2,3 m) a una temperatura de 160 °C para estos

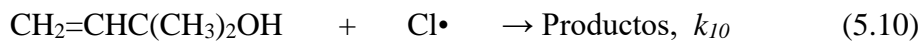
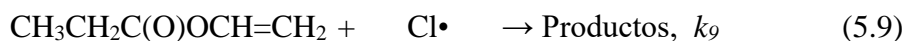
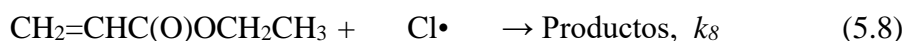
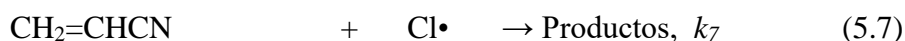
compuestos. Los átomos de  $\text{Cl}\cdot$  fueron generados *in situ* a partir de la fotólisis de  $\text{ClC(O)C(O)Cl}$  en el interior del reactor.

Las constantes de velocidad relativas para las reacciones de los átomos de  $\text{Cl}\cdot$  con los FAM estudiados fueron determinadas por comparación con las reacciones de los compuestos de referencia utilizando el método relativo como se indicó en el Capítulo 4.

En presencia del oxidante, tanto los FAM estudiados como las referencias decayeron siguiendo las siguientes reacciones competitivas:



Los siguientes compuestos fueron utilizados como compuestos de referencia para determinar el valor de las constantes de velocidad de las reacciones (5.1), (5.2), (5.3) y (5.4):



donde  $k_7 = (1,11 \pm 0,23) \times 10^{-10}$  (Teruel y colab., 2007),  $k_8 = (2,53 \pm 0,46) \times 10^{-10}$  (Teruel y colab., 2009),  $k_9 = (2,06 \pm 0,36) \times 10^{-10}$  (Teruel y colab., 2009),  $k_{10} = (3,00 \pm 0,41) \times 10^{-10}$  (Takahashi y colab., 2010),  $k_{11} = (2,54 \pm 0,18) \times 10^{-10}$  (Nelson y colab., 1990). Todos los valores de  $k$  se encuentran en unidades de  $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ .

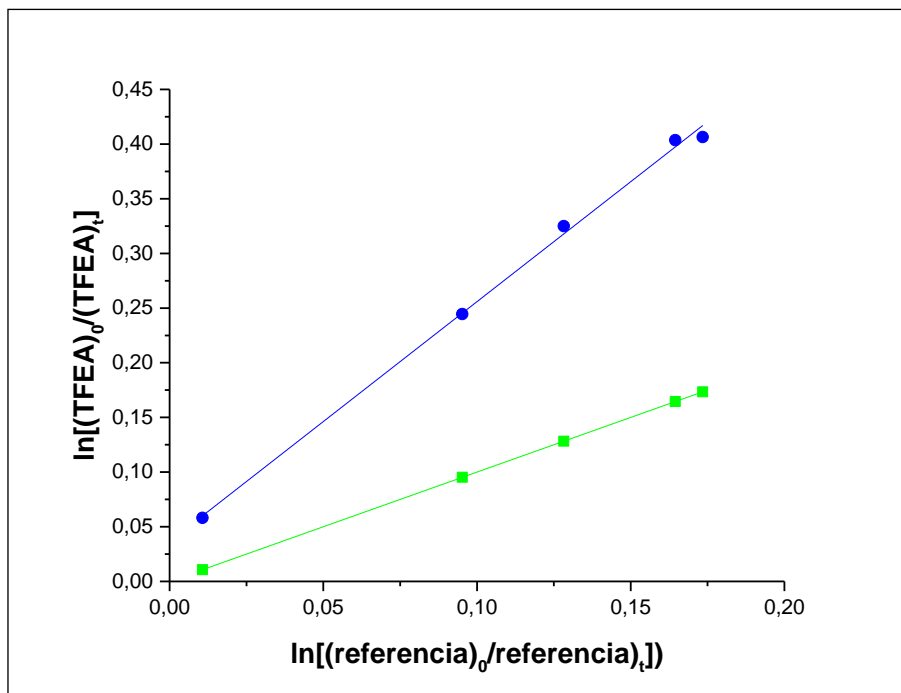
Las concentraciones iniciales usadas de compuestos fluorados, acrilatos y metacrilatos en los experimentos estuvieron en el intervalo de 180–200 ppm (1 ppm =  $2,46 \times 10^{13}$  molécula  $\text{cm}^{-3}$  a 298 K y 760 Torr de presión total) para los compuestos fluorados acrilatos y metacrilatos. La concentración de  $\text{ClC(O)C(O)Cl}$  estuvo en el intervalo de 160–180 ppm en aproximadamente 760 Torr de nitrógeno.

### 5.3 RESUSTADOS Y DISCUSIÓN

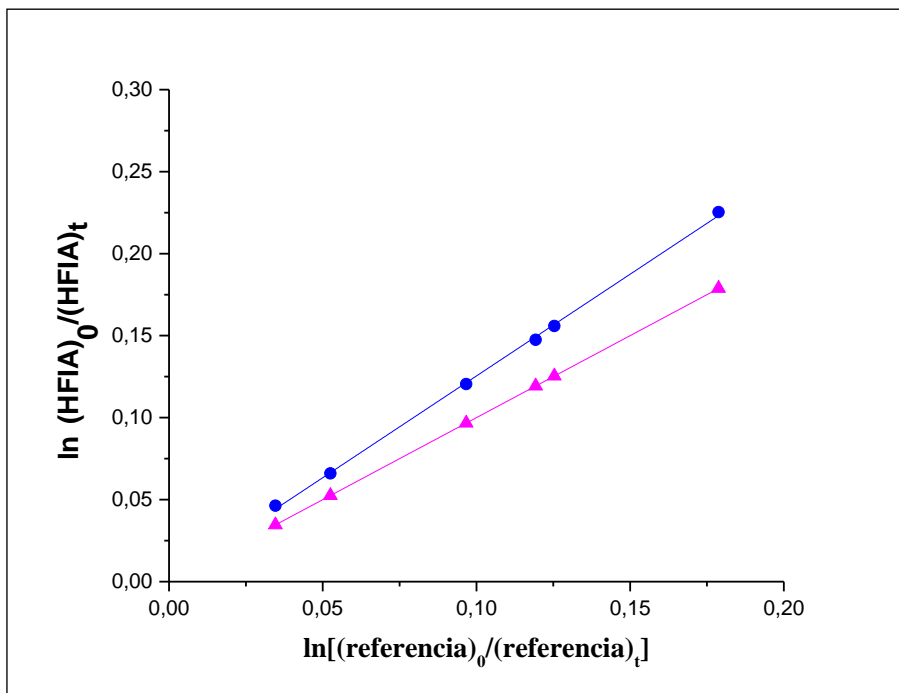
#### DETERMINACIÓN DE CONSTANTES DE VELOCIDAD

Se utilizó el método relativo, descrito en el capítulo 4, con el cual se obtuvo el valor de las constantes de velocidad de los acrilatos y metacrilatos fluorados.

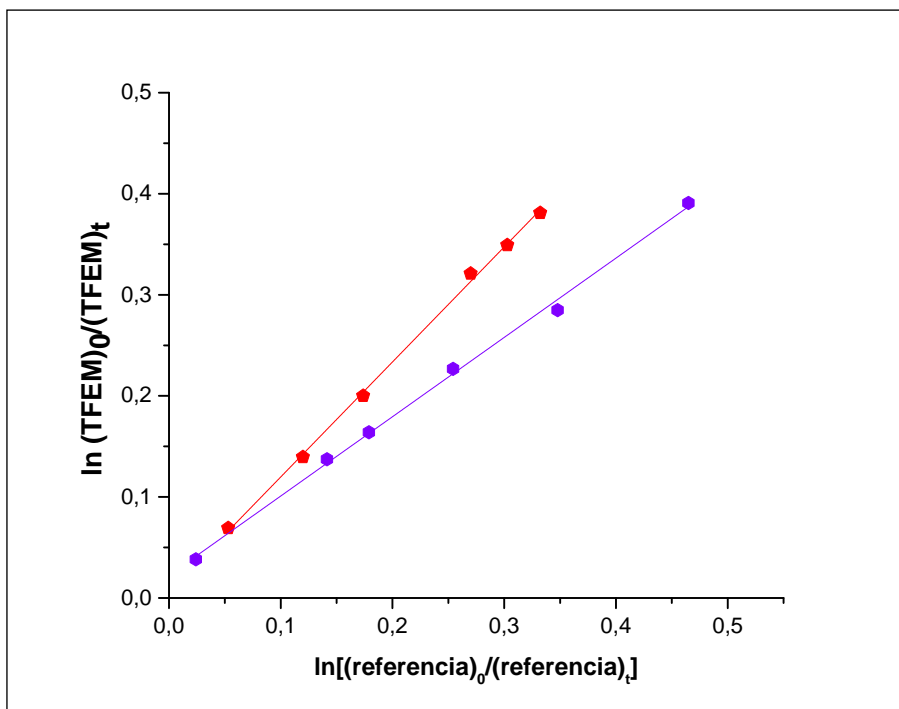
El decaimiento temporal del TFEA, HFIA, TFEM, HFIM y las distintas referencias utilizadas se muestran en las Figuras 5.1, 5.2, 5.3 y 5.4, respectivamente.



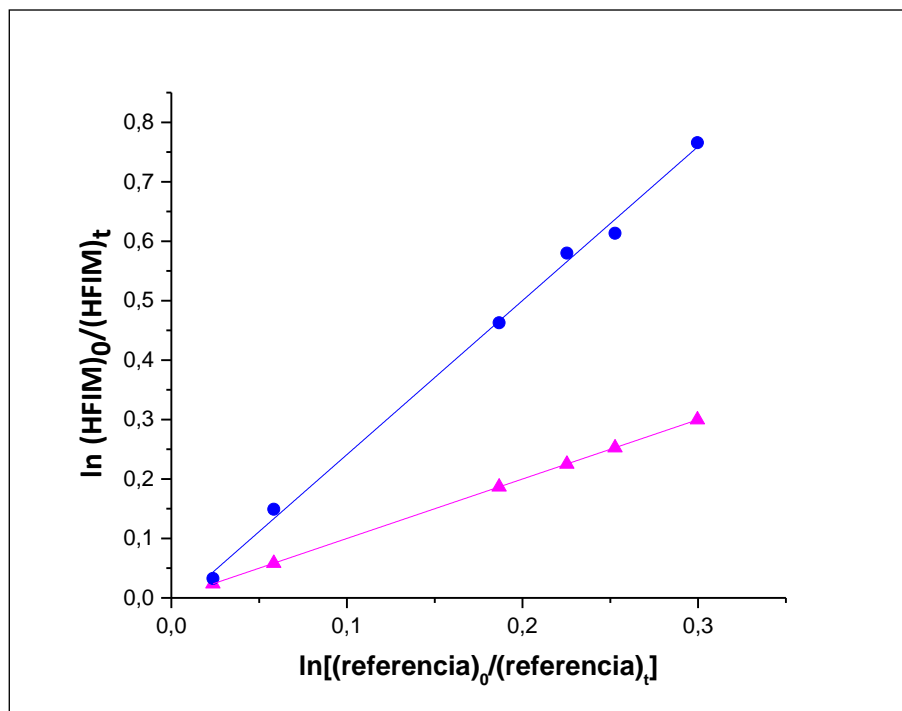
**Figura 5.1:** Cinética del TFEA con átomos de  $\text{Cl}\cdot$  utilizando como referencias acrilonitrilo (●) y acrilato de etilo (■) a 298 K y 760 Torr.



**Figura 5.2:** Cinética del HFIA con átomos de  $\text{Cl}\cdot$  utilizando como referencias acrilonitrilo (●) y propionato de vinilo (▲) a 298 K y 760 Torr.



**Figura 5.3:** Cinética del TFEM con átomos de  $\text{Cl}\cdot$  utilizando como referencias 2-metil-3-buten-2-ol (●) y propionato de vinilo (●) A 298K y 760 Torr.



**Figura 5.4:** Cinética del HFIM con átomos de  $\text{Cl}\cdot$  utilizando como referencias usando acrilonitrilo (●) y dietiléter (▲) a 298 K y 760 Torr.

**TABLA 5.1:** Compuestos de referencia, relaciones de las constantes,  $k_{\text{FAM}}/k_{\text{referencia}}$ , y las constantes de velocidad obtenidos para las reacciones de TFEA, HFIA, TFEM y HFIM con átomos de  $\text{Cl}\cdot$  a 298 K en 760 Torr de nitrógeno.

COVs	Referencia	$k_{\text{FAM}}/k_{\text{referencia}}$	$k \times 10^{10}$ ( $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1}\text{s}^{-1}$ )
$\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CF}_3 + \text{Cl}$	Acrilonitrilo	(1,95 ± 0,01)	(2,2 ± 0,2)
	Acrilonitrilo	(2,19 ± 0,06)	(2,4 ± 0,6)
	Acrilato de etilo	(0,93 ± 0,01)	(2,4 ± 0,5)
	Acrilato de etilo	(1,07 ± 0,02)	(2,7 ± 0,5)
	<b>Promedio</b>		<b>(2,4 ± 0,6)</b>
$\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{OCH}(\text{CF}_3)_2 + \text{Cl}$	Acrilonitrilo	(1,24 ± 0,01)	(1,4 ± 0,3)
	Acrilonitrilo	(0,97 ± 0,02)	(1,2 ± 0,3)
	Propionato de vinilo	(0,73 ± 0,02)	(1,5 ± 0,3)
	Propionato de vinilo	(0,77 ± 0,03)	(1,6 ± 0,4)
	<b>Promedio</b>		<b>(1,4 ± 0,4)</b>
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CF}_3 + \text{Cl}$	2-Metil-3-buten-2-ol	(0,73 ± 0,02)	(2,2 ± 0,4)
	2-Metil-3-buten-2-ol	(0,78 ± 0,01)	(2,3 ± 0,4)
	Propionato de vinilo	(1,14 ± 0,02)	(2,5 ± 0,5)
	Propionato de vinilo	(0,97 ± 0,02)	(2,0 ± 0,4)
	<b>Promedio</b>		<b>(2,2 ± 0,5)</b>
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OCH}(\text{CF}_3)_2 + \text{Cl}$	Dietil éter	(0,98 ± 0,04)	(2,5 ± 0,3)
	Dietil éter	(0,92 ± 0,01)	(2,3 ± 0,2)
	Acrilonitrilo	(1,97 ± 0,05)	(2,2 ± 0,4)
	Acrilonitrilo	(2,58 ± 0,06)	(2,8 ± 0,5)
	<b>Promedio</b>		<b>(2,4 ± 0,5)</b>

En la Tabla 5.1 se presentan los valores de las constantes de velocidad estudiadas para las reacciones de átomos de  $\text{Cl}\cdot$  con los diferentes acrilatos y metacrilatos fluorados en estudio a 298 K y 760 Torr (reacciones 5.1-5.4) junto con las relaciones de  $k_{\text{FAM}}/k_{\text{referencia}}$ .

Las constantes de velocidad obtenidos al promediar los valores de diferentes experimentos fueron los siguientes:

$$\begin{array}{lll}
 k_{\text{Cl}} + \text{TFEA} & (2,4 \pm 0,6) \times 10^{-10} & \text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1} \\
 k_{\text{Cl}} + \text{HFIA} & (1,4 \pm 0,3) \times 10^{-10} & \text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1} \\
 k_{\text{Cl}} + \text{TFEM} & (2,2 \pm 0,5) \times 10^{-10} & \text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1} \\
 k_{\text{Cl}} + \text{HFIM} & (2,4 \pm 0,5) \times 10^{-10} & \text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}
 \end{array}$$

Con respecto a, el valor de  $k_{\text{Cl} + \text{HFIA}} = (1,4 \pm 0,3) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , el valor de la constante de velocidad, es menor al valor de las constantes de velocidad para el resto de las reacciones estudiadas. Sin embargo, este valor está dentro del error experimental del método relativo que se utilizó en este trabajo.

Además, se puede observar en la Figura 5.2, muy buena linealidad en las líneas rectas obtenidas, dando confiabilidad a los resultados.

Los errores se calcularon tomando dos veces la desviación estándar de los valores obtenidos por mínimos cuadrados, donde se incluyen los errores correspondientes a los valores de las constantes relativas de  $k_{\text{FAM}}/k_{\text{referencia}}$  y el valor de la constante absoluta  $k_{\text{FAM}}$  a temperatura ambiente (298 K). Los valores informados son un promedio de cuatro experimentos realizados para cada reacción en estudio. Se puede observar una muy buena correlación y reproducibilidad en los resultados obtenidos utilizando diferentes compuestos de referencia para la determinación de las constantes de velocidad.

Las constantes de velocidad para las reacciones de átomos de  $\text{Cl}\cdot$  con los compuestos fluorados acrilatos y metacrilatos no se encuentran informados previamente en literatura, por lo tanto, el presente trabajo representa el primer estudio de la cinética para estas reacciones, no pudiéndose realizar una comparación directa de las constantes de velocidad determinadas. Sin embargo, es interesante comparar las constantes de velocidad de las reacciones de átomos de  $\text{Cl}\cdot$  con ésteres insaturados hidrogenados, y observar el efecto de sustituyentes en la reactividad de los ésteres con los átomos de  $\text{Cl}\cdot$ .



## 5.4 TENDENCIAS DE REACTIVIDAD

En la Tabla 5.2 se muestra una comparación entre las constantes de velocidad de las reacciones de radicales  $\bullet\text{OH}$  y átomos de  $\text{Cl}\bullet$  con una serie de ésteres insaturados y los datos cinéticos obtenidos en este trabajo para los compuestos fluorados acrilatos y metacrilatos. Con respecto a las reacciones con radicales  $\bullet\text{OH}$ , es posible observar que en general, cuando los átomos de H son reemplazados por átomos de F, los valores del coeficiente de velocidad (en  $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) disminuyen:

$$k_{\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3+\bullet\text{OH}} = (1,7 \pm 0,4) \times 10^{-11} > k_{\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CF}_3+\bullet\text{OH}} = (1,3 \pm 0,1) \times 10^{-11}.$$

$$k_{\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3+\bullet\text{OH}} = (4,6 \pm 0,6) \times 10^{-11} > k_{\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CF}_3+\bullet\text{OH}} = (2,5 \pm 0,1) \times 10^{-11}.$$

$$k_{\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OCH}(\text{CH}_3)_2+\bullet\text{OH}} = (2,3 \pm 0,3) \times 10^{-11} > k_{\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OCH}(\text{CF}_3)_2+\bullet\text{OH}} = (1,4 \pm 0,1) \times 10^{-11}.$$

Esta diferencia puede atribuirse al efecto inductivo negativo de los átomos de F sustituyentes (Hurley y colab., 2007), por lo tanto, el grupo  $-\text{CF}_3$  reduce la carga negativa parcial, luego la adición electrofílica de radicales  $\bullet\text{OH}$  al doble enlace en acrilatos y metacrilatos fluorados es menos favorecido en comparación con la adición a ésteres no fluorados. Por otra parte, para reacciones con átomos de  $\text{Cl}\bullet$ , los valores de las constantes de velocidad de los ésteres no fluorados son similares a los valores de las constantes de velocidad de los ésteres fluorados dentro de las incertidumbres experimentales. Por lo tanto, el efecto de los átomos de F como sustituyentes en la reactividad con átomos de  $\text{Cl}\bullet$  es menos importante que el efecto observado con la adición de  $\bullet\text{OH}$  al doble enlace, probablemente porque las reacciones con átomos de  $\text{Cl}\bullet$ , en general, son menos selectivas que la reacción en compuestos con radicales  $\bullet\text{OH}$  y sus reacciones están cerca del límite de la teoría de colisiones como se observa en las reacciones de adición de  $\text{Cl}\bullet$  a otros compuestos orgánicos volátiles insaturados (Bravo y colab., 2013).

Los valores de constantes de velocidad reportadas en este trabajo están en buen acuerdo con las constantes de velocidad de los átomos de  $\text{Cl}\bullet$  con ésteres saturados, reportados por

Rodríguez y colab., 2016, donde se han reportado valores para las constantes de velocidad de las reacciones de (en unidades de  $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ ):  $\text{Cl}\cdot$  + trifluoroacetato de alilo y  $\text{Cl}\cdot$  + trifluoroacetato de vinilo  $(1,75 \pm 0,21) \times 10^{-10}$  y  $(2,08 \pm 0,16) \times 10^{-10}$ , respectivamente, utilizando una cámara colapsable de Teflón de 200 L y GC-FID como sistema de detección (Rodríguez y colab., 2016).

**TABLA 5.2:** Comparación de los valores de las constantes de velocidad para la reacción de radicales  $\cdot\text{OH}$  y átomos de  $\text{Cl}\cdot$  con ésteres hidrogenados y los acrilatos y metacrilatos fluorados estudiados en este trabajo 298 K.

COV	$k_{\text{OH}} \times 10^{11} (\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1})$	$k_{\text{Cl}} \times 10^{10} (\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1})$
$\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CF}_3$	$(1,3 \pm 0,1)^a$	<b><math>(2,4 \pm 0,6)^b</math></b>
$\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$	$(1,7 \pm 0,4)^c$	$(2,5 \pm 0,5)^d$
$\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{OCH}(\text{CF}_3)_2$	$(1,4 \pm 0,1)^a$	<b><math>(1,4 \pm 0,3)^b</math></b>
$\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$	-	-
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CF}_3$	$(2,5 \pm 0,1)^a$	<b><math>(2,2 \pm 0,)^b</math></b>
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$	$(4,6 \pm 0,6)^e$	$(2,7 \pm 0,2)^f$
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OCH}(\text{CF}_3)_2$	$(1,7 \pm 0,1)^a$	<b><math>(2,4 \pm 0,5)^b</math></b>
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$	$(2,3 \pm 0,3)^g$	$(2,5 \pm 0,8)^g$

<sup>a</sup> (Tovar y Teruel 2014)

<sup>b</sup> **Este trabajo.**

<sup>c</sup> (Teruel y colab., 2006)

<sup>d</sup> (Teruel y colab., 2009)

<sup>e</sup> (Blanco y colab., 2006.)

<sup>f</sup> (Porrero y colab., 2010)

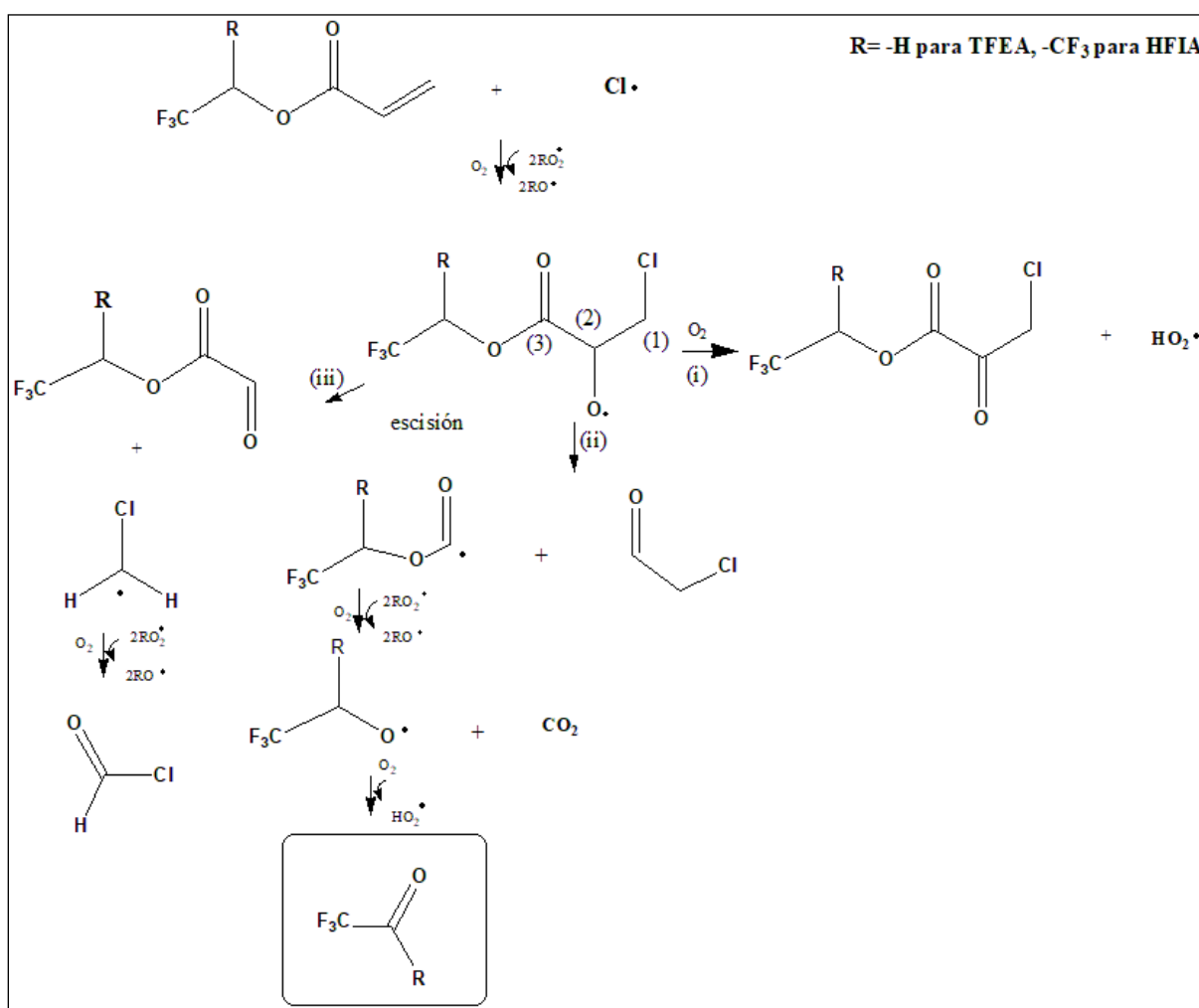
<sup>g</sup> (Blanco y colab., 2009b)

## 5.5 IDENTIFICACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE LAS REACCIONES DE LOS ACRILATOS Y METACRILATOS FLUORADOS

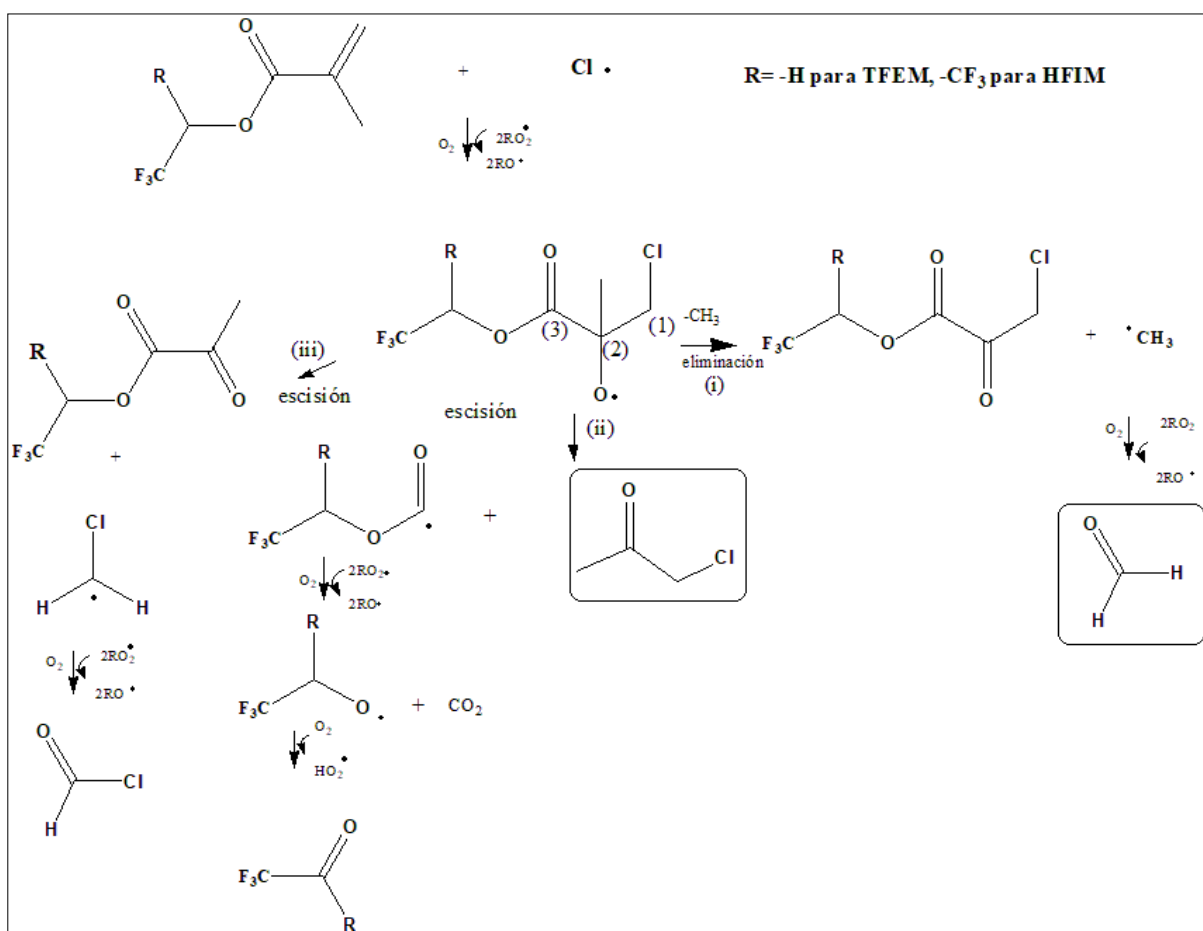
Se identificaron los productos de la reacción de acrilatos y metacrilatos fluorados con átomos de  $\text{Cl}\cdot$  y se postularon sus mecanismos de degradación en fase gaseosa. Para éstos compuestos, las reacciones de átomos de  $\text{Cl}\cdot$  proceden principalmente por la adición inicial de  $\text{Cl}\cdot$  al doble enlace  $>\text{C}=\text{C}<$ , en ausencia de  $\text{NO}_x$ , y los radicales cloroalquilo formados

reaccionan con  $O_2$  para producir radicales peroxilo. Estos radicales peroxilo reaccionan entre sí dando como resultado la formación de radicales 1,2-cloroalcoxilo (Calvert y colab., 2002).

Este comportamiento también se ha observado en la reacción de átomos de  $Cl\cdot$  con ésteres fluorados (Rodríguez y colab., 2016). Los radicales 1,2-cloroalcoxilo pueden llevar a la formación de productos finales por diferentes vías: reacción con  $O_2$ , eliminación de  $-CH_3$  o descomposición. En las Figuras 5.5 y 5.6, respectivamente se muestran los mecanismos generales para la reacción de adición de átomos de  $Cl\cdot$  con los acrilatos y metacrilatos fluorados en ausencia de  $NO_x$ .



**Figura 5.5:** Mecanismo general para la oxidación iniciada por  $Cl\cdot$  con TFEA e HFIA mediante la adición al C terminal del doble enlace. Los productos identificados se muestran en línea rellena en la reacción entre los átomos de  $Cl\cdot$  y TFEA.



**Figura 5.6:** Mecanismo general para la oxidación iniciada por Cl• con TFEM y HFIM mediante la adición al C terminal del doble enlace. Los productos identificados se muestran en línea rellena, se observó cloroacetona en ambas reacciones estudiadas.

### REACCIONES DE Cl• CON TFEA Y HFIA

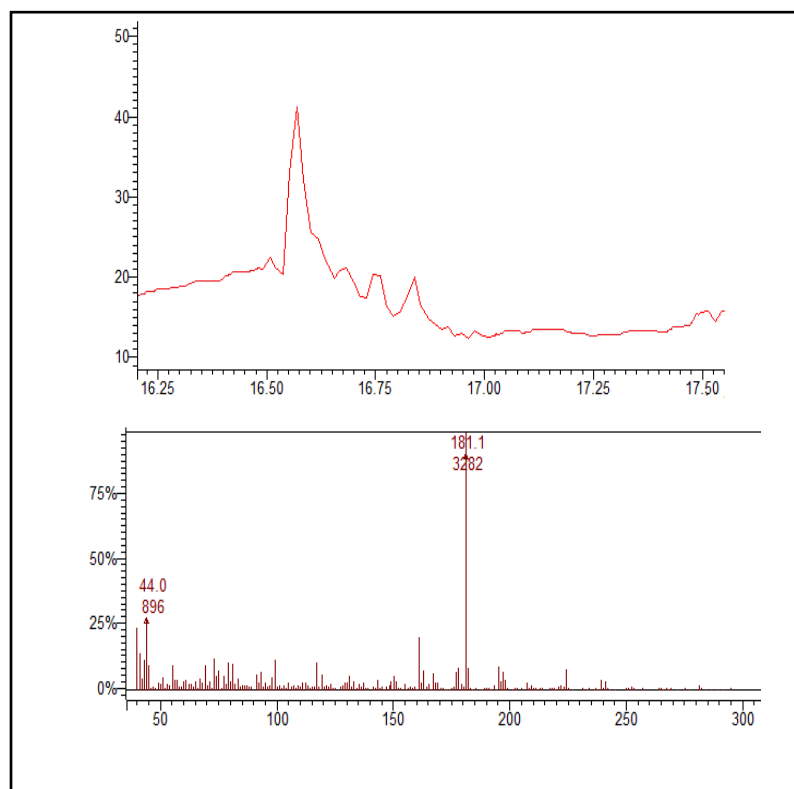
En cuanto a la reacción de átomos de Cl• con acrilatos, el posible destino de los radicales cloroalcoxilo formados incluye:

- i) Reacción con O<sub>2</sub> para dar CF<sub>3</sub>RCHOC(O)C(O)CH<sub>2</sub>Cl y radical HO<sub>2</sub>•.
- ii) Escisión del radical cloroalcoxilo entre C<sub>2</sub> y C<sub>3</sub>, para dar HC(O)CH<sub>2</sub>Cl y radicales CF<sub>3</sub>RCHOC(O)C(O•)

iii) Escisión del radical cloroalcoxilo entre  $C_1$  y  $C_2$ , para dar  $CF_3RCHOC(O)CHO$  y radicales  $HC\cdot(Cl)H$ .

En la reacción de acrilatos con átomos de  $Cl\cdot$  se observó trifluoroacetaldehído ( $CF_3C(O)H$ ) como producto de la reacción de TFEA con átomos de  $Cl\cdot$ , con nuestras condiciones experimentales no se pudo comprobar la presencia de compuestos carbonílicos, para esto se utilizó el agente derivatizador o- (2,3,4,5,6-pentafluorobencil) clorhidrato de hidroxilamina (PFBHA, O-(2,3,4,5,6-Pentafluorobenzyl) hydroxylamine hydrochloride) con el cual, se observó la presencia de trifluoroacetaldehído (Fig. 5.5 canal ii) con fragmentos de  $m/z$  293 (para trifluoroacetaldoxima), 181 y 44 (Fig. 5.7). La formación de este producto de degradación podría explicarse considerando la adición de Cl al doble enlace  $>C = C<$ .

Por otro lado, no se pudo observar los productos de formación en la reacción de HFIA con átomos de  $Cl\cdot$  con nuestras condiciones experimentales.



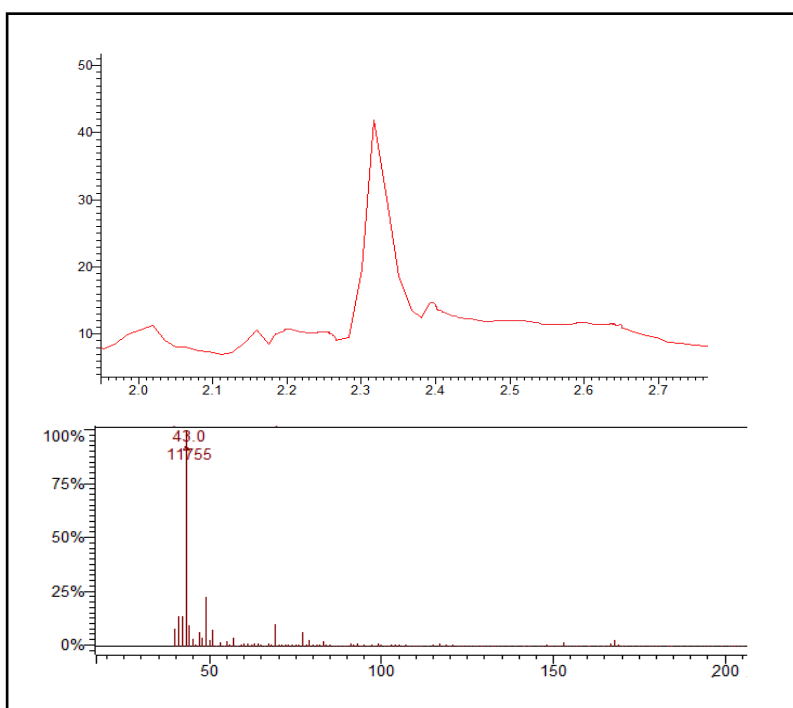
**Figura 5.7:** Cromatograma de trifluoroacetaldoxima obtenido después de la fotólisis de TFEA/ $ClC(O)C(O)Cl$ /aire (Tiempo de retención 16,54 min).

## REACCIONES DE $\text{Cl}\cdot$ CON TFEM Y HFIM

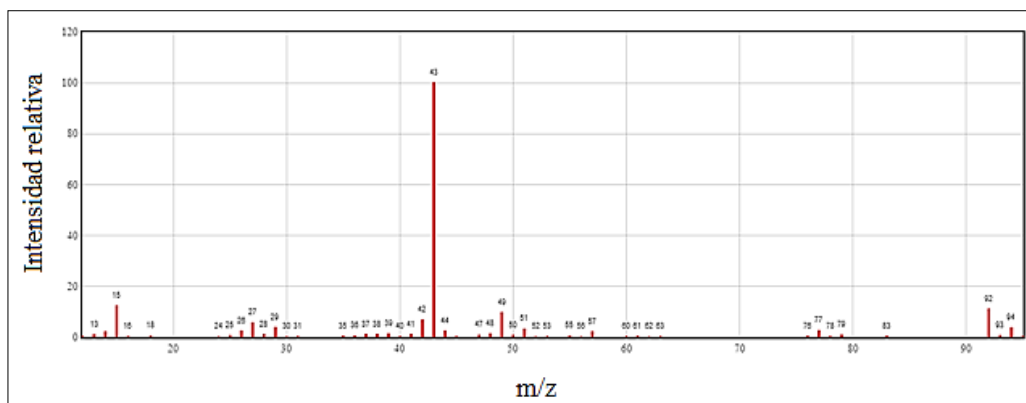
En cuanto a la reacción de  $\text{Cl}\cdot$  con metacrilatos, el posible destino de los radicales cloroalcoxilo formados incluye:

- i) Eliminación de  $-\text{CH}_3$  para dar  $\text{CF}_3\text{RCHOC(O)C(O)CH}_2\text{Cl}$  y radicales  $\text{CH}_3\cdot$ .
- ii) Escisión del radical cloroalcoxilo entre  $\text{C}_2$  y  $\text{C}_3$ , para dar radicales  $\text{CF}_3\text{RCHOC(O}\cdot\text{)}$  y  $\text{CH}_3\text{C(O)CH}_2\text{Cl}$ .
- iii) Escisión del radical cloroalcoxilo entre  $\text{C}_1$  y  $\text{C}_2$ , para dar  $\text{CF}_3\text{CHROC(O)C(O)CH}_3$  y radicales  $\text{HC}\cdot(\text{Cl})\text{H}$ .

A partir del análisis de los cromatogramas obtenidos por GC-MS, se pudo observar la formación de cloroacetona ( $\text{CH}_3\text{C(O)CH}_2\text{Cl}$ ) como uno de los productos de la reacción de metacrilatos con átomos de  $\text{Cl}\cdot$ , con la fracción  $m/z = 43$  característica de la cloroacetona (Fig. 5.8- 5.9). La cloroacetona se produce a través de una escisión entre  $\text{C}_2\text{-C}_3$  (Fig. 5.6 canal ii).



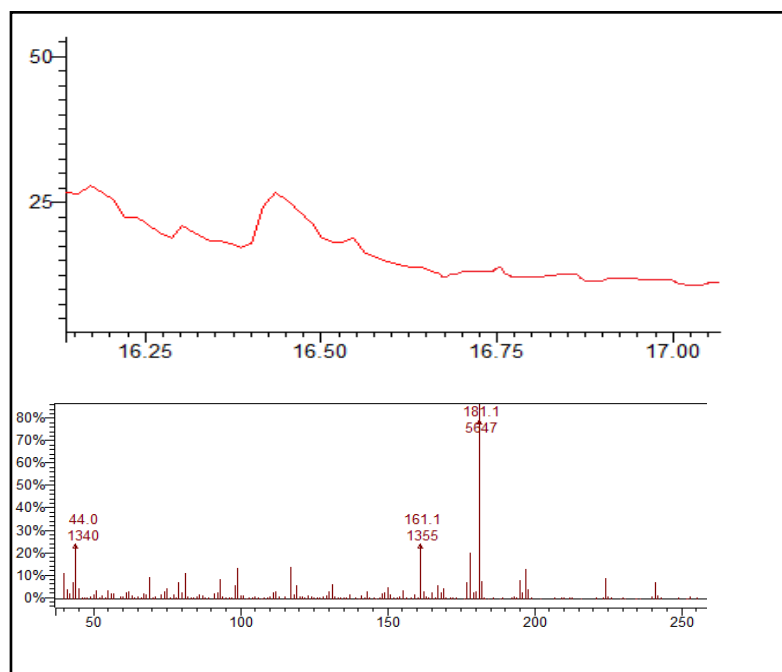
**Figura 5.8:** Cromatograma de cloroacetona obtenido después de la fotólisis del HFIM/ $\text{ClC(O)C(O)Cl}$ /aire (Tiempo de retención 2,33 min).



**Figura 5.9:** Espectro de masa (ionización del electrón) de la cloroacetona

<http://webbook.nist.gov/>

Por otro lado, se utilizó el agente derivatizador *o*- (2,3,4,5,6-pentafluorobencil) clorhidrato de hidroxilamina (PFBHA) para comprobar la presencia de compuestos carbonílicos, se observó la presencia de formaldehído únicamente en las reacciones de los átomos de  $\text{Cl}\cdot$  con los metacrilatos fluorados. En este caso, se observó la presencia de formaldehído (Fig. 5.6 canal i) con fragmentos de  $m/z$  225 de la formaldoxima, 181 y 44 (Fig. 5.10).



**Figura 5.10:** Cromatograma de formaldoxima obtenido después de la fotólisis de la mezcla de HFIM/CIC(O)C(O)Cl/aire (Tiempo de retención 16,43 min).

Estos resultados están de acuerdo con un trabajo previo realizado mediante espectroscopia FTIR *in situ* para la reacción de metacrilato de metilo con átomos de Cl• (Blanco y colab., 2011), donde se observó cloroacetona y formaldehído con rendimientos de  $(41 \pm 6)$  % y  $(23 \pm 3)$  %, respectivamente.

El cloruro de formilo y los correspondientes halopiruvatos, coproductos reportados en el estudio de los metacrilatos no fluorados, no se han observado en los presentes experimentos.

Las implicancias atmosféricas de los fluoroésteres acrilatos y metacrilatos serán discutidos en el Capítulo 8.

## 5.6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Barnes, I. (2010). Anthropogenic hydrocarbons: recent chamber study contributions to gas-phase oxidation mechanics. In of U. of W. *In Workshop (Ed.)* (pp. 28–29). Wengen, Switzerland.
- Blanco, M.B., Bejan, I., Barnes, I., Wiesen, P., Teruel, M. A. (2011). Atmospheric chemical mechanism of the photooxidation of methyl methacrylate initiated by Cl reactions. *Geophys. Res. EGU General Assembly* .
- Blanco, M. B., Bejan, I., Barnes, I., Wiesen, P., & Teruel, M. A. (2009a). OH-Initiated Degradation of Unsaturated Esters in the Atmosphere : Kinetics in the Temperature Range of 287 - 313 K. *The Journal of Phys. Chem. A*, 5958–5965.
- Blanco, M. B., Bejan, I., Barnes, I., Wiesen, P., & Teruel, M. A. (2009b). Temperature-dependent rate coefficients for the reactions of Cl atoms with methyl methacrylate, methyl acrylate and butyl methacrylate at atmospheric pressure. *Atmospheric Environment*, 43(38), 5996–6002.
- Blanco, M., Taccone, R., Lane, S., & M. Teruel. (2006). On the OH-initiated degradation of methacrylates in the troposphere: Gas-phase kinetics and formation of pyruvates. *Chem. Phys. Lett.* 429(4-6) 389-394.
- Boschet, F., Kostov, G., Ameduri, B., Yoshida, T., & Kawada, K. (2010). Kinetics of the radical copolymerization of 2,2,2-trifluoroethyl methacrylate with tert -butyl  $\alpha$ -trifluoromethacrylate. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 48(5), 1029–1037.
- Bravo, I., Rodríguez, A., Rodríguez, D., Diaz-de-Mera, Y., Notario, A., & Aranda, A. (2013). Atmospheric Chemistry and Environmental Assessment of Inhalational Fluorene. *Chem*



*Phys Chem*, 14(16), 3834–3842.

Calvert, J. G., Atkinson, R., Becker, K. H., Kamens, R. M., Seinfeld, J. H., Wallington, T. H., & Yarwood, G. (2002). The mechanisms of atmospheric oxidation of the aromatic hydrocarbons. *Oxford University Press*.

Committee on Human and Environmental Exposure Science in the 21st Century Division on Earth and Life Studies National Research Council, Board on Environmental Studies and Toxicology. (2012). “*Exposure Science in the 21st Century: A Vision and a Strategy*”.

Girard, E., Liu, X., Marty, J.-D., & Destarac, M. (2014). RAFT/MADIX (co) polymerization of vinyl trifluoroacetate: a means to many ends. *Polymer Chemistry*, 5(3), 1013–1022.

Hurley, M. D., Ball, J. C., & Wallington, T. J. (2007). Atmospheric Chemistry of the Z and E Isomers of CF<sub>3</sub>CFCHF; Kinetics, Mechanisms, and Products of Gas-Phase Reactions with Cl Atoms, OH Radicals, and O<sub>3</sub>. *The Journal of Physical Chemistry A*, 111(39), 9789–9795.

Johns, K., & Stead, G. (2000). Fluoroproducts - The extremophiles. *Journal of Fluorine Chemistry*, 104(1), 5–18.

Kirsch, P. (2013). Modern fluoroorganic chemistry: synthesis, reactivity, applications. *John Wiley & Sons*. Wiley Online Library.

Koiry, B. P., Moukwa, M., & Singha, N. K. (2013). Reversible addition–fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization of 2,2,3,3,4,4,4-heptafluorobutyl acrylate (HFBA). *Journal of Fluorine Chemistry*, 153, 137–142.

Lawler, M. J. et al. 2009. “Pollution-enhanced Reactive Chlorine Chemistry in the Eastern Tropical Atlantic Boundary Layer.” *Geophysical Research Letters*, 36(8): L08810.

Lu, W., Xie, K., Pan, Y., Chen, Z., & Zheng, C. (2013). Effects of carbon-chain length of trifluoroacetate co-solvents for lithium-ion battery electrolytes using at low temperature. *Journal of Fluorine Chemistry*, 156, 136–143.

Porrero Martín, M. P., Gallego-Iniesta García, M. P., Espinosa Ruiz, J. L., Tapia Valle, A., Cabañas Galán, B., & Salgado Muñoz, M. S. (2010). Gas phase reactions of unsaturated esters with Cl atoms. *Environmental Science and Pollution Research*, 17(3), 539–546.

McCulloch, A. (2003). Fluorocarbons in the global environment: a review of the important interactions with atmospheric chemistry and physics. *Journal of Fluorine Chemistry*, 123(1), 21–29.

Mielke, L. H., Furgeson, A., & Osthoff, H. D. (2011). Observation of ClNO<sub>2</sub> in a Mid-Continental Urban Environment. *Environmental Science & Technology*, 45(20), 8889–8896.

Nelson, L., Rattigan, O., Neavyn, R., Sidebottom, H., Treacy, J., & Nielsen, O. J. (1990). Absolute and relative rate constants for the reactions of hydroxyl radicals and chlorine atoms with a series of aliphatic alcohols and ethers at 298 K. *International Journal of*

*Chemical Kinetics*, 22(11), 1111–1126.

- Osthoff, H. D., Roberts, J. M., Ravishankara, A. R., Williams, E. J., Lerner, B. M., Sommariva, R., Brown, S. S. (2008). High levels of nitryl chloride in the polluted subtropical marine boundary layer. *Nature Geoscience*, 1(5), 324–328.
- Phillips, G. J., Tang, M. J., Thieser, J., Brickwedde, B., Schuster, G., Bohn, B., Crowley, J. N. (2012). Significant concentrations of nitryl chloride observed in rural continental Europe associated with the influence of sea salt chloride and anthropogenic emissions. *Geophysical Research Letters*, 39(10).
- Rodríguez, A., Bravo, I., Rodríguez, D., Tajuelo, M., Diaz-de-Mera, Y., & Aranda, A. (2016). The environmental impact of unsaturated fluoroesters: atmospheric chemistry towards OH radicals and Cl atoms, radiative behavior and cumulative ozone creation. *RSC Advances*, 6(26), 21833–21843.
- Spicer, C. W., Chapman, E. G., Finlayson-Pitts, B. J., Plastridge, R. A., Hubbe, J. M., Fast, J. D., & Berkowitz, C. M. (1998). Unexpectedly high concentrations of molecular chlorine in coastal air. *Nature*, 394(6691), 353–356.
- Takagi, K., Tomita, I., Endo, T., (1997). A novel living coordination polymerization of phenylallene derivatives by  $\pi$ -allylnickel catalyst. *Macromolecules* 30 (24), 7386–7390.
- Takahashi, K., Xing, J.-H., Hurley, M. D., & Wallington, T. J. (2010). Kinetics and Mechanism of Chlorine-Atom-Initiated Oxidation of Allyl Alcohol, 3-Buten-2-ol, and 2-Methyl-3-buten-2-ol. *The Journal of Physical Chemistry A*, 114(12), 4224–4231.
- Teruel, M. A., Achad, M., & Blanco, M. B. (2009). Kinetic study of the reactions of Cl atoms with  $\alpha,\beta$ -unsaturated carbonyl compounds at atmospheric pressure and structure activity relations (SARs). *Chemical Physics Letters*, 479(1–3), 25–29.
- Teruel, M. A., Blanco, M. B., & Luque, G. R. (2007). Atmospheric fate of acrylic acid and acrylonitrile: Rate constants with Cl atoms and OH radicals in the gas phase. *Atmospheric Environment*, 41(27), 5769–5777.
- Teruel, M. A., Lane, S. I., Mellouki, A., Solignac, G., & Le Bras, G. (2006). OH reaction rate constants and UV absorption cross-sections of unsaturated esters. *Atmospheric Environment*, 40(20), 3764–3772.
- Thornton, J. A., Kercher, J. P., Riedel, T. P., Wagner, N. L., Cozic, J., Holloway, J. S., Middlebrook, A. M. (2010). A large atomic chlorine source inferred from mid-continental reactive nitrogen chemistry. *Nature*, 464 (7286), 271.
- Tovar, C. M., & Teruel, M. A. (2014). Gas-phase kinetics of OH radicals reaction with a series of fluorinated acrylates and methacrylates at atmospheric pressure and 298 K. *Atmospheric Environment*, 94, 489–495.
- Zhao, L., Okada, S., & Yamaki, J. (2013). Effect of VC additive on MFA-based electrolyte in Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 244, 369–374.

CAPÍTULO 6

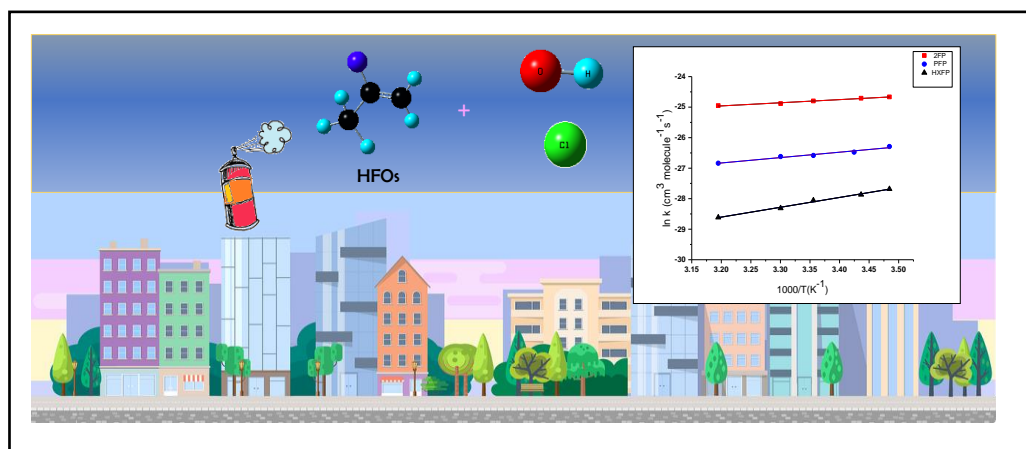
DEGRADACIÓN  
TROPOSFÉRICA DE LAS  
HFOs:  
ESTUDIO CINÉTICO Y DE  
DISTRIBUCIÓN DE  
PRODUCTOS

---



## CAPITULO 6

### RESUMEN



En este trabajo de tesis se ha realizado un estudio de la dependencia del coeficiente de velocidad con la temperatura de las reacciones en fase gaseosa de  $\bullet\text{OH}/\text{Cl}\bullet$  con una serie de hidrofluoroolefinas: 2-fluoropropeno ( $\text{CH}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ ), (3,3,3-trifluoro-2-(trifluorometil)propeno, o hexafluoroisobutileno) ( $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$ ) y (*E/Z*)-1,2,3,3,3-pentafluoropropeno ( $(\text{E/Z})\text{-CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$ ). Se utilizó el método relativo para determinar las constantes de velocidad en el intervalo de temperatura 287-313 K. Se obtuvieron las siguientes expresiones de Arrhenius (en unidades de  $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ ):  $k_{(\text{CH}_3\text{CF}=\text{CH}_2 + \bullet\text{OH})} = (5,4 \pm 0,3) \times 10^{-13} \exp [(1,03 \pm 0,08) \times 10^3/T]$ .  $k_{((\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2 + \bullet\text{OH})} = (1,3 \pm 0,5) \times 10^{-17} \exp [(3,21 \pm 0,16) \times 10^3/T]$ .

$$k_{((\text{E/Z})\text{-CF}_3\text{CF}=\text{CHF} + \bullet\text{OH})} = (7,9 \pm 0,6) \times 10^{-15} \exp [(1,77 \pm 0,18) \times 10^3/T].$$

$$k_{(\text{CH}_3\text{CF}=\text{CH}_2 + \text{Cl}\bullet)} = (2,1 \pm 0,4) \times 10^{-14} \exp [(2,66 \pm 0,13) \times 10^3/T].$$

$$k_{((\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{Cl}\bullet)} = (8,8 \pm 1,3) \times 10^{-16} \exp [(3,14 \pm 0,38) \times 10^3/T]$$

$$k_{((\text{E/Z})\text{-CF}_3\text{CF}=\text{CHF} + \text{Cl}\bullet)} = (7,8 \pm 1,0) \times 10^{-15} \exp [(2,70 \pm 0,30) \times 10^3/T].$$

Todas las constantes de velocidad muestran una ligera dependencia negativa del coeficiente de velocidad con la temperatura, lo que indica la importancia de la reversibilidad del mecanismo de adición para estas reacciones.

Por otro lado, se ha estudiado la fotodegradación iniciada por radicales  $\bullet\text{OH}/\text{Cl}\bullet$  de las HFOs mencionadas anteriormente, usando una cámara ambiental de vidrio de cuarzo de 1080 L a  $298 \pm 2 \text{ K}$  y a presión atmosférica de aire sintético usando espectroscopia FTIR in situ para monitorear los reactantes y productos. Los principales productos observados fueron  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$  ( $98 \pm 5$  %) y  $\text{HC}(\text{O})\text{H}$  ( $89 \pm 7$  %) como coproducto para la reacción  $\bullet\text{OH} + \text{CH}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ ,  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CF}_3$  ( $91 \pm 8$  %) y  $\text{HC}(\text{O})\text{H}$  ( $98 \pm 7$  %) como coproducto para la reacción  $\bullet\text{OH} +$

$(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$  y  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$  ( $103 \pm 8$ ) % y  $\text{HC}(\text{O})\text{F}$  ( $96 \pm 7$ ) % como coproducto, para la reacción  $\bullet\text{OH} + (E/Z)\text{-CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$ . Con respecto a las reacciones con  $\text{Cl}\bullet$ , los principales productos observados fueron,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$  ( $67 \pm 6$ ) % y  $\text{HC}(\text{O})\text{Cl}$  ( $42 \pm 5$ ) % como coproducto para la reacción  $\text{Cl}\bullet + \text{CH}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ ,  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CF}_3$  ( $64 \pm 7$ ) % y  $\text{HC}(\text{O})\text{Cl}$  ( $110 \pm 6$ ) % como coproducto para la reacción  $\text{Cl}\bullet + (\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$  y  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$  ( $103 \pm 8$ ) % y  $\text{HC}(\text{O})\text{F}$  ( $97 \pm 6$ ) % como coproducto para la reacción  $\text{Cl}\bullet + (E/Z)\text{-CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$ . Para todas las reacciones se observó que la adición de  $\bullet\text{OH}/\text{Cl}\bullet$  al  $\text{C}_1$  de doble enlace  $>\text{C}_1=\text{C}_2<$ , es la más probable.

## 6.1 INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES DE LAS REACCIONES EN ESTUDIO

El Protocolo de Montreal (1987) enumera una serie de productos químicos de origen antropogénico emitidos a la atmósfera que deterioran la capa de ozono estratosférico. La mayoría son sustancias fluoradas como los clorofluorocarbonos (CFC), hidroclorofluorocarbonos (HCFC) e hidrofluorocarbonos (HFC). Los CFC han mostrado efectos adversos en la capa de ozono estratosférico, pero se ha observado que su concentración atmosférica se ha reducido sustancialmente.

Por otro lado, las concentraciones atmosféricas de HCFC y HFC en general han estado aumentando (Montzka y colab., 2011). Los HCFC se consideran sustitutos del uso transitorio según el Protocolo de Montreal (Clodic y colab., 2005; Montzka y colab., 2011). Los HFC no dañan a la capa de ozono, pero son importantes gases de efecto invernadero que están incluidos para su eliminación en el Protocolo de Kyoto (1997) (Protocol, 1997). Se sabe que, desde el reconocimiento del agotamiento de la capa de ozono por las sustancias fluoradas, se han utilizado sustancias con vida corta del orden de días; se los conoce comúnmente como sustancias de vida muy corta (VSLS, *Very short-lived substances*) en la literatura. Estos sustitutos, por ejemplo, hidrofluoro-olefinas (HFOs) o hidroalquenos (HFA) son sustancias con períodos de vida de días a semanas, mucho menor al tiempo de transporte a la estratósfera. Sus cortos tiempos de vida reducen efectivamente la cantidad de las emisiones que llegan a la estratósfera y su acumulación en la atmósfera en comparación con los HCFC y HFC con tiempos de vida más largos.

Además de la alta reactividad en fase gaseosa de las HFOs, éstas tienen bajos potenciales de calentamiento global (GWP) y en consecuencia, un efecto reducido sobre el forzamiento climático (Kirsch, 2013). Las HFOs estudiadas tienen muchas aplicaciones industriales, incluso en productos farmacéuticos. Recientemente, las HFOs se han considerado candidatos potenciales en propulsores médicos en inhaladores con dosificador (Atkins, 2005),

por ejemplo, los posibles propulsores de reemplazo de MDI (*Metered dose inhaler*) incluyen  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$  (*Z*-1,2,3,3,3-pentafluoropropeno, HFO-1225yeZ) (Lindley y Noakes, 2010).

Por otro lado, las HFOs se consideran sustitutos de los CFC en las unidades de aire acondicionado (Brown J.S, 2009) y los refrigerantes alternativos como (*Z*)- $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$  (1,2,3,3,3-pentafluoropropeno, HFO-1225ye) (Papadimitriou y colab., 2010).

Con el fin de evaluar la contribución de la fotooxidación atmosférica de las HFOs, al potencial del calentamiento global y a la posible formación compuestos como ácidos perfluoroacéticos, se requiere información cinética y mecanística detallada de sus vías de degradación troposférica en fase gaseosa.

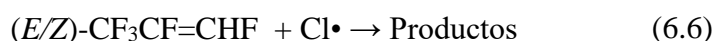
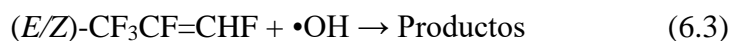
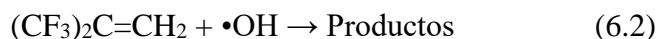
En este trabajo se han realizado estudios cinéticos de la dependencia del coeficiente de velocidad con la temperatura de las reacciones con radicales  $\bullet\text{OH}$  y átomos de  $\text{Cl}\bullet$ , de una serie de hidrofluoro-olefinas, 2-fluoropropeno, hexafluorobutileno y la mezcla de isómeros (*E/Z*) de 1,2,3,3,3- pentafluoropropeno.

Por otra parte, se realizaron estudios cuantitativos para la degradación iniciada por radicales  $\bullet\text{OH}$  y átomos de  $\text{Cl}\bullet$  de las HFOs mencionadas anteriormente, para evaluar la importancia de las diferentes vías de reacción. Los resultados contribuirán a una mejor representación de la degradación de los alquenos fluorados en los modelos químicos atmosféricos utilizados, de esta manera, evaluar el impacto ambiental de estos productos en la atmósfera.

## 6.2 ESTUDIO CINÉTICO

Los estudios cinéticos de las reacciones de radicales  $\bullet\text{OH}$  y átomos de  $\text{Cl}\bullet$  con 2-fluoropropeno (2FP), (3,3,3-trifluoro-2-trifluorometil propeno, o hexafluoroisobutileno) (HFIB) y la mezcla de isómeros (*E/Z*) de 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (PFP) presentados aquí

se han realizado en una cámara de simulación ambiental usando el método relativo en el intervalo de temperatura de 287-313 K.



Hasta donde sabemos, no existen estudios de dependencia del coeficiente de velocidad con la temperatura sobre las reacciones de radicales  $\bullet\text{OH}$  y átomos de  $\text{Cl}\bullet$  con 2FP y PFP, y para la reacción de HFIB +  $\text{Cl}\bullet$ . En este sentido, este estudio informa los primeros estudios de la dependencia de las constantes de velocidad con la temperatura de las reacciones de las HFOs mencionados anteriormente con radicales  $\bullet\text{OH}$  y átomos de  $\text{Cl}\bullet$ .

El único estudio previo de coeficiente de velocidad con dependencia con la temperatura sobre las reacciones anteriores disponible en la literatura es el de Tokuhashi y colaboradores, (Tokuhashi y colab., 2018) para la reacción de radicales  $\bullet\text{OH}$  con HFIB que se realizó usando flash fotólisis y el método de fotólisis láser combinado con la técnica de detección de fluorescencia inducida por láser (LIF) en el intervalo de temperatura de 250-430 K.

### 6.3 CONDICIONES EXPERIMENTALES UTILIZADAS

Los experimentos cinéticos fueron realizados en una cámara de cuarzo de 1080 L de capacidad a  $(298 \pm 2)$  K y una presión total de  $(760 \pm 10)$  Torr de aire sintético. Una descripción detallada del reactor se puede encontrar en el Capítulo 4. La cámara está equipada con un sistema de espejos de reflexión múltiple de tipo *White* para la monitorización *in situ* de la absorción de reactantes y productos en el intervalo espectral de IR 4000 - 700  $\text{cm}^{-1}$ . El sistema *White* fue operado en 82 travesías, dando una longitud de la trayectoria óptica total de (484,7



$\pm 0,8$ ) m. Los espectros IR se registraron con una resolución espectral de  $1 \text{ cm}^{-1}$  utilizando un espectrómetro Nicolet Nexus FTIR, equipado con un detector de mercurio-cadmio-telurio (MCT) refrigerado por nitrógeno líquido, se registraron de 15 a 20 espectros por experimento. Tanto los radicales  $\bullet\text{OH}$  como los átomos de  $\text{Cl}\bullet$  fueron generados *in situ* en el interior del reactor, a partir de fotólisis de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{Cl}_2$ , respectivamente.

Las mezclas de reacción consisten en un compuesto orgánico de referencia, el reactivo orgánico de muestra y el precursor de radical, diluido en aire puro. Estos se inyectaron a la cámara de reacción y se dejaron mezclar antes de la fotólisis durante aproximadamente 15 minutos. Las cantidades medidas de los reactivos se inyectan a la cámara de reacción mediante una corriente de aire sintético hasta alcanzar la presión atmosférica.

Los tiempos típicos de fotólisis variaron entre 15 y 20 minutos. En presencia del oxidante X (radicales  $\bullet\text{OH}$  o átomos  $\text{Cl}\bullet$ ), tanto las HFOs estudiadas como las referencias decayeron siguiendo las siguientes reacciones competitivas:



La técnica de velocidad relativa se basa en la suposición de que tanto las HFOs como los compuestos orgánicos de referencia se eliminan únicamente por reacción con radicales  $\bullet\text{OH}$  y átomos de  $\text{Cl}\bullet$ . Para verificar esta suposición, se realizaron varias pruebas para evaluar la posible pérdida de los reactantes por deposición a las paredes de la cámara, reacción con  $\text{H}_2\text{O}_2$  o  $\text{Cl}_2$  y fotólisis. Se observó que la deposición en la pared, la reacción con el precursor de  $\bullet\text{OH}$  o  $\text{Cl}\bullet$  y la fotólisis son insignificantes tanto para las HFO como para los compuestos de referencia. Las concentraciones iniciales usadas en los experimentos fueron las siguientes (en ppm):  $\sim 1$  para 2-fluoropropeno,  $\sim 1$  para hexafluoroisobutileno,  $\sim 1$  para (*E/Z*)-1,2,3,3,3-pentafluoropropeno, 3 para 1-buteno,  $\sim 2$  para isobuteno,  $\sim 2$  para propano y  $\sim 2$  propeno. Las

concentraciones iniciales de los precursores de oxidantes utilizados, fueron de ~6 ppm para el  $\text{Cl}_2$  y ~5 ppm para el  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

#### **6.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

Los estudios cinéticos relativos, se realizaron a 1 atm de presión total para las reacciones de  $\bullet\text{OH}/\text{Cl}\bullet$  con 2-fluoropropeno, hexafluoroisobutileno y (*E/Z*)-1,2,3,3,3-pentafluoropropeno a temperaturas de 287, 291, 298, 303 y 313 K. La Tabla 6.1 y la Tabla 6.2 enumeran las relaciones de las constantes de velocidad obtenidas a cada temperatura a partir de análisis de mínimos cuadrados de los datos cinéticos obtenidos de acuerdo con la ecuación (4.14) para las reacciones iniciadas por  $\bullet\text{OH}$  y  $\text{Cl}\bullet$ , respectivamente.

**TABLA 6.1:** Constantes de velocidad y parámetros de Arrhenius para las reacciones en fase gaseosa de radicales •OH con HFOs determinadas a diferentes temperaturas.

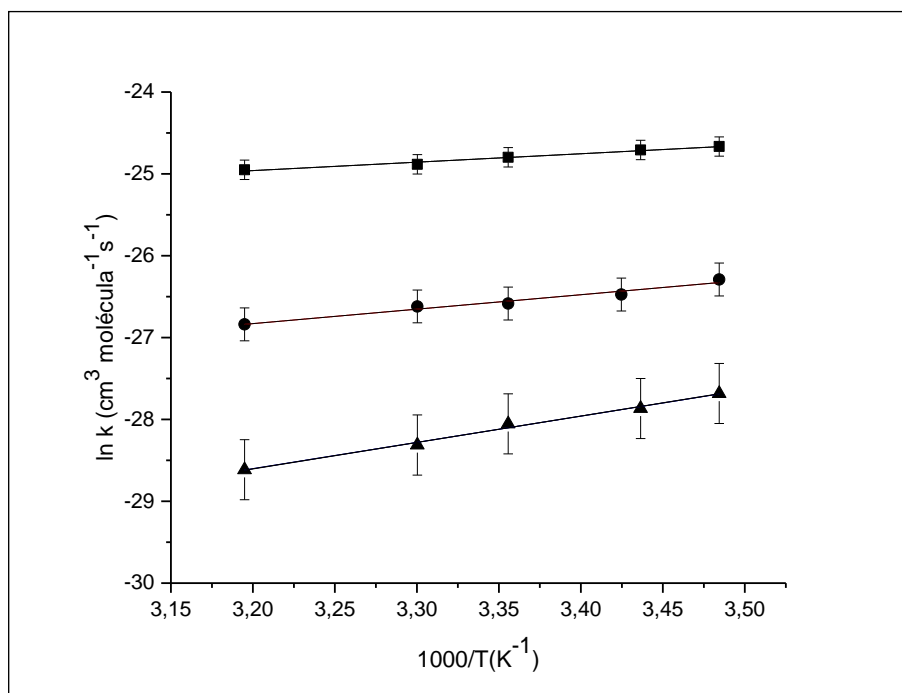
HFOs	T (K)	$k_{\text{HFOs}} \times 10^{12}$ ( $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ )	$-E_a/R$ (K) $\times 10^{-3}$	A ( $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ )	Presión (Torr)	Referencia
CH <sub>3</sub> CF=CH <sub>2</sub>	287	(19 ± 5)	(1,02 ± 0,08)	$(5,4 \pm 0,3) \times 10^{-13}$	760	<b>Este trabajo</b>
	291	(19 ± 4)			760	<b>Este trabajo</b>
	298	(17 ± 4)			760	<b>Este trabajo</b>
	298	(16 ± 4)			760	Tovar y colab., 2014
	303	(16 ± 3)			760	<b>Este trabajo</b>
	313	(15 ± 3)			760	<b>Este trabajo</b>
(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>	250	(0,8 ± 0,03)	(3,21 ± 0,16)	$(1,3 \pm 0,5) \times 10^{-17}$	20-60	Tokuhashi y colab., 2018
	287	(0,9 ± 0,2)			760	<b>Este trabajo</b>
	273	(0,8 ± 0,03)			20-60	Tokuhashi y colab., 2018
	291	(0,8 ± 0,2)			760	<b>Este trabajo</b>
	298	(0,7 ± 0,2)			760	<b>Este trabajo</b>
	296	(0,8 ± 0,06)			760	Papadimitriou y colab., 2015
	298	(0,7 ± 0,2)			700-760	Tovar y colab., 2014
	298	(0,8 ± 0,03)			5-200	Tokuhashi y colab., 2018
	303	(0,5 ± 0,1)			760	<b>Este trabajo</b>
	313	(0,4 ± 0,1)			760	<b>Este trabajo</b>
	331	(0,8 ± 0,03)			20-60	Tokuhashi y colab., 2018
	375	(0,8 ± 0,03)			20-60	Tokuhashi y colab., 2018
430	(0,8 ± 0,03)	20-60	Tokuhashi y colab., 2018			
(E/Z)-CF <sub>3</sub> CF=CHF	287	(3,8 ± 0,9)	(1,77 ± 0,18)	$(7,9 \pm 0,6) \times 10^{-15}$	760	<b>Este trabajo</b>
	292	(3,2 ± 0,8)			760	<b>Este trabajo</b>
	298	(2,9 ± 0,78)			760	<b>Este trabajo</b>
	298	(2,62 ± 0,8)			760	Tovar y colab., 2014
	303	(2,8 ± 0,7)			760	<b>Este trabajo</b>
	313	(2,2 ± 0,5)			760	<b>Este trabajo</b>
(Z)-CF <sub>3</sub> CF=CHF	206	(1,6 ± 0,02)			(100-300)	Papadimitriou y colab., 2008
	221	(1,5 ± 0,01)			100	Papadimitriou y colab., 2008
	240	(1,4 ± 0,01)			100	Papadimitriou y colab., 2008
	253	(1,4 ± 0,01)			100	Papadimitriou y colab., 2008
	274	(1,3 ± 0,01)			100	Papadimitriou y colab., 2008
	296	(1,2 ± 0,1)			700	Hurley y colab., 2007
	322	(1,3 ± 0,01)			100	Papadimitriou y colab., 2008
	342	(1,3 ± 0,01)			100	Papadimitriou y colab., 2008
	362	(1,3 ± 0,03)			100	Papadimitriou y colab., 2008
	380	(1,31 ± 0,02)			(30-300)	Papadimitriou y colab., 2008
(E)-CF <sub>3</sub> CF=CHF	296	(2,2 ± 0,2)			700	Hurley y colab., 2007

**Tabla 6.2:** Constantes de velocidad y parámetros de Arrhenius para las reacciones en fase gaseosa de átomos de Cl• con HFOs determinadas a diferentes temperaturas.

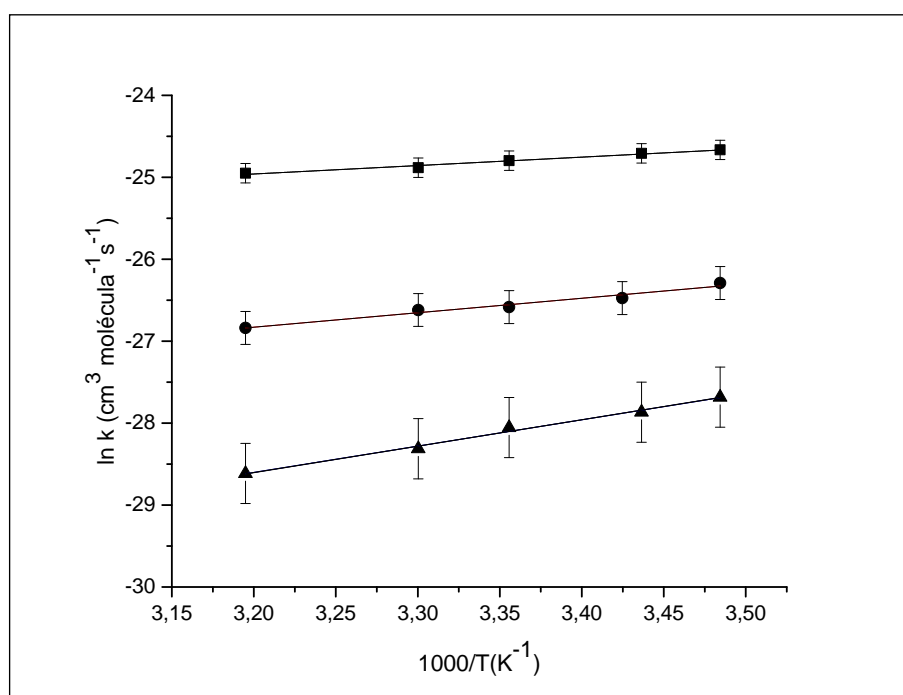
HFOs	<i>T</i> (K)	<i>k</i> <sub>HFOs</sub> × 10 <sup>10</sup> (cm <sup>3</sup> molécula <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	- <i>Ea</i> / <i>R</i> (K) × 10 <sup>-3</sup>	<i>A</i> (cm <sup>3</sup> molécula <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	Presión (Torr)	Referencia
CH <sub>3</sub> CF=CH <sub>2</sub>	287	(2,3 ± 0,5)	(2,66 ± 0,13)	(2,1 ± 0,4) × 10 <sup>-14</sup>	760	<b>Este trabajo</b>
	292	(1,9 ± 0,4)			760	<b>Este trabajo</b>
	298	(1,6 ± 0,3)			760	<b>Este trabajo</b>
	298	(1,6 ± 0,3)			760	Tovar y colab., 2014
	303	(1,3 ± 0,3)			760	<b>Este trabajo</b>
	313	(1,1 ± 0,2)			760	<b>Este trabajo</b>
(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>	287	(0,5 ± 0,1)	(3,14 ± 0,38)	(8,8 ± 1,3) × 10 <sup>-16</sup>	760	<b>Este trabajo</b>
	292	(0,4 ± 0,01)			760	<b>Este trabajo</b>
	298	(0,4 ± 0,08)			760	<b>Este trabajo</b>
	296	(0,4 ± 0,02)			700-760	Papadimitriou y colab., 2015
	298	(0,4 ± 0,9)			760	Tovar y colab., 2014
	303	(0,3 ± 0,06)			760	<b>Este trabajo</b>
313	(0,3 ± 0,05)	760	<b>Este trabajo</b>			
(E/Z)-CF <sub>3</sub> CF=CHF	287	(0,9 ± 0,2)	(2,69 ± 0,30)	(7,8 ± 1,0) × 10 <sup>-15</sup>	760	<b>Este trabajo</b>
	292	(0,8 ± 0,2)			760	<b>Este trabajo</b>
	298	(0,6 ± 0,2)			760	<b>Este trabajo</b>
	298	(0,5 ± 0,01)			760	Tovar y colab., 2014
	303	(0,6 ± 0,1)			760	<b>Este trabajo</b>
	313	(0,4 ± 0,1)			760	<b>Este trabajo</b>
(Z)-CF <sub>3</sub> CF=CHF	296	(0,4 ± 0,05)			700	Hurley y colab., 2007
(E)-CF <sub>3</sub> CF=CHF	296	(0,5 ± 0,06)			700	Hurley y colab., 2007

A partir de las constantes de velocidad de diferentes compuestos de referencia según las siguientes expresiones de Arrhenius (en cm<sup>3</sup> molécula<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>): *k* (•OH + 1-buteno) 6,54 × 10<sup>-12</sup> exp(468/*T*) (Atkinson, 1986); *k* (•OH + propano) 1,29 × 10<sup>-11</sup> exp(-730/*T*) (DeMore y Bayes, 1999) y *k* (Cl• + propeno) 1,43 × 10<sup>-14</sup> exp(2886/*T*) (Ceacero-Vega y colab., 2009b).

Se obtuvieron las expresiones de Arrhenius de las constantes de velocidad de las HFOs con radicales •OH y Cl• en el intervalo de temperatura de (287-313). Las constantes de velocidad son el promedio de al menos un mínimo tres experimentos. La relación de los parámetros de Arrhenius se muestra en las Figuras 6.1 y 6.2.



**Figura 6.1:** Gráficas Arrhenius de los datos Cinéticos obtenidos en este estudio entre 287 y 313 K para las reacciones de •OH con 2FP (■); HFIB (▲) y PFP (●).



**Figura 6.2:** Gráficos de Arrhenius de los datos Cinéticos obtenidos en este estudio entre 287 y 313 K para las reacciones de Cl• con 2FP (■); HFIB (▲) y PFP (●).

Los errores dados de las relaciones de constantes de velocidad en las Tablas 6.1 y Tabla 6.2 son las dos desviaciones estándar de cuadrados mínimos ( $2\sigma$ ) de los análisis de regresión lineal más un 20% adicional para cubrir las incertidumbres asociadas con los valores de las constantes de velocidad de referencia. Para todas las reacciones de  $\bullet\text{OH}$  y  $\text{Cl}\bullet$  con las HFOs estudiadas, se encontró que las constantes de reacción disminuían ligeramente al aumentar la temperatura en el intervalo de 287-313 K. Los valores de  $k_{\text{HFOs}}$  de la Tabla 6.1 y Tabla 6.2 se representan en la forma de gráficos de Arrhenius en la Figura 6.1 y en la Figura 6.2 para todas las reacciones. Las siguientes expresiones de Arrhenius describen adecuadamente los datos en el intervalo de temperatura 287-313 K con  $k$  en unidades de  $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ :

$$k_{(\bullet\text{OH} + 2\text{FP})} = (5,4 \pm 0,3) \times 10^{-13} \exp [(1,02 \pm 0,08) \times 10^3/T]$$

$$k_{(\bullet\text{OH} + \text{HFIB})} = (1,3 \pm 0,5) \times 10^{-17} \exp [(3,21 \pm 0,16) \times 10^3/T]$$

$$k_{(\bullet\text{OH} + \text{PFP})} = (7,9 \pm 0,6) \times 10^{-15} \exp [(1,77 \pm 0,18) \times 10^3/T]$$

$$k_{(\text{Cl}\bullet + 2\text{FP})} = (2,1 \pm 0,4) \times 10^{-14} \exp [(2,66 \pm 0,13) \times 10^3/T]$$

$$k_{(\text{Cl}\bullet + \text{HFIB})} = (8,8 \pm 1,3) \times 10^{-16} \exp [(3,14 \pm 0,38) \times 10^3/T]$$

$$k_{(\text{Cl}\bullet + \text{PFP})} = (7,8 \pm 1,0) \times 10^{-15} \exp [(2,69 \pm 0,30) \times 10^3/T]$$

Los errores en el término de energía de activación y el factor preexponencial son los errores estadísticos aleatorios  $2\sigma$  de ajustes a los datos presentados en las Tablas 6.1 y 6.2, y graficados en la Figura 6.1 y la Figura 6.2.

### REACCIÓN DE $\bullet\text{OH}$ A 298 K

Para las reacciones de radicales  $\bullet\text{OH}$  con 2FP, HFIB y PFP, la velocidad de reacción a temperatura ambiente podría compararse con los datos cinéticos previos reportados por Tovar y colab., 2014; usando el método relativo a presión atmosférica, los valores están en  $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ :  $(1,6 \pm 0,4) \times 10^{-11}$ ,  $(6,6 \pm 2,3) \times 10^{-13}$  y  $(2,6 \pm 0,8) \times 10^{-12}$  respectivamente, mientras que, los valores de coeficiente de velocidad para 2FP, HFIB y PFP con radicales  $\bullet\text{OH}$

en este estudio en  $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ :  $(1,7 \pm 0,4) \times 10^{-11}$ ,  $(6,6 \pm 1,5) \times 10^{-13}$  y  $(2,9 \pm 0,8) \times 10^{-12}$ , respectivamente. Se puede observar que estos valores están en excelente acuerdo con el coeficiente de velocidad obtenido en este trabajo en las mismas condiciones experimentales.

Por otro lado, Papadimitriou y colab., 2015; informaron un valor de  $(7,8 \pm 0,6) \times 10^{-13} \text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$  para el coeficiente de velocidad de la reacción  $\text{HFIB} + \bullet\text{OH}$  a temperatura ambiente y presión atmosférica empleando el método de velocidad relativa y la espectroscopia FTIR como método de detección de los reactantes. Es posible observar un buen acuerdo, dentro de los errores experimentales, con el valor informado en este trabajo. Además, los estudios previos de las constantes de velocidad de los isómeros (*Z*)- $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$  y (*E*)- $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$  a temperatura ambiente con radicales  $\bullet\text{OH}$  ha sido informados por Hurley y colaboradores, 2007; utilizando el método relativo a 298 K y sistema de detección de FTIR.

Los valores de las constantes de velocidad informados por estos autores fueron:  $(1,2 \pm 0,1) \times 10^{-12}$  y  $(2,2 \pm 0,2) \times 10^{-12}$  para los dos isómeros, respectivamente, en  $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ . Nuestro valor reportado para la mezcla (*E/Z*)- $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$  de  $(2,9 \pm 0,8) \times 10^{-12} \text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$  está en acuerdo con el valor de la reacción de radicales  $\bullet\text{OH}$  con el isómero (*E*)- $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$ .

## REACCIÓN DE $\text{Cl}\bullet$ A 298 K

Para las reacciones de átomos de  $\text{Cl}\bullet$  con 2FP, HFIB y PFP, la constante de velocidad de reacción a temperatura ambiente podría compararse con los datos cinéticos previos reportados por Tovar y colab., 2014; usando el método relativo a presión atmosférica, los valores están en  $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ :  $(1,6 \pm 0,3) \times 10^{-10}$ ,  $(3,5 \pm 0,9) \times 10^{-11}$  y  $(4,5 \pm 1,0) \times 10^{-11}$ , respectivamente, mientras que, los valores de la constante de velocidad para 2FP, HFIB y PFP con átomos de  $\text{Cl}\bullet$  podrían compararse con las en este estudio (en  $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ ):  $(1,3 \pm 0,3) \times 10^{-10}$ ,  $(3,5 \pm 0,8) \times 10^{-11}$  y  $(6,4 \pm 1,6) \times 10^{-11}$ , respectivamente. Además, Hurley y

colaboradores, 2007; han informado las constantes de velocidad con átomos de Cl• utilizando el método relativo a 298 K y FTIR *in situ* como sistema de detección de los isómeros individuales de (Z)-CF<sub>3</sub>CF=CHF y (E)-CF<sub>3</sub>CF=CHF en estudios previos. Los valores de las constantes de velocidad informados por estos autores fueron de (en cm<sup>3</sup> molécula<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>): (4,4 ± 0,5) × 10<sup>-11</sup> y (5,0 ± 0,6) × 10<sup>-11</sup>, respectivamente. Por otra parte, Papadimitriou y colaboradores, 2015; reportaron un valor de (3,5 ± 0,2) × 10<sup>-11</sup> cm<sup>3</sup> molécula<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> para la reacción de HFIB con átomos de Cl• a temperatura ambiente y presión atmosférica empleando el método relativo y espectroscopia FTIR para monitorear los reactantes. Se puede observar un excelente acuerdo entre este valor y el coeficiente de velocidad a temperatura ambiente de la reacción de Cl• + HFIB informada en este trabajo de (3,5 ± 0,9) × 10<sup>-11</sup> cm<sup>3</sup> molécula<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>.

## 6.5 DEPENDENCIAS DEL COEFICIENTE DE VELOCIDAD CON LA TEMPERATURA

Papadimitriou y colaboradores, 2008, han investigado la dependencia del coeficiente de velocidad con la temperatura de la reacción de radicales •OH con el isómero (Z)-CF<sub>3</sub>CF=CHF en el intervalo de (206-380) K usando la técnica PLP-LIF y un intervalo de presión de (30-600) Torr informando dicho autor informa la expresión anti Arrhenius,  $k = (1,6 \pm 0,2) \times 10^{-18} T^2 \exp [(655 \pm 50)/T] \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

Por otro lado, la dependencia del coeficiente de velocidad con la temperatura de la reacción de radicales •OH con (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub> ha sido estudiada recientemente por Tokuhashi y colaboradores, 2018; en el intervalo (250-430) K usando la técnica de PLP-LIF y el intervalo de presión de (5-200) Torr. La expresión de Arrhenius informada por los autores es  $k((\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2) = (8,75 \pm 0,23) \times 10^{-13} \exp [-(20 \pm 10)/T] \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . No hay determinaciones experimentales previas de los parámetros de Arrhenius para las reacciones de radicales •OH con 2FP y la mezcla (E/Z)-PFP. Además, no hay datos cinéticos previos para las



reacciones de los átomos de Cl• con 2FP, HFIB y PFP en función de la temperatura. En consecuencia, este trabajo informa las primeras determinaciones de dependencia de la temperatura de las reacciones de radicales •OH con 2FP y la mezcla (E/Z)-PFP y para las reacciones de los átomos de Cl• con las HFOs mencionadas anteriormente. La dependencia negativa a la temperatura de estas reacciones puede explicarse sobre una base cualitativa, suponiendo que la vida media del complejo bimolecular excitado (aducto), formado entre el radical •OH o átomos de Cl• y el fluoroalqueno, con respecto a la descomposición de los reactantes, disminuye a medida que aumenta la temperatura. Por lo tanto, la probabilidad de que el aducto excitado se estabilice por colisión con un tercer cuerpo disminuye al aumentar la temperatura.

## **6.6 ESTIMACIÓN DEL COEFICIENTE DE PÉRDIDA DE HFOs INICIADA POR •OH Y Cl• EN FUNCION DE LA ALTITUD**

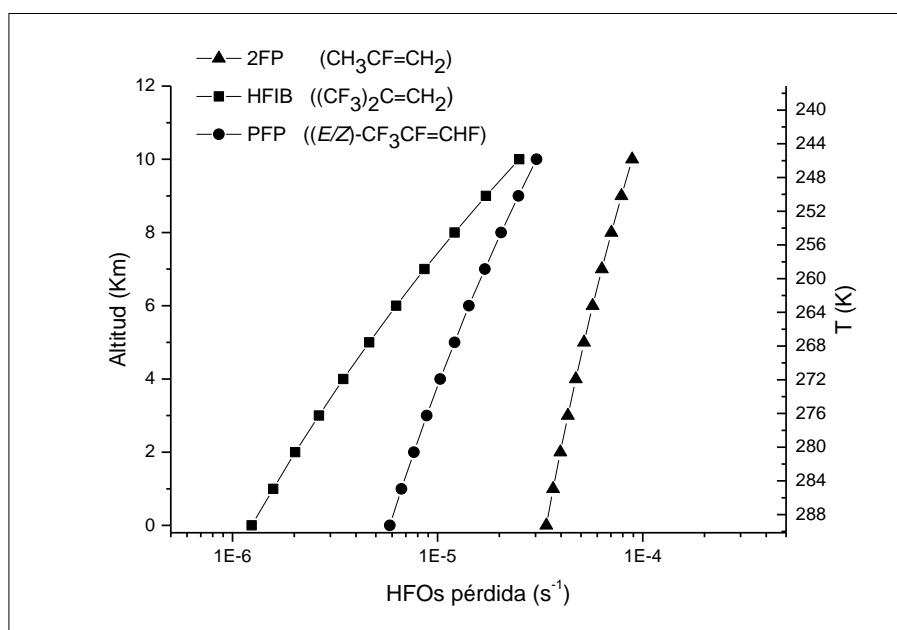
A una temperatura dada (T) correspondiente a una altitud dada en la tropósfera, el coeficiente de pérdida de las HFOs se define como el producto entre la constante de velocidad de las HFOs  $k_{X+HFO}$  a una temperatura dada (T) y [X] con X= •OH/Cl• a esta altitud.

Con las expresiones de Arrhenius reportadas en este trabajo, se han calculado los coeficientes de pérdida de las HFOs estudiadas a diferentes temperaturas y sus variaciones con la altitud en la atmósfera usando los perfiles de temperatura entre 0 y 10 km y una concentración troposférica global de 12 horas promedio diurno de radicales [ $\bullet\text{OH}$ ] =  $2 \times 10^6$  radicales  $\text{cm}^{-3}$  (Hein y colab., 1997) y átomos de [ $\text{Cl}\bullet$ ] =  $1 \times 10^4$  átomos  $\text{cm}^{-3}$  (Promedio de 24 h) (Wingenter y colab., 1999), junto con los parámetros de Arrhenius informados en este trabajo, considerando un coeficiente de pérdida en la tropósfera de -6,5 K / km (Beychok M., 2013) y suponiendo una temperatura de 298,15 K a 0 km. En la Tabla 6.3, se muestran los valores de los coeficientes de pérdida y en las Figuras 6.3 y 6.4 se muestran las gráficas de los

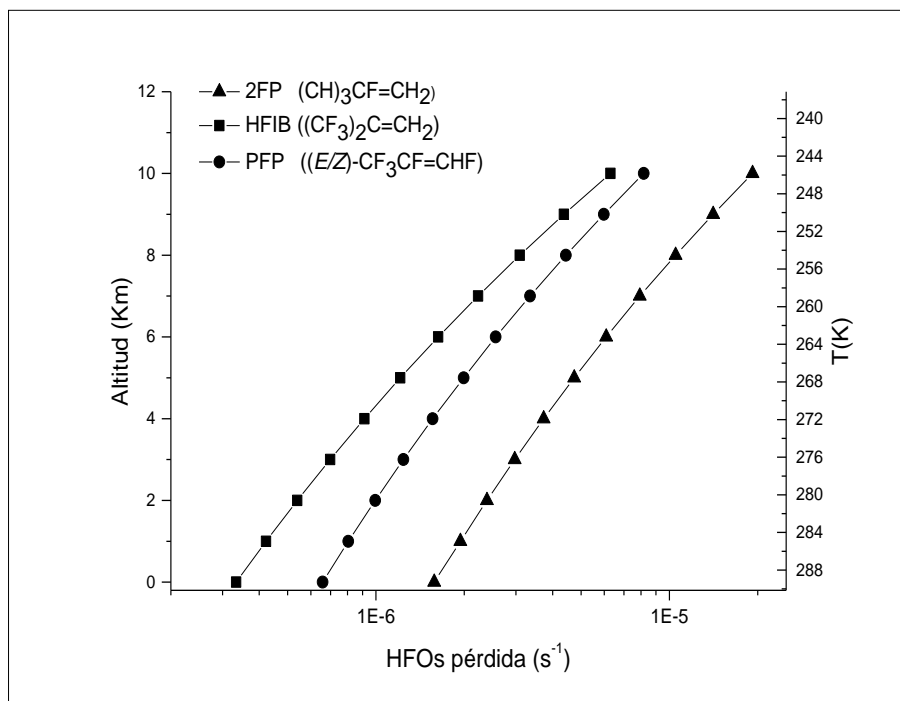
coeficientes de pérdida para las HFOs en función de la altitud en la tropósfera, obtenidos con los radicales  $\bullet\text{OH}$  y átomos de  $\text{Cl}\bullet$  en las, respectivamente.

**Tabla 6.3:** Coeficientes de pérdida de las HFOs estudiadas en función de la altitud en la tropósfera.

Altitud (km)	T(K)	$k_{X+2FP}(T)[X](s^{-1})$		$k_{X+HFIB}(T)[X](s^{-1})$		$k_{X+PPF}(T)[X](s^{-1})$	
		X= $\bullet\text{OH}$	X= $\text{Cl}\bullet$	X= $\bullet\text{OH}$	X= $\text{Cl}\bullet$	X= $\bullet\text{OH}$	X= $\text{Cl}\bullet$
0	298,15	$3,39 \times 10^{-5}$	$1,58 \times 10^{-6}$	$1,24 \times 10^{-6}$	$3,34 \times 10^{-7}$	$5,85 \times 10^{-6}$	$6,58 \times 10^{-7}$
1	291,65	$3,66 \times 10^{-5}$	$1,94 \times 10^{-6}$	$1,58 \times 10^{-6}$	$4,22 \times 10^{-7}$	$6,67 \times 10^{-6}$	$8,05 \times 10^{-7}$
2	285,15	$3,97 \times 10^{-5}$	$2,39 \times 10^{-6}$	$2,02 \times 10^{-6}$	$5,39 \times 10^{-7}$	$7,66 \times 10^{-6}$	$9,94 \times 10^{-7}$
3	278,65	$4,32 \times 10^{-5}$	$2,97 \times 10^{-6}$	$2,64 \times 10^{-6}$	$6,98 \times 10^{-7}$	$8,85 \times 10^{-6}$	$1,24 \times 10^{-6}$
4	272,15	$4,72 \times 10^{-5}$	$3,73 \times 10^{-6}$	$3,47 \times 10^{-6}$	$9,13 \times 10^{-7}$	$1,03 \times 10^{-5}$	$1,56 \times 10^{-6}$
5	265,65	$5,18 \times 10^{-5}$	$4,74 \times 10^{-6}$	$4,64 \times 10^{-6}$	$1,21 \times 10^{-6}$	$1,21 \times 10^{-5}$	$1,99 \times 10^{-6}$
6	259,15	$5,70 \times 10^{-4}$	$6,09 \times 10^{-6}$	$6,28 \times 10^{-6}$	$1,63 \times 10^{-6}$	$1,42 \times 10^{-5}$	$2,56 \times 10^{-6}$
7	252,65	$6,32 \times 10^{-5}$	$7,93 \times 10^{-6}$	$8,63 \times 10^{-6}$	$2,23 \times 10^{-6}$	$1,70 \times 10^{-5}$	$3,35 \times 10^{-6}$
8	246,15	$7,04 \times 10^{-5}$	$1,05 \times 10^{-5}$	$1,21 \times 10^{-5}$	$3,09 \times 10^{-6}$	$2,04 \times 10^{-5}$	$4,44 \times 10^{-6}$
9	239,65	$7,88 \times 10^{-5}$	$1,41 \times 10^{-5}$	$1,72 \times 10^{-5}$	$4,37 \times 10^{-6}$	$2,48 \times 10^{-5}$	$5,98 \times 10^{-6}$
10	233,15	$8,88 \times 10^{-5}$	$1,92 \times 10^{-5}$	$2,50 \times 10^{-5}$	$6,30 \times 10^{-6}$	$3,04 \times 10^{-5}$	$8,18 \times 10^{-6}$



**Figura 6.3:** Coeficientes de pérdida de reacción de radicales  $\bullet\text{OH}$  para 2FP ( $\blacktriangle$ ), HFIB ( $\blacksquare$ ) y PFP ( $\bullet$ ) en función de la Altitud (Km).



**Figura 6.4:** Coeficientes de pérdida de reacción del átomo de  $\text{Cl}\cdot$  para 2FP ( $\blacktriangle$ ), HFIB ( $\blacksquare$ ) y PFP ( $\bullet$ ) en función de la Altitud (Km).

En resumen; de los resultados cinéticos obtenidos de la dependencia de la  $k$  con la temperatura, se ha observado que en todos los casos la constante de velocidad de HFOs con átomos de  $\text{Cl}\cdot$  y radicales  $\cdot\text{OH}$  disminuye al aumentar la temperatura. Esta dependencia negativa de la constante de velocidad para las reacciones puede justificarse desde una base cualitativa asumiendo que el tiempo de vida del complejo bimolecular excitado formado entre el radical  $\cdot\text{OH}$  o  $\text{Cl}\cdot$  y la HFO se descompone nuevamente hacia reactantes a medida que se incrementa la temperatura. La probabilidad de que el aducto excitado sea estabilizado por colisión con un tercer cuerpo (por ejemplo, nitrógeno) disminuye con el incremento de la temperatura, por lo tanto, dichos aductos tienden a descomponerse generando nuevamente los reactantes. Alternativamente, las reacciones termomoleculares pueden tratarse como la suma de reacciones bimoleculares individuales, resultando en una energía de activación efectiva para la

reacción global, es decir, la energía de activación global es la suma de las energías para los pasos individuales. La energía de activación efectiva es negativa y la constante de velocidad disminuye con el incremento de la temperatura. Cuando la energía de activación para el complejo excitado es mayor que la suma de las energías para su formación y subsiguiente generación de productos, éste se descompone hacia reactantes, por lo tanto, la dependencia de la constante de velocidad de la reacción presenta dependencia negativa con la temperatura (Finlayson-Pitts y Pitts, 2000).

Este trabajo constituye el primer estudio de dependencia de temperatura de radicales  $\bullet\text{OH}$  y átomos de  $\text{Cl}\bullet$  con 2-fluoropropeno y (*E/Z*)-1,2,3,3,3-pentafluoropropeno y para la reacción de  $\text{Cl}\bullet$  con hexafluoroisobutileno.

Por otro lado, con los cálculos de los coeficientes de pérdida de las HFOs con  $\bullet\text{OH}$  y  $\text{Cl}\bullet$  en función de la altitud, se observó la disminución de la constante de velocidad con el aumento de la altitud y temperatura.

Los coeficientes de velocidad dependientes de la temperatura determinados en este estudio permitirán una mejor representación en modelos climáticos tridimensionales donde se consideran las variaciones de temperatura en las reacciones (Guenther y colab., 1995).

## **6.7 IDENTIFICACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN UTILIZANDO LA TECNICA DE ESPECTROSCOPIA FTIR**

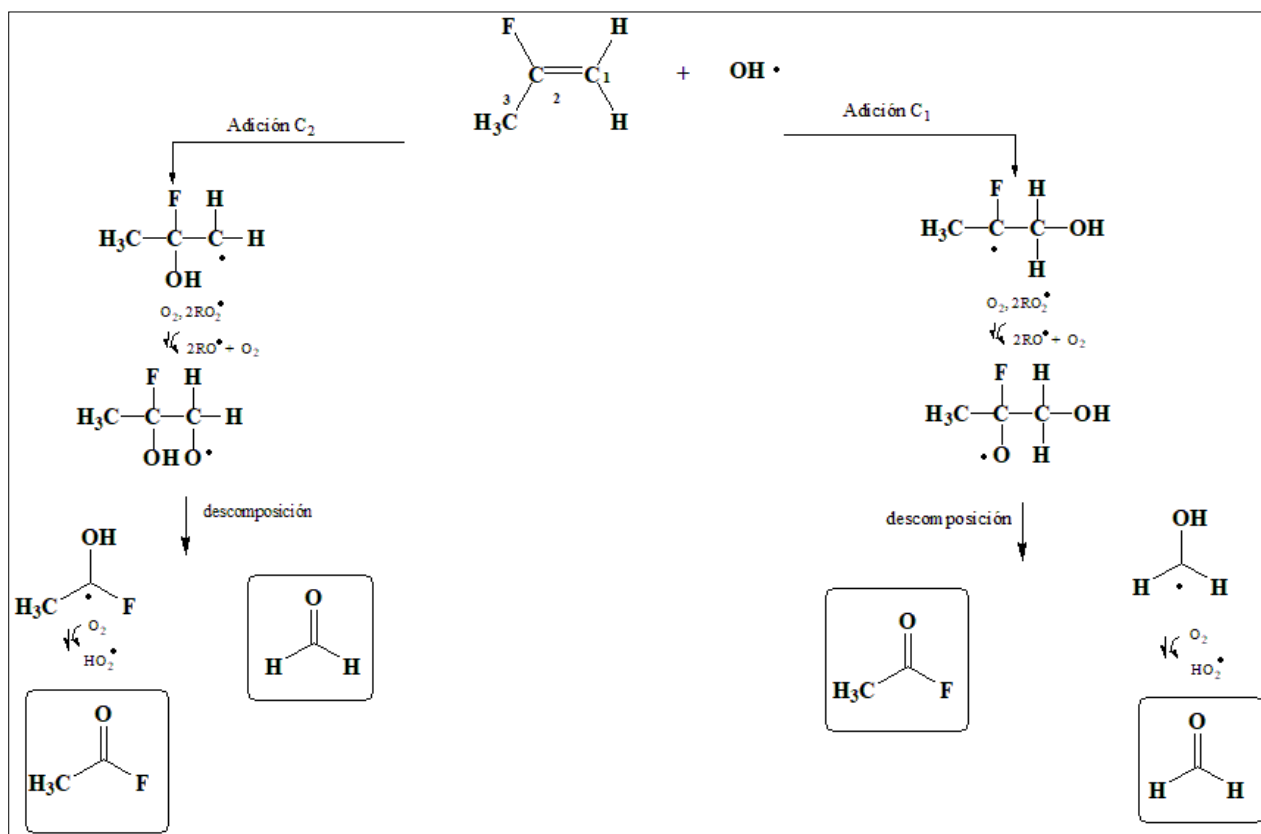
### **6.8 CONDICIONES EXPERIMENTALES UTILIZADAS**

Para investigar los mecanismos de la oxidación iniciada por radicales  $\bullet\text{OH}$  y átomos de  $\text{Cl}\bullet$  de los compuestos en estudio, se irradiaron mezclas de HFO/ $\text{H}_2\text{O}_2$ /aire o HFO/ $\text{Cl}_2$ /aire durante periodos de alrededor de 20 minutos durante los cuales los espectros infrarrojos se registraron con el espectrómetro FTIR. Típicamente, se produjeron 64 interferogramas por

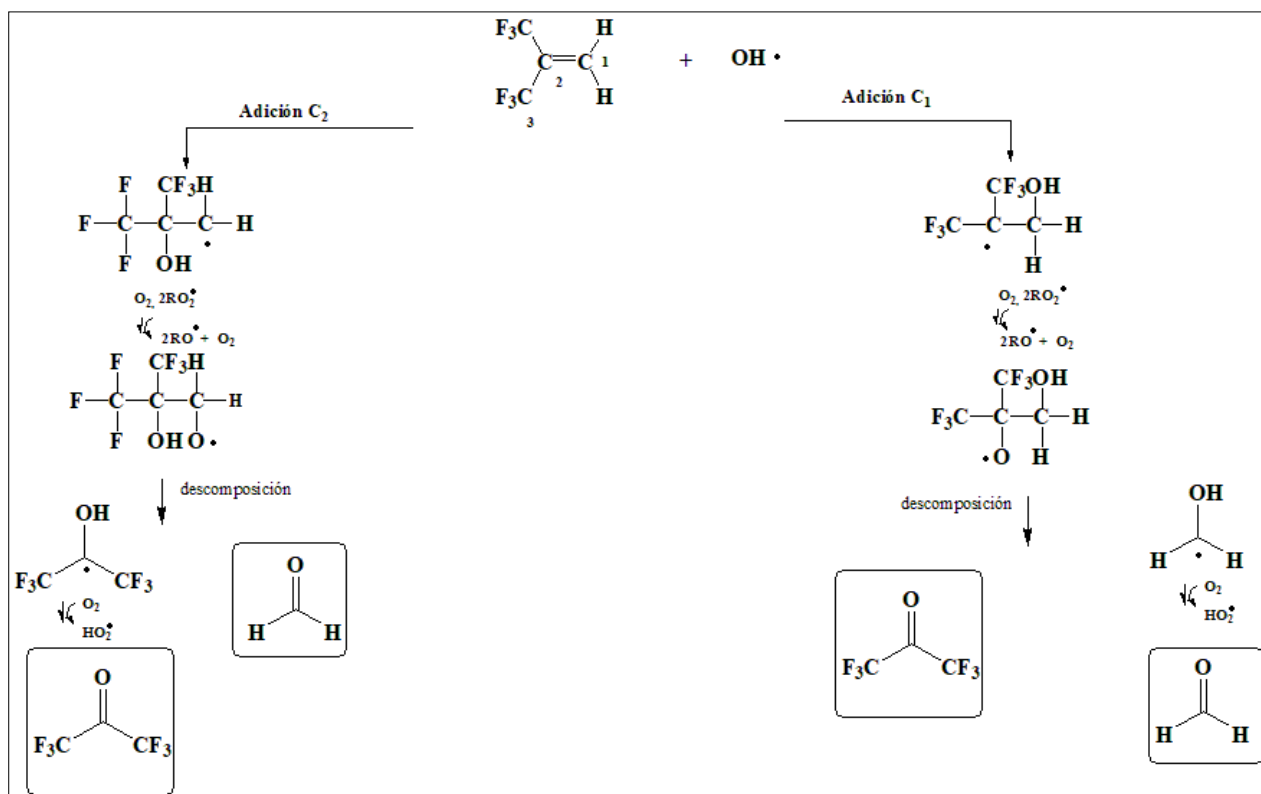
espectro durante un período de aproximadamente 1 minuto y se recogieron 15-20 de tales espectros durante el transcurso del experimento.

Las reacciones oscuras, la fotólisis de las HFOs estudiadas en ausencia de reacciones de precursores de  $\bullet\text{OH}/\text{Cl}\bullet$  y las pérdidas por la pared fueron insignificantes en comparación con la pérdida que se produjo en la degradación iniciada por  $\bullet\text{OH}/\text{Cl}\bullet$  (Blanco y colab., 2009a; Blanco y colab., 2009b).

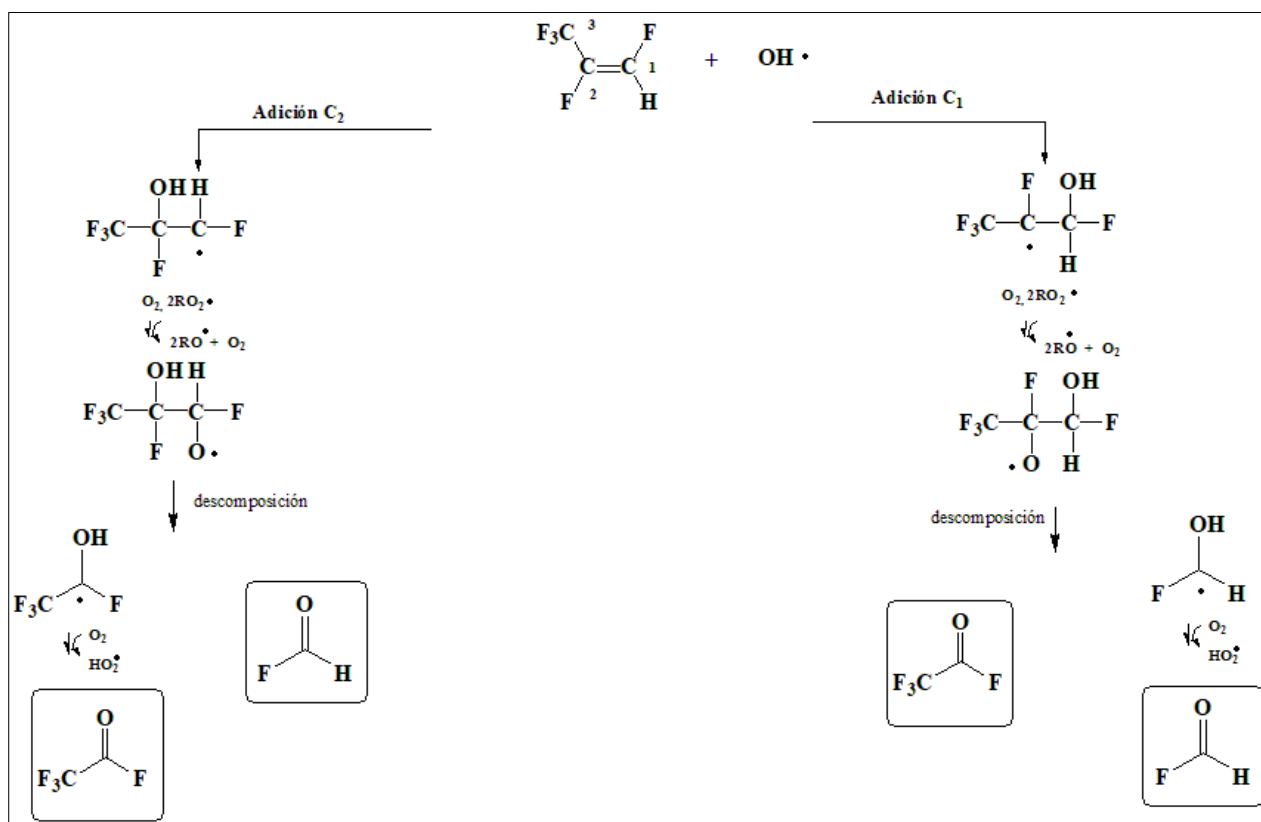
Para facilitar la discusión de los resultados, se muestran esquemas de reacción para las reacciones de  $\bullet\text{OH}$  con 2-fluoropropeno, hexafluoroisobutileno y (*E/Z*)-mezcla isómera de 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno y para las reacciones de  $\text{Cl}\bullet$  con estos tres compuestos en las Figuras 6.5, 6.6, 6.7, 6.8, 6.9 y 6.10 respectivamente.



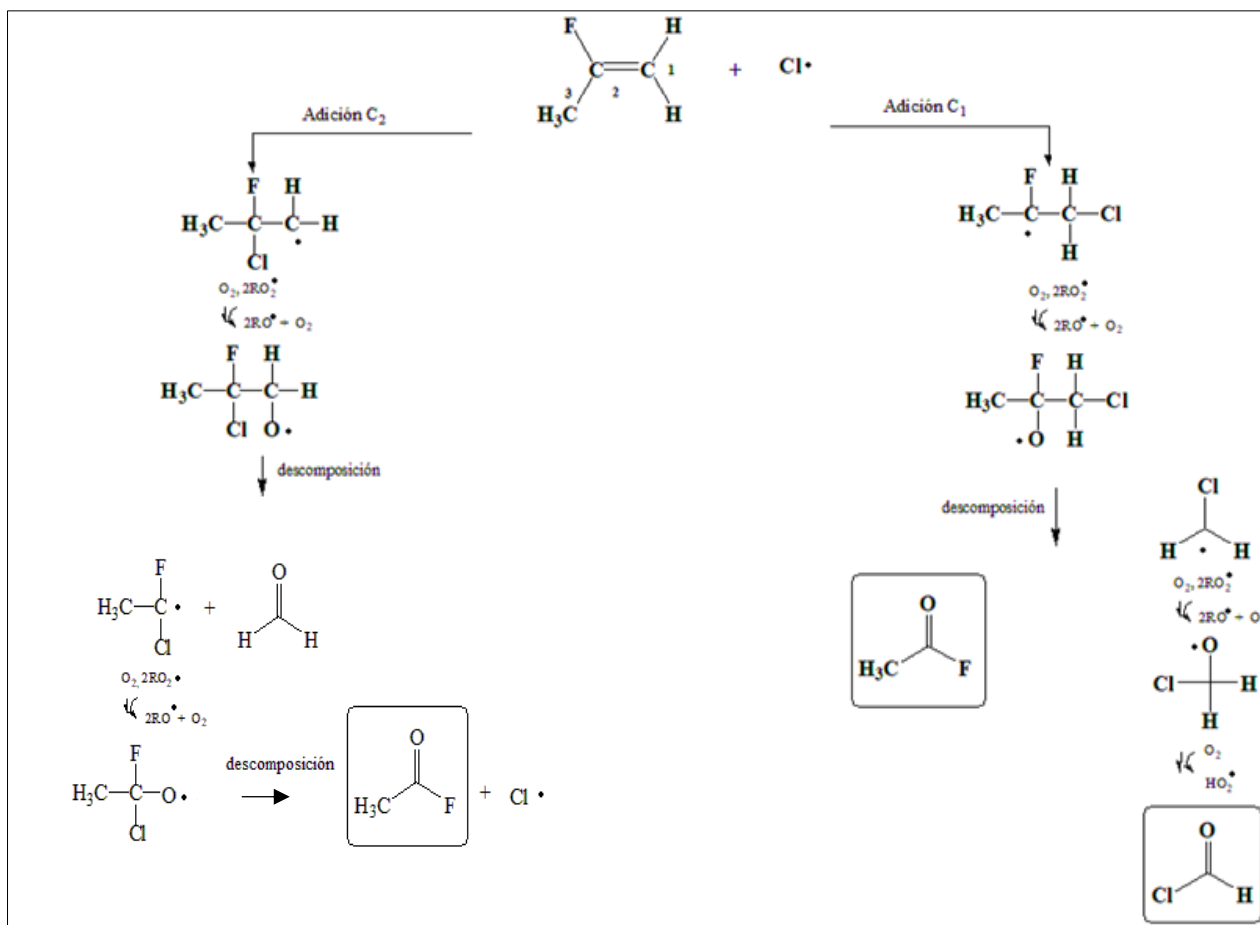
**Figura 6.5:** Mecanismo para la reacción del 2FP con radicales  $\bullet\text{OH}$  mediante la adición al doble enlace.



**Figura 6.6:** Mecanismo para la reacción de HFIB con radicales  $\cdot\text{OH}$  mediante la adición al doble enlace.

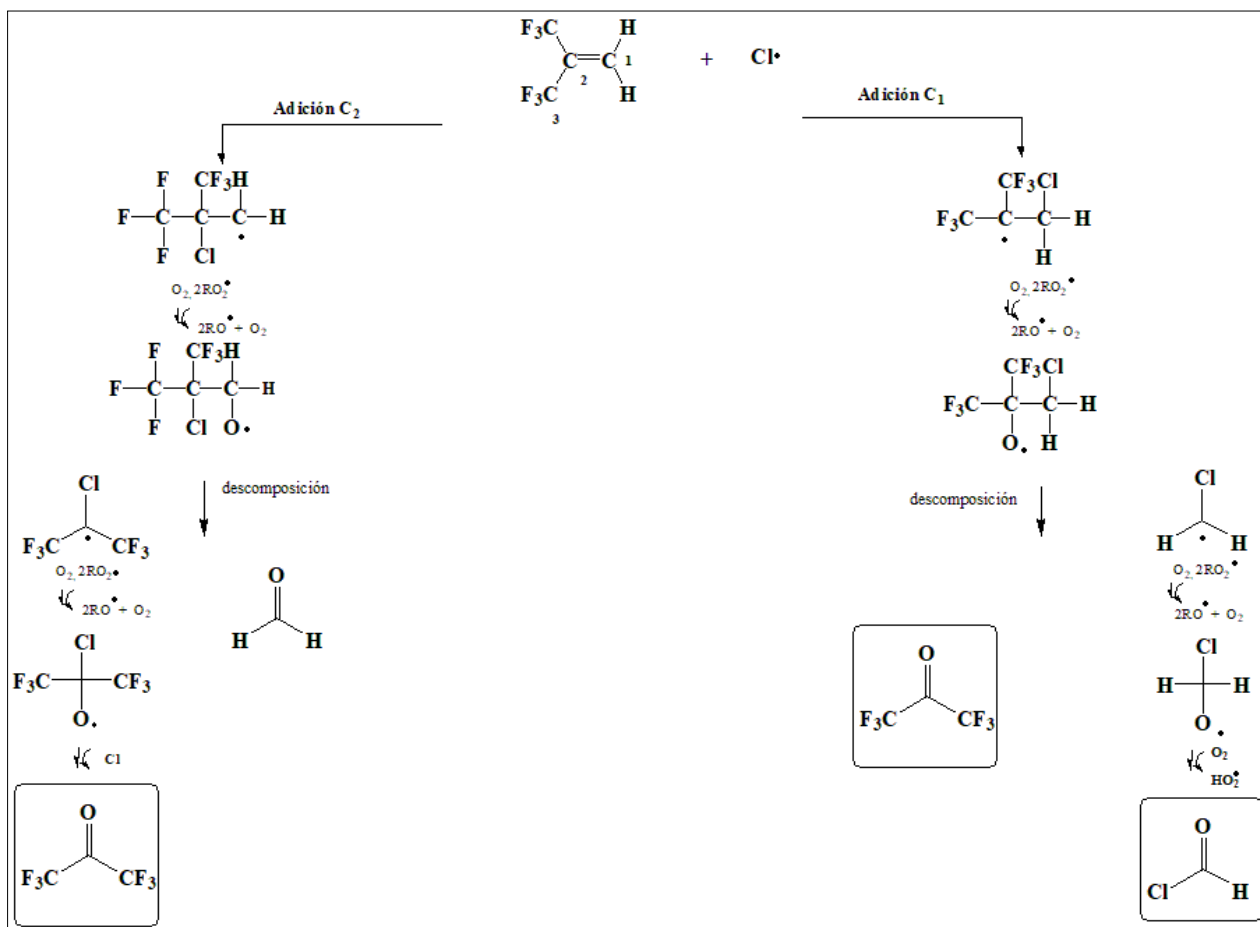


**Figura 6.7:** Mecanismo para la reacción de PFP con radicales  $\bullet\text{OH}$  a través de la adición al doble enlace.

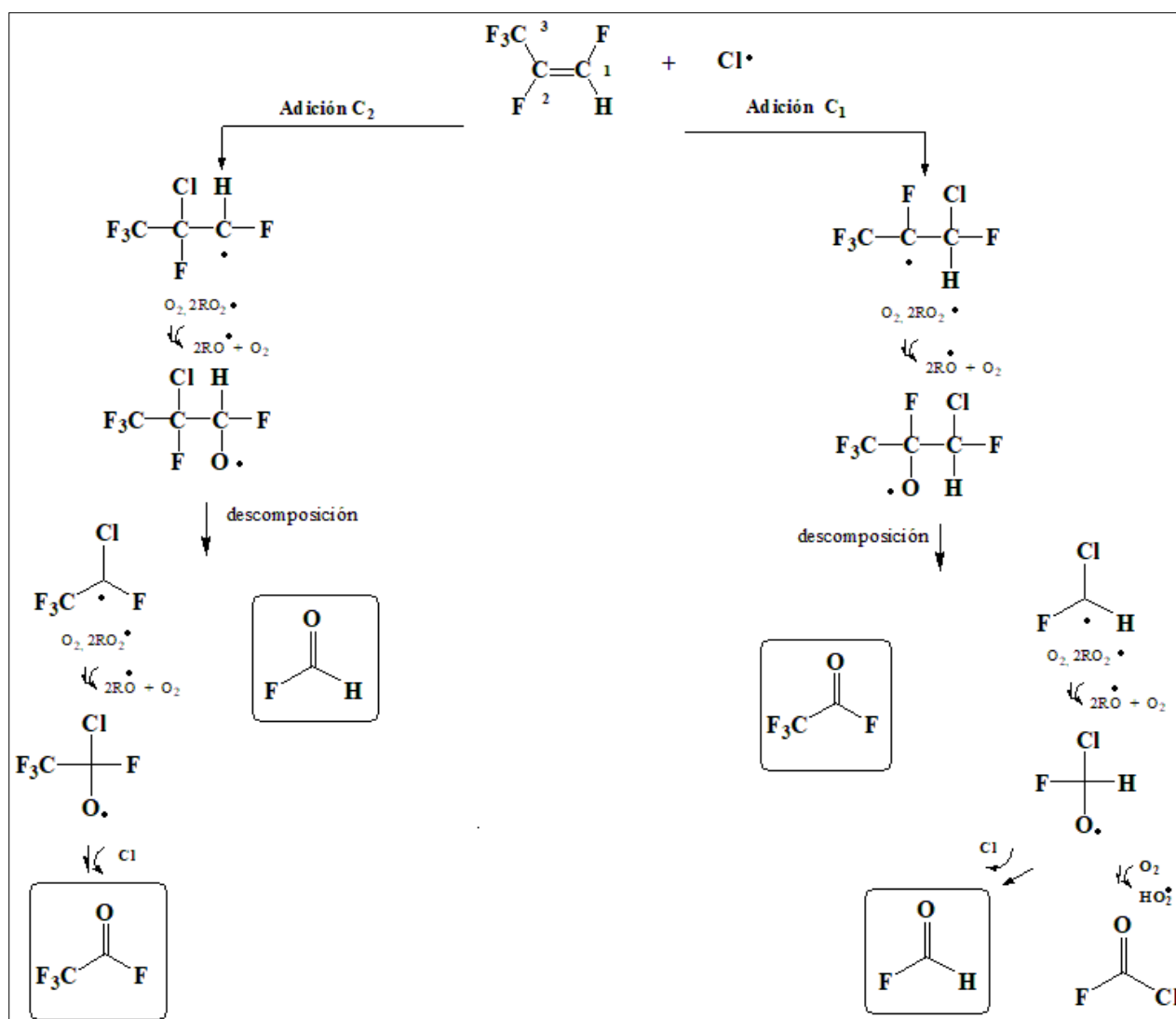


**Figura 6.8:** Mecanismo para la reacción del 2FP con radicales  $\text{Cl}\cdot$  mediante la adición al doble enlace.





**Figura 6.9:** Mecanismo para la reacción de HFIB con radicales  $\text{Cl}\cdot$  mediante la adición al doble enlace.



**Figura 6.10:** Mecanismo para la reacción de PFP con radicales  $\text{Cl}\cdot$  a través de la adición al doble enlace.

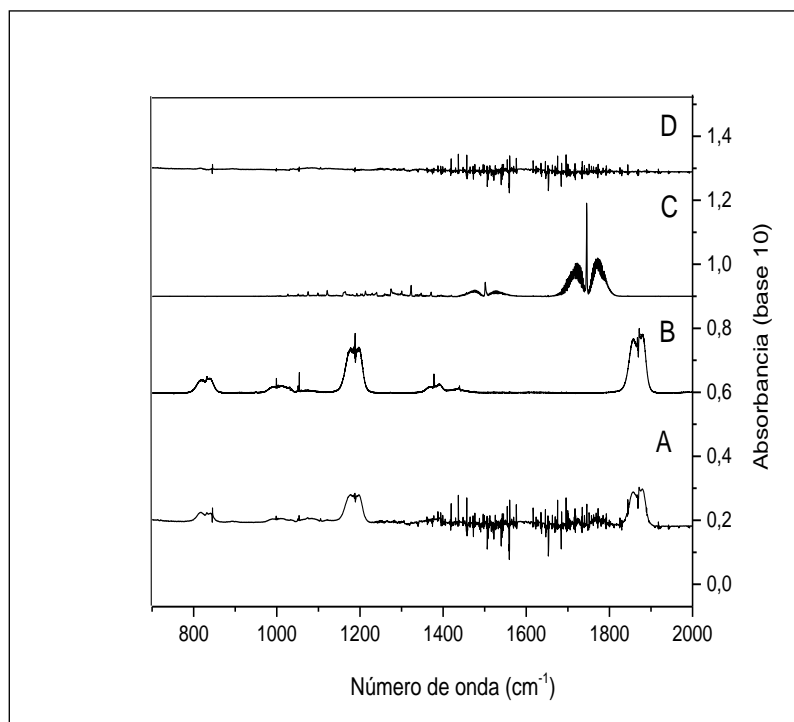
Para las reacciones tanto con radicales  $\cdot\text{OH}$  como con átomos de  $\text{Cl}\cdot$ , la vía principal de reacción implica la adición inicial de  $\cdot\text{OH}/\text{Cl}\cdot$  al átomo de carbono del enlace  $\text{C}=\text{C}$ , formando los radicales hidroxialquilo o cloroalquilo, respectivamente (Atkinson, 2009; Calvert y colab., 2000). Bajo las condiciones del presente estudio, los radicales

hidroxialquilo/cloroalquilo reaccionarán con  $O_2$  para formar los radicales alquil-peroxi correspondientes. Se trabajó en condiciones experimentales libres de  $NO_x$  por lo tanto, los radicales alquil-peroxi reaccionarán entre ellos. Esto dará como resultado la formación de los radicales alcoxilos correspondientes. Aunque los productos observados no indican cuál es la vía de reacción principal, esperamos que la adición de  $\bullet OH/Cl\bullet$  al carbono menos sustituido del doble enlace ( $C_1$ ) sea la más probable, en donde, el protón electrofílico ataca al carbono menos sustituido del alqueno, para generar el radical más estable. Este enunciado se conoce como regla de Markovnikov y es aplicable a todas las adiciones electrófilas a alquenos (Wade y colab., 2004).

## **6.9 REACCIÓN CON RADICALES $\bullet OH$**

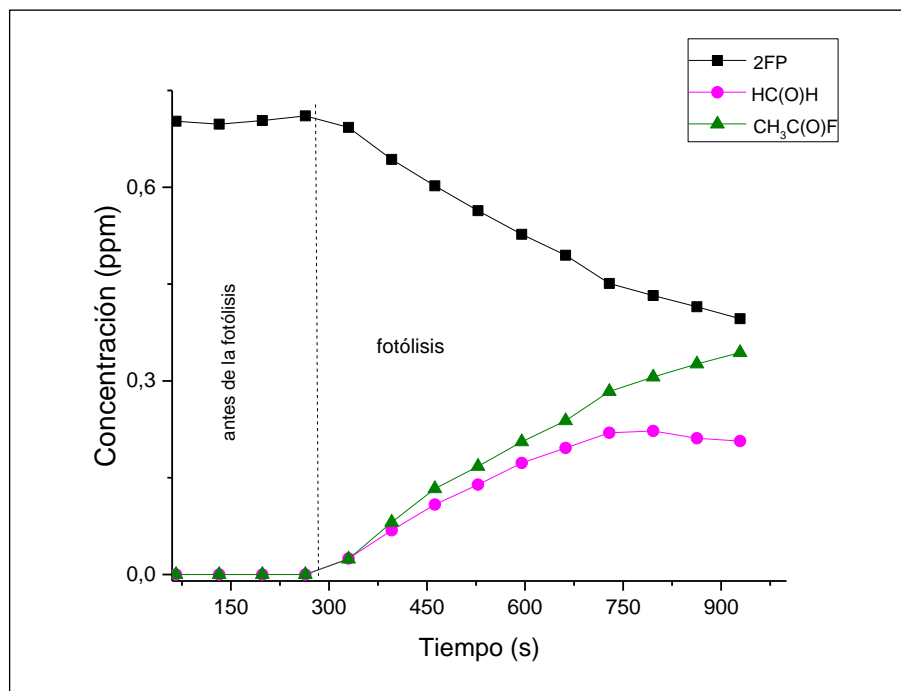
### **REACCIÓN DEL 2-FLUOROPROPENO + $\bullet OH$**

La Figura 6.11, panel A muestra un espectro de una mezcla de reacción de 2FP/ $H_2O_2$ /aire después de la irradiación y la sustracción del espectro de referencia del 2FP, mientras que los paneles B y C muestran los espectros de referencia de fluoruro de acetilo ( $CH_3C(O)F$ ) y formaldehído ( $HC(O)H$ ), respectivamente. El espectro del producto residual se observa en el panel D.



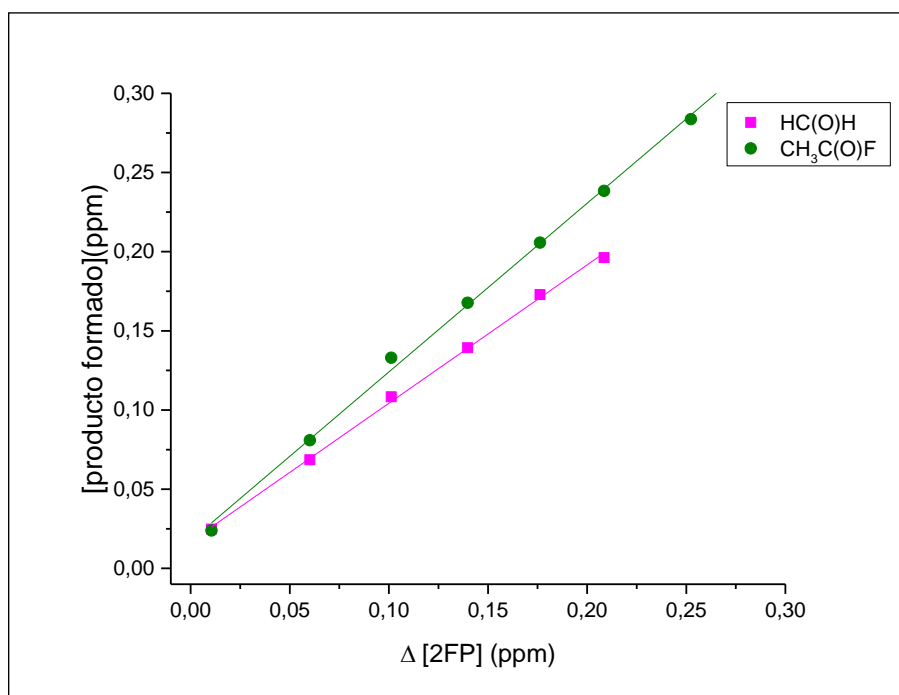
**Figura 6.11:** Panel A: espectro infrarrojo de la mezcla de reacción de 2FP/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/aire. Paneles B y C: espectros de referencia de fluoruro de acetilo y formaldehído, respectivamente. Panel D: espectro de producto residual obtenido después de la sustracción de los productos identificados del panel A.

Los perfiles de concentración vs. tiempo del 2-fluoropropeno, fluoruro de acetilo y formaldehído se muestran en la Figura 6.12.



**Figura 6.12:** Perfiles de concentración con respecto al tiempo del 2FP y los productos de reacción formaldehído y fluoruro de acetilo obtenidos de la fotólisis de la mezcla 2FP/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/aire.

Los perfiles de concentración vs. tiempo del CH<sub>3</sub>CF=CH<sub>2</sub> (2FP), HC(O)H y CH<sub>3</sub>C(O)F muestran que todos son de origen primario, ya que se observa que la concentración de los productos comienza a aumentar ni bien disminuye la concentración de los reactantes. Las cantidades de formaldehído y fluoruro de acetilo formados, se representan gráficamente como una función de la cantidad del 2FP reaccionado, y se muestran en la Figura 6.13.



**Figura 6.13:** Gráfico de rendimiento de la concentración de los productos de reacción en función del 2FP consumido obtenido de la mezcla reacción de 2FP/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/aire.

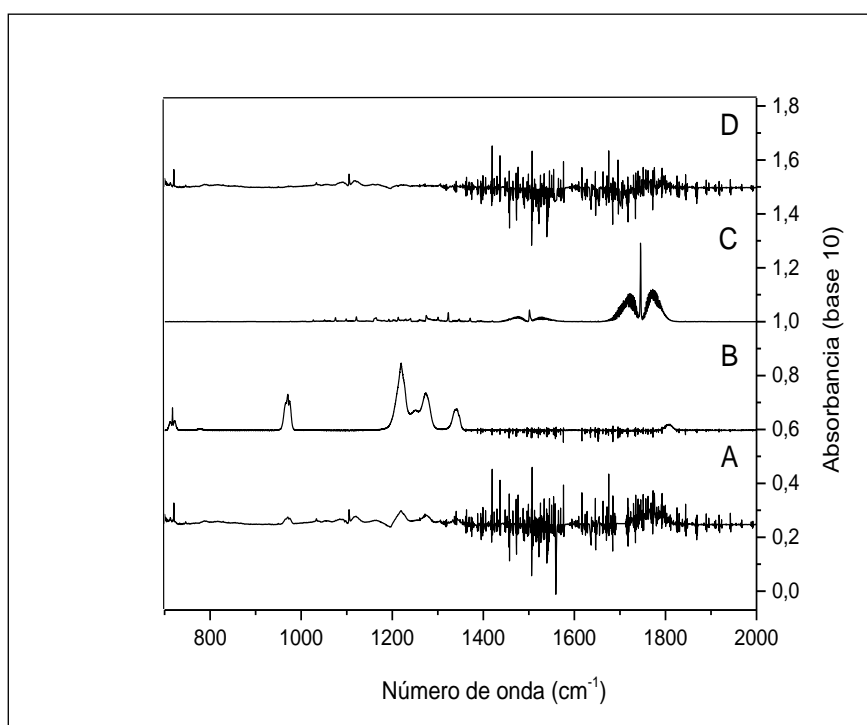
Las gráficas obtenidas son lineales y del ajuste de la recta dan rendimientos molares para HC(O)H y CH<sub>3</sub>C(O)F de  $(83 \pm 6)\%$  y  $(98 \pm 5)\%$ , respectivamente. El rendimiento del formaldehído se ha corregido usando el método de Tuazon descrito en la sección 4.9 (Tuazon y colab., 1986) fue  $(89 \pm 7)\%$ .

Se espera que la principal vía de reacción de adición de los radicales  $\bullet\text{OH}$  que ocurra en el carbono del doble enlace que genere el radical más estable, en consecuencia, la adición ocurrirá preferentemente en el C<sub>1</sub> del doble enlace.

Luego de las reacciones subsiguientes con O<sub>2</sub> y los radicales (RO<sub>2</sub>•), los radicales hidroxialcoxilo (RO•) formados podrían descomponerse para dar fluoruro de acetilo (CH<sub>3</sub>C(O)F) y formaldehído (HC(O)H).

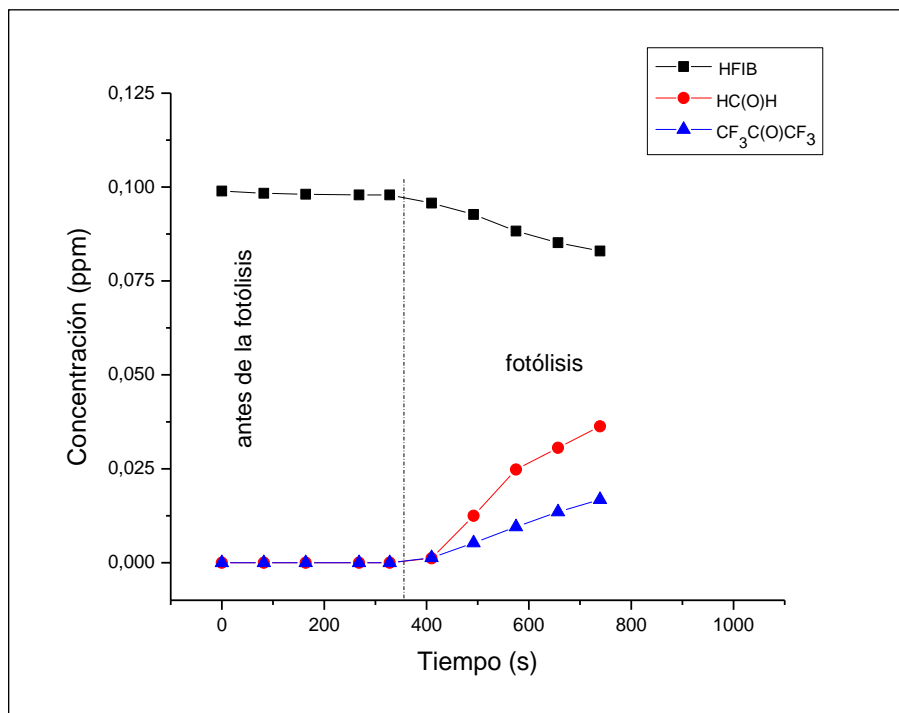
## REACCIÓN DEL HEXAFLUROISOBUTILENO + $\bullet\text{OH}$

La Figura 6.14, muestra en el panel A un espectro de una mezcla de reacción de HFIB/ $\text{H}_2\text{O}_2$ /aire después de la irradiación y la sustracción del espectro de referencia del HFIB, mientras que los paneles B y C muestran los espectros de referencia de hexafluoroacetona ( $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CF}_3$ ) y formaldehído ( $\text{HC}(\text{O})\text{H}$ ), respectivamente. En el espectro del panel D se observa el producto residual.



**Figura 6.14:** Panel A: Espectro infrarrojo de la mezcla de reacción de HFIB/ $\text{H}_2\text{O}_2$ /aire. Paneles B y C: espectros de referencia de Hexafluoroacetona y Formaldehído, respectivamente. Panel D: espectro de producto residual obtenido después de la sustracción de los productos identificados del Panel A.

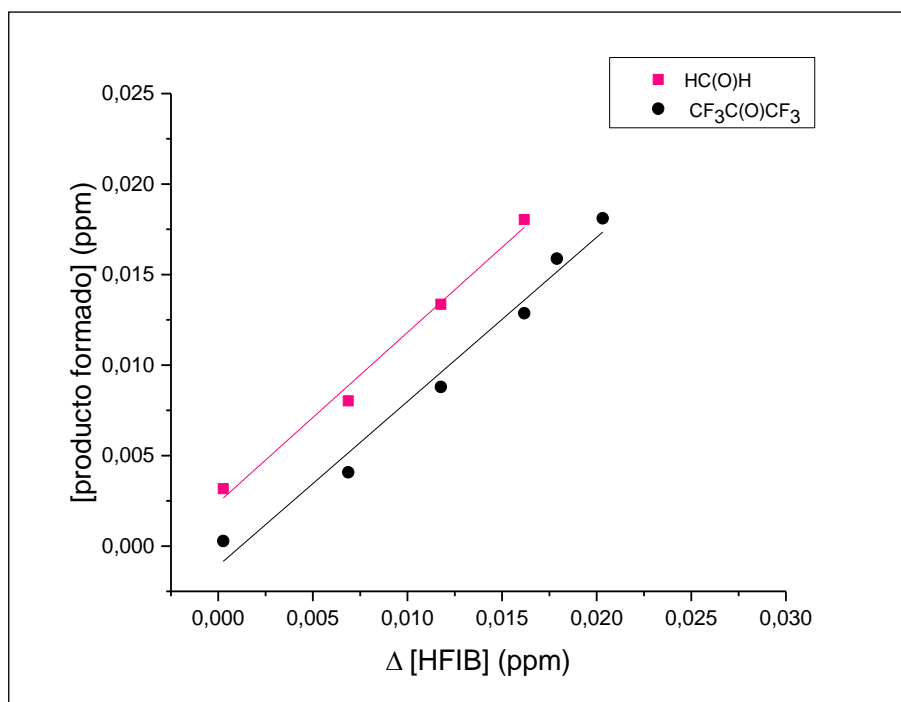
Los perfiles de concentración vs. tiempo del hexafluoroisobutileno, hexafluoroacetona y formaldehído se muestran en la Figura 6.15.



**Figura 6.15:** Perfiles de concentración con respecto al tiempo del HFIB y los productos de reacción formaldehído y hexafluoroacetona obtenidos de la fotólisis de la mezcla HFIB/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/aire.

Los perfiles de concentración vs. tiempo de HFIB, CF<sub>3</sub>C(O)CF<sub>3</sub> y HC(O)H muestran que todos son de origen primario. Las cantidades de hexafluoroacetona y formaldehído formados en función de la cantidad de HFIB reaccionado se muestran en la Figura 6.16.





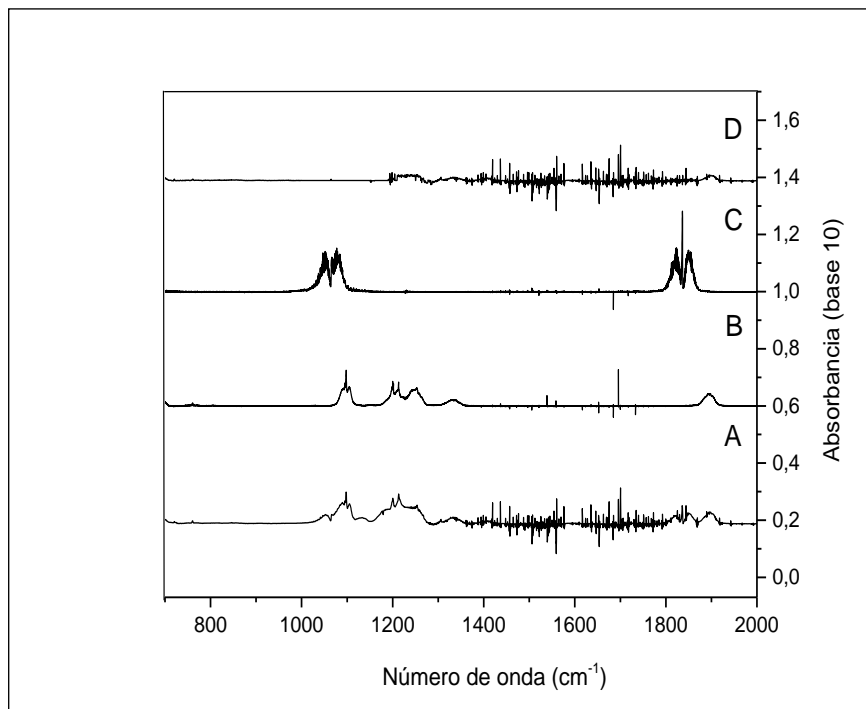
**Figura 6.16:** Gráfico de rendimiento de la concentración de los productos de reacción en función del HFIB consumido obtenido de la mezcla reacción de HFIB/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/aire.

Las gráficas obtenidas son lineales y del ajuste de la recta dan rendimientos molares para CF<sub>3</sub>C(O)CF<sub>3</sub> y HC(O)H de  $(91 \pm 8)\%$  y  $(94 \pm 7)\%$ , respectivamente. El rendimiento del formaldehído se ha corregido usando el método de Tuazon descrito en la sección 4.9 (Tuazon y colab., 1986) fue  $(98 \pm 7)\%$ .

La formación de hexafluoroacetona y formaldehído con rendimientos cercanos al 100% indica que se podría adicionar •OH indistintamente a C<sub>1</sub> y/o C<sub>2</sub> (Figura 6.6). Sin embargo, de acuerdo con la estructura química del HFIB, la adición de •OH es termodinámicamente más favorable sobre el C<sub>1</sub> para dar un radical terciario, en la posición más sustituida y por lo tanto más estable de acuerdo al enunciado de la regla de Markovnikov (Wade y colab., 2004).

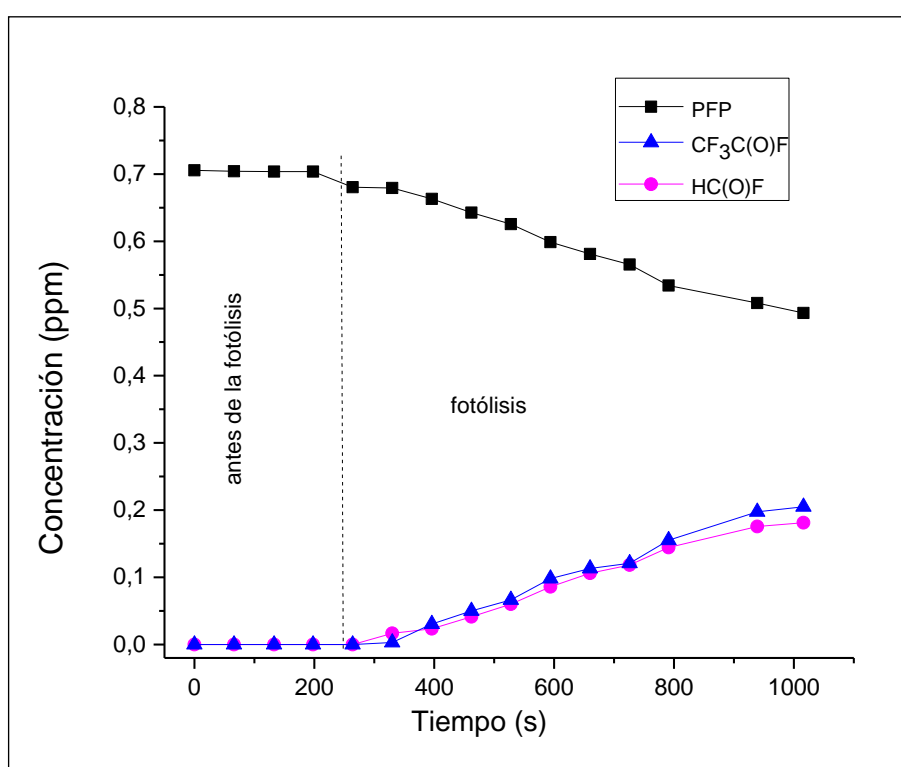
## REACCIÓN DEL (E/Z)-1,2,3,3,3-PENTAFLUOROPROPENO + •OH

El radical •OH podría adicionarse al C<sub>1</sub> o C<sub>2</sub> del doble enlace (Figura 6.7) seguido de las reacciones posteriores con O<sub>2</sub> y formación de radicales (RO<sub>2</sub>•). Los radicales hidroxialcoxilo formados podrían descomponerse para dar fluoruro de acetilo (CF<sub>3</sub>C(O)F) y fluoruro de formilo (HC(O)F) si la adición de •OH ocurre a C<sub>1</sub> y/o C<sub>2</sub>. La Figura 6.17 muestra un espectro IR obtenido después de la irradiación UV de una mezcla del (E/Z)-1,2,3,3,3-pentafluoropropeno y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en aire en ausencia de NO<sub>x</sub> (panel A). Los paneles B y C en la Figura 6.17 muestran los espectros de referencia de CF<sub>3</sub>C(O)F y HC(O)F, respectivamente. El panel D representa el espectro de producto residual obtenido después de la sustracción de los reactantes y los productos identificados del espectro en el panel A. Los compuestos carbonílicos CF<sub>3</sub>C(O)F y HC(O)F fueron fehacientemente identificados como productos de reacción. La presencia de bandas de absorción no identificadas fue insignificante en el espectro del producto residual.



**Figura 6.17:** Panel A: espectro infrarrojo de la mezcla de PFP/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/aire. Paneles B y C: espectros de referencia de fluoruro de trifluoroacetilo y fluoruro de formilo, respectivamente. Panel D: espectro del producto residual obtenido después de la sustracción de los productos identificados al espectro del Panel A.

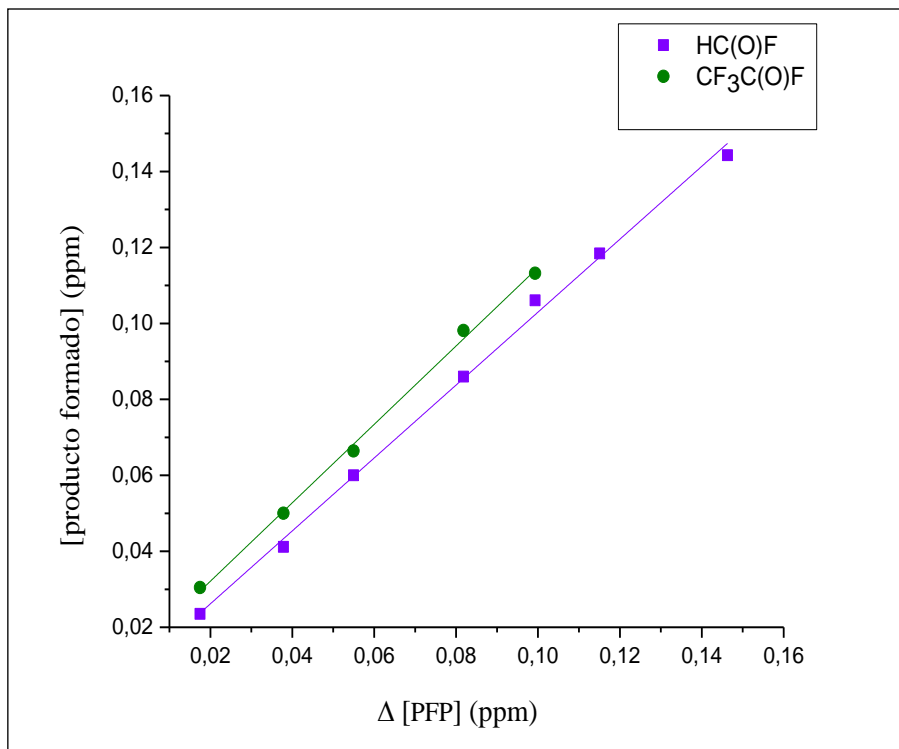
Los perfiles de concentración vs. tiempo de CF<sub>3</sub>C(O)F y HC(O)F muestran que ambos son productos primarios (Figura 6.18).



**Figura 6.18:** Perfil de concentración del PFP y los productos de reacción fluoruro de formilo y trifluoroacetilfluoruro respecto al tiempo obtenidos de la mezcla PFP/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/aire.

De los análisis de cuadrados mínimos de las gráficas de las concentraciones de CF<sub>3</sub>C(O)F y HC(O)F en función de la cantidad de PFP consumido (Figura 6.18) se obtuvieron los siguientes rendimientos molares: (103 ± 8) % y (96 ± 7) %, respectivamente. El mecanismo

presentado en la Figura 6.7 (además de  $C_1$  y/o  $C_2$ ) predice rendimientos similares de  $HC(O)F$  y  $CF_3C(O)F$  dentro de los límites de error experimental.



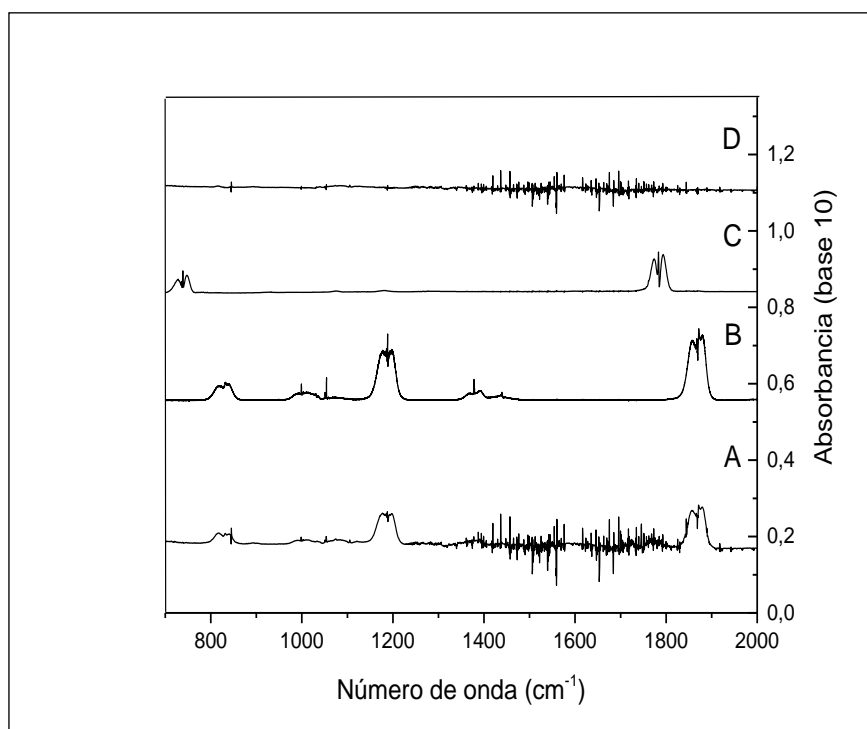
**Figura 6.19:** Gráfico de rendimiento de la concentración de los productos de reacción formil fluoruro y trifluoroacetilfluoruro en función de la concentración de PFP consumido obtenido de la mezcla de PFP/ $H_2O_2$ /aire.

## 6.10 REACCIÓN CON ÁTOMOS DE $Cl\cdot$

### REACCIÓN DEL 2-FLUOROPROPENO + $Cl\cdot$

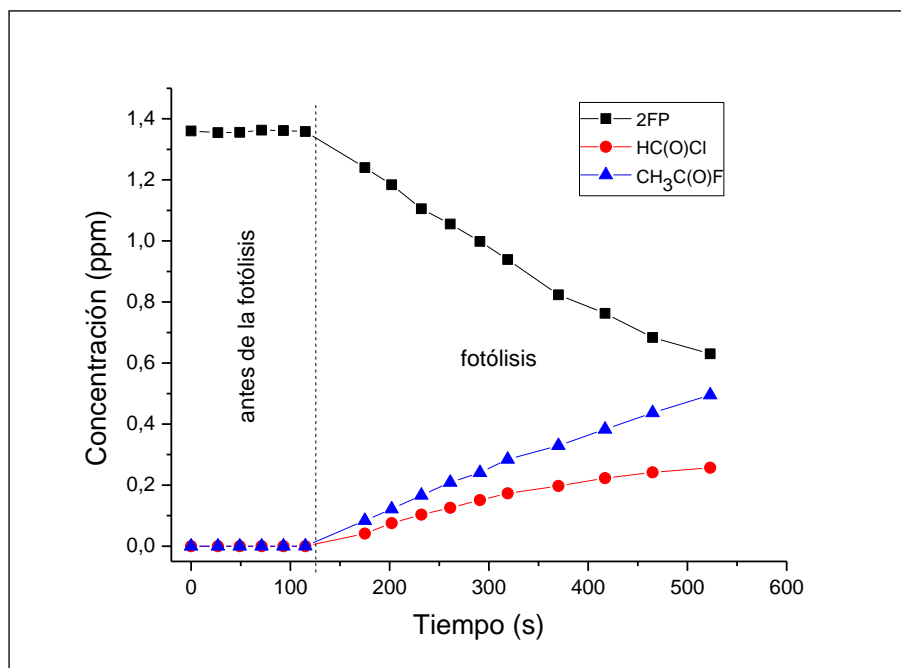
La Figura 6.20, panel A muestra un espectro de una mezcla de reacción de 2FP/ $Cl_2$ /aire después de la irradiación y la sustracción de espectro de referencia del 2FP, mientras que los paneles B y C muestran los espectros de referencia de fluoruro de acetilo ( $CH_3C(O)F$ ) y cloroformaldehído ( $HC(O)Cl$ ), respectivamente. El panel D representa el espectro de producto

residual obtenido después de la sustracción de los reactivos y los productos identificados del espectro en el panel A.



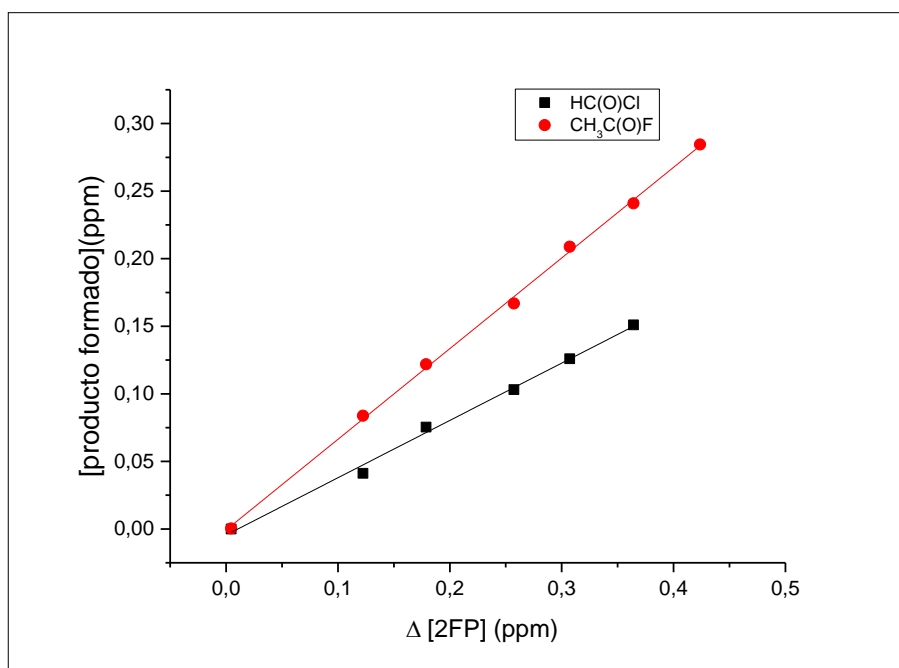
**Figura 6.20:** Panel A: espectro infrarrojo de la mezcla de reacción de 2FP/Cl<sub>2</sub>/aire. Paneles B y C: espectros de referencia de fluoruro de acetilo y cloroformaldehído), respectivamente. Panel D: espectro de producto residual obtenido después de la sustracción de los productos identificados al espectro del Panel A.

Los perfiles de concentración vs. tiempo del 2-fluoropropeno, fluoruro de acetilo y cloroformaldehído se muestran en la Figura 6.21.



**Figura 6.21:** Perfil de concentración del 2FP y los productos de reacción fluoruro de acetilo y cloroformaldehído respecto al tiempo obtenidos de la mezcla 2FP/Cl<sub>2</sub>/aire.

Los perfiles de concentración vs. tiempo de CH<sub>3</sub>CF=CH<sub>2</sub> (2FP), CH<sub>3</sub>C(O)F y HC(O)Cl muestran que todos son de origen primario. Las cantidades de fluoruro de acetilo y cloroformaldehído formados en función de la cantidad del 2FP que ha reaccionado se muestran en la Figura 6.22.



**Figura 6.22:** Gráfico de rendimiento de la concentración de los productos de reacción en función de la concentración de 2FP consumido obtenido de la mezcla reacción de 2FP/ $\text{Cl}_2$ /aire.

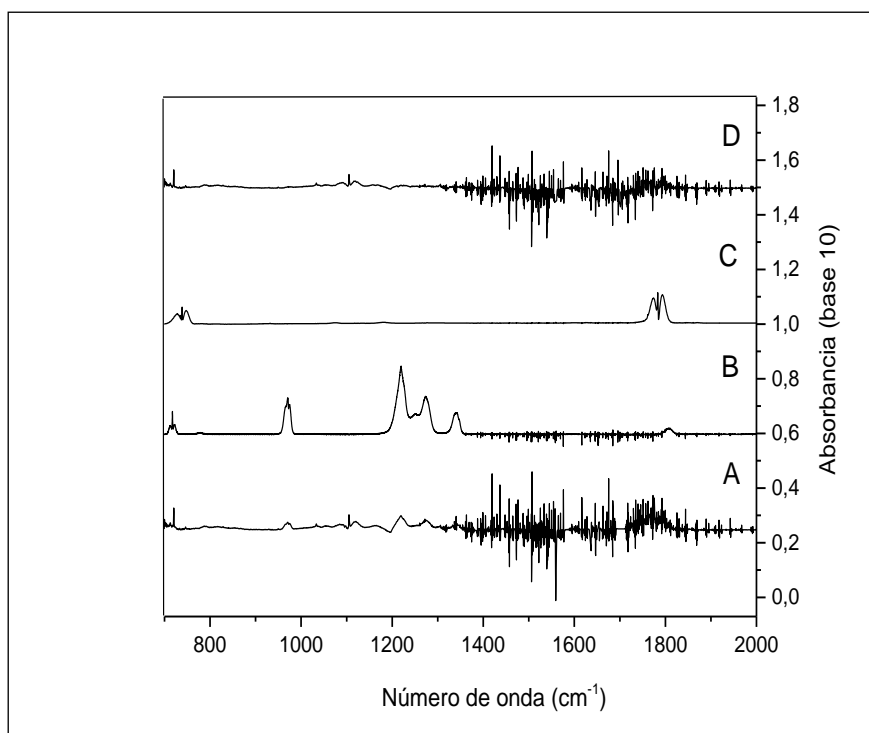
Las gráficas son lineales y dan rendimientos molares para  $\text{CH}_3\text{C(O)F}$  y  $\text{HC(O)Cl}$  de  $(67,1 \pm 6) \%$  y  $(42 \pm 5) \%$ , respectivamente. Para la reacción del 2FP con átomos de  $\text{Cl}\cdot$ , el átomo de  $\text{Cl}\cdot$  se podría adicionar al  $\text{C}_1$  o  $\text{C}_2$  del doble enlace (Figura 6.8). Con los productos observados experimentalmente se observó que la principal vía de reacción de adición de los átomos de  $\text{Cl}\cdot$  ocurre en el  $\text{C}_1$  del doble enlace.

Después de las reacciones subsiguientes con  $\text{O}_2$  y los radicales ( $\text{RO}_2\cdot$ ), los radicales cloroalcoxilo ( $\text{RO}\cdot$ ) formados podrían descomponerse para dar fluoruro de acetilo ( $\text{CH}_3\text{C(O)F}$ ) y cloroformaldehído ( $\text{HC(O)Cl}$ ).

### REACCIÓN DEL HEXAFLUOROISOBUTILENO + $\text{Cl}\cdot$

La Figura 6.23 en el panel A muestra un espectro de una mezcla de reacción de HFIB/ $\text{Cl}_2$ /aire después de la irradiación y la sustracción del espectro de referencia del HFIB,

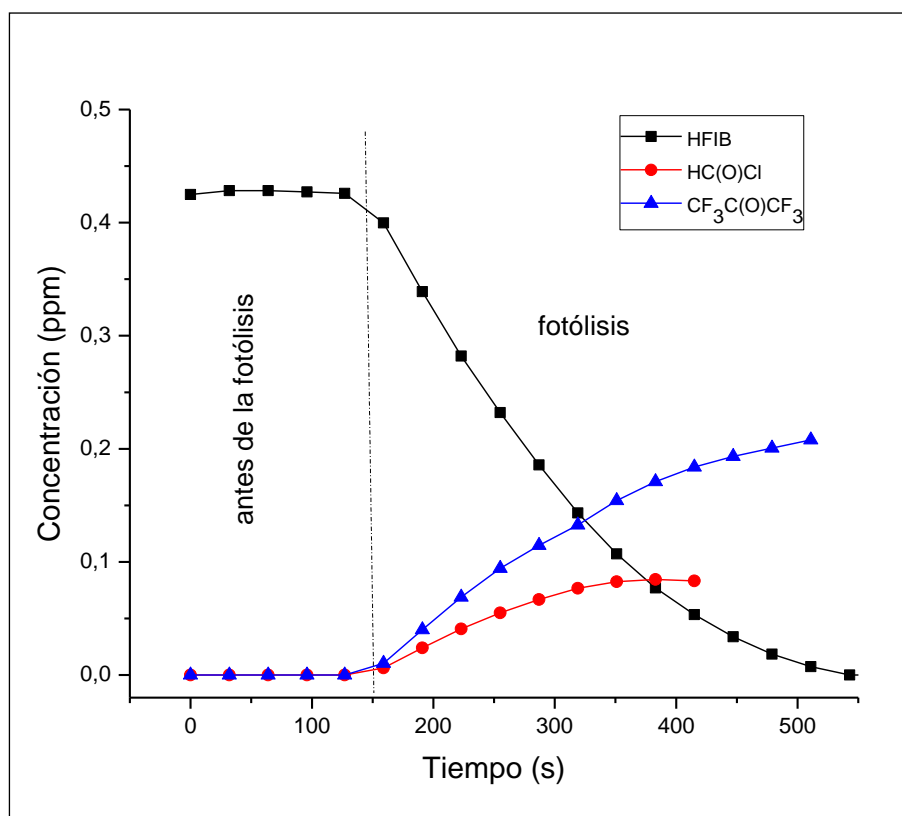
mientras que los paneles B y C muestran los espectros de referencia de hexafluoroacetona ( $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CF}_3$ ) y cloroformaldehído ( $\text{HC}(\text{O})\text{Cl}$ ), respectivamente. El panel D representa el espectro de producto residual obtenido después de la sustracción de los reactivos y los productos identificados del espectro en el panel A.



**Figura 6.23:** Panel A: espectro infrarrojo de la mezcla de reacción de HFIB/ $\text{Cl}_2$ /aire. Paneles B y C: espectros de referencia de hexafluoroacetona y cloroformaldehído, respectivamente. Panel D: espectro de producto residual obtenido después de la sustracción de los productos identificados al espectro del Panel A.

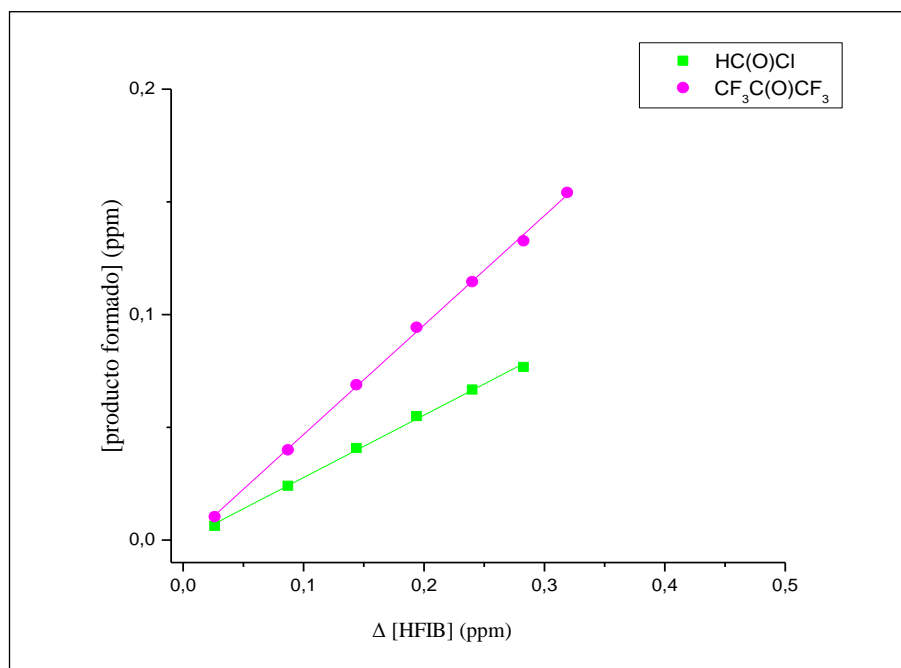
Los perfiles de concentración vs. tiempo del hexafluoroisobutileno, hexafluoroacetona y cloroformaldehído se muestran en la Figura 6.24.





**Figura 6.24:** Perfiles de concentración con respecto al tiempo del HFIB y los productos de reacción cloroformaldehído y hexafluoroacetona obtenidos de la fotólisis UV de la mezcla HFIB/Cl<sub>2</sub>/aire.

Los perfiles de concentración vs. tiempo de (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub> (HFIB), CF<sub>3</sub>C(O)CF<sub>3</sub> y HC(O)Cl muestran que todos son de origen primario. Las cantidades de hexafluoroacetona y cloroformaldehído formados en función de la cantidad de HFIB que ha reaccionado se muestran en la Figura 6.25.



**Figura 6.25:** Gráfico de rendimiento de la concentración de los productos de reacción en función de la concentración de HFIB consumido obtenido de la mezcla reacción de HFIB/Cl<sub>2</sub>/aire.

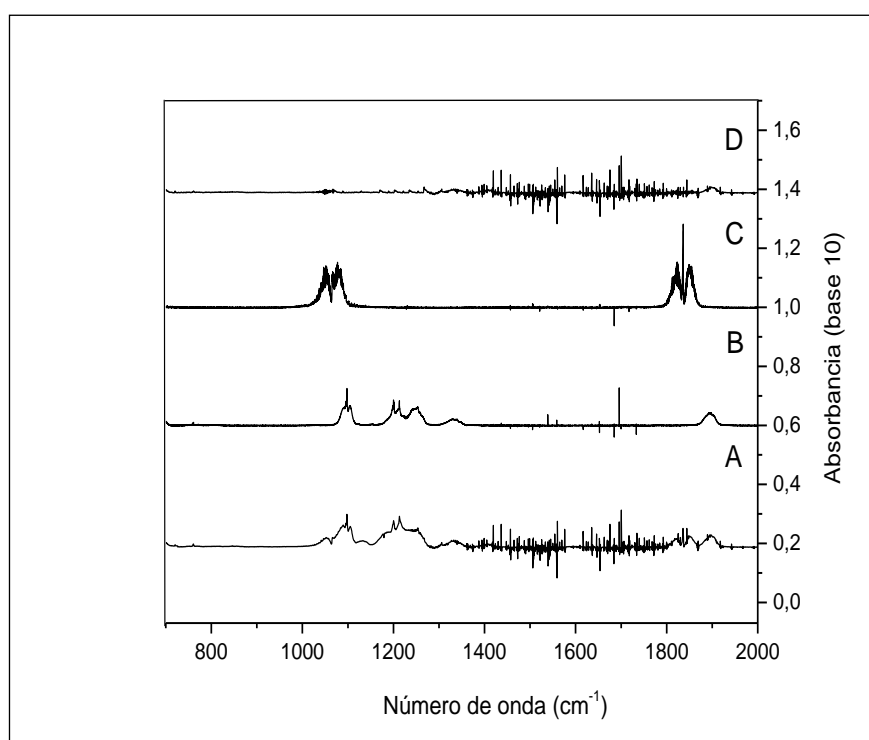
Las gráficas son lineales y dan rendimientos molares para CF<sub>3</sub>C(O)CF<sub>3</sub> y HC(O)Cl de (110 ± 6) % y (64 ± 7) %, respectivamente. La formación de CF<sub>3</sub>C(O)CF<sub>3</sub> y HC(O)Cl indica que la adición del Cl• al C<sub>1</sub> (Figura 6.9), lo cual está de acuerdo con el enunciado de la regla de Markovnikov, en el cual, la adición del Cl• ocurre en la posición más sustituida para dar el radical terciario más estable (Wade y colab., 2004).

### REACCIÓN DEL (*E/Z*)-1,2,3,3,3-PENTAFLUOROPROPENO + Cl•

Los átomos de Cl• podrían adicionarse al C<sub>1</sub> o C<sub>2</sub> del doble enlace (Figura 6.10) seguido de las reacciones posteriores con O<sub>2</sub> y la formación de radicales (RO<sub>2</sub>•). Los radicales

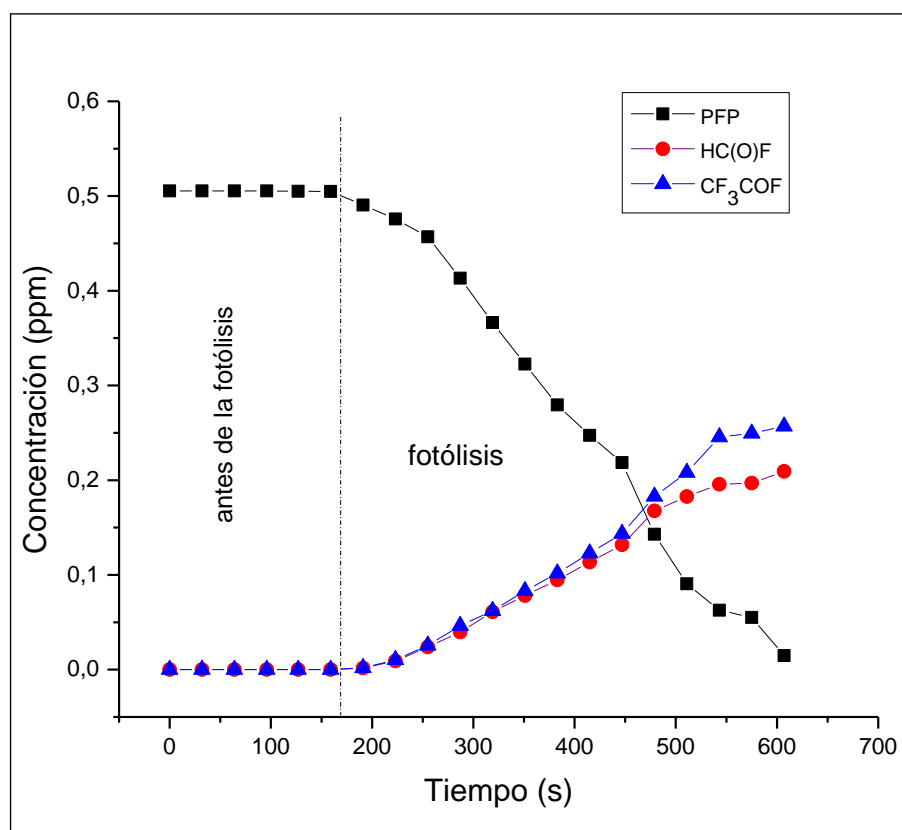
cloroalcoxilo formados podrían descomponerse para dar fluoruro de acetilo ( $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$ ) y fluoruro de formilo ( $\text{HC}(\text{O})\text{F}$ ) si la adición de  $\text{Cl}\cdot$  ocurre al  $\text{C}_1$  y/o  $\text{C}_2$ .

La Figura 6.26 muestra un espectro IR obtenido después de la irradiación UV del (*E/Z*)-1,2,3,3,3-pentafluoropropeno y  $\text{Cl}_2$  en aire en ausencia de  $\text{NO}_x$  (panel A). Los paneles B y C en la Figura 6.26 muestran los espectros de referencia de  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$  y  $\text{HC}(\text{O})\text{F}$ , respectivamente. El panel D representa el espectro de producto residual obtenido después de la sustracción de los reactantes y los productos identificados del espectro en el panel A.  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$  y  $\text{HC}(\text{O})\text{F}$  fueron fehacientemente identificados como productos de reacción. La presencia de bandas de absorción no identificadas fue insignificante en el espectro del producto residual.



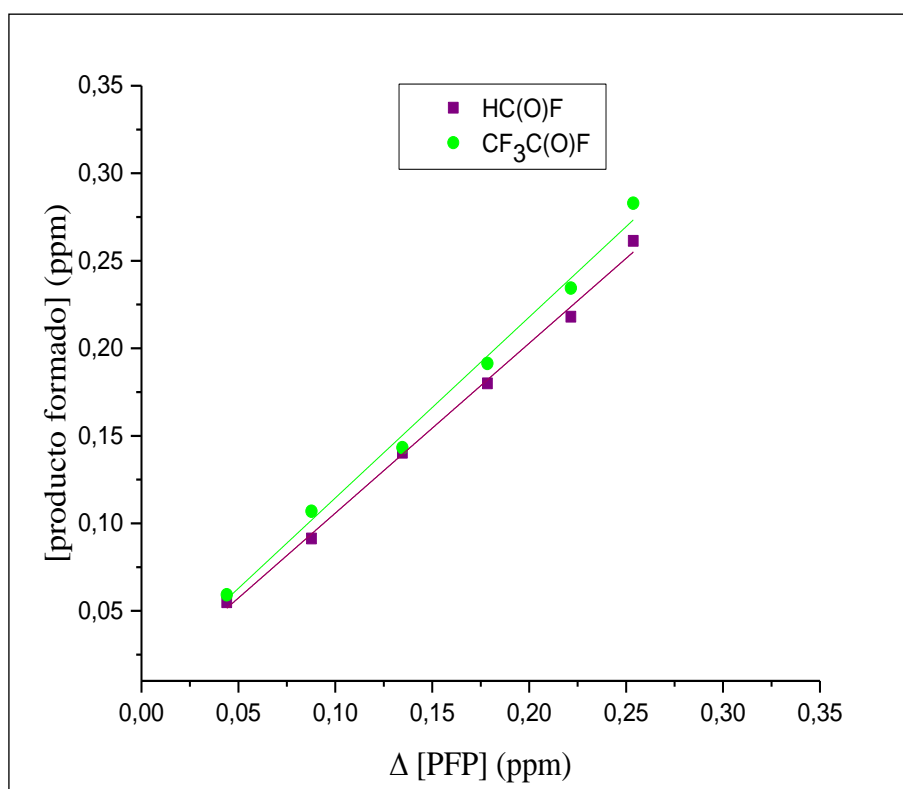
**Figura 6.26:** Panel A: espectro infrarrojo de la mezcla de PFP/ $\text{Cl}_2$ /aire. Paneles B y C: espectros de referencia de fluoruro de trifluoroacetilo y fluoruro de formilo, respectivamente. Panel D: espectro del producto residual obtenido después de la sustracción de los productos identificados al espectro del Panel A.

Los perfiles de concentración vs. tiempo de  $\text{CF}_3\text{C(O)F}$  y  $\text{HC(O)F}$  muestran que ambos son productos primarios (Figura 6.27).



**Figura 6.27:** Perfil de Concentración de PFP y los productos de reacción fluoruro de formilo y fluoruro de trifluoroacetilo respecto al tiempo obtenidos de la mezcla PFP/ $\text{Cl}_2$ /aire.

Los análisis de cuadrados mínimos de las gráficas de las concentraciones de  $\text{CF}_3\text{C(O)F}$  y  $\text{HC(O)F}$  en función de la cantidad de PFP consumido (Figura 6.28) se obtuvieron los siguientes rendimientos molares:  $(97 \pm 6) \%$  y  $(103 \pm 8) \%$ , respectivamente. El mecanismo presentado en la Figura 6.10 predice rendimientos similares de  $\text{HC(O)F}$  y  $\text{CF}_3\text{C(O)F}$  dentro de los límites de error experimental.



**Figura 6.28:** Concentración de los productos de reacción fluoruro de formilo y fluoruro de trifluoroacetilo en función de la concentración de PFP consumido obtenido de la mezcla de PFP/Cl<sub>2</sub>/aire.

El rendimiento molar de los productos de reacción obtenido del ajuste lineal de los gráficos presentados en las Figuras 6.13, 6.16, 6.19, 6.22, 6.25 y 6.28 se presentan en la Tabla 6.4.

**Tabla 6.4:** Rendimiento de los productos formados de la reacción de las HFOs con radicales  $\bullet\text{OH}$  y átomos de  $\text{Cl}\bullet$  en ausencia de  $\text{NO}_x$ .

Reacciones	Productos Identificados	Rendimiento (%) <sup>i</sup>
(2FP) $\text{CH}_3\text{CF}=\text{CH}_2 + \bullet\text{OH}$	$\text{HC(O)H}$	$(89 \pm 7)^{\text{ii}}$
	$\text{CF}_3\text{C(O)F}$	$(98 \pm 5)$
(HFIB) $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2 + \bullet\text{OH}$	$\text{HC(O)H}$	$(98 \pm 7)^{\text{ii}}$
	$\text{CF}_3\text{C(O)CF}_3$	$(91 \pm 8)$
(PFP) $(E/Z)\text{-CF}_3\text{CF}=\text{CHF} + \bullet\text{OH}$	$\text{CF}_3\text{COF}$	$(103 \pm 8)$
	$\text{HC(O)F}$	$(96 \pm 7)$
(2FP) $\text{CH}_3\text{CF}=\text{CH}_2 + \text{Cl}\bullet$	$\text{CH}_3\text{C(O)F}$	$(67 \pm 6)$
	$\text{HC(O)Cl}$	$(42 \pm 5)$
(HFIB) $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{Cl}\bullet$	$\text{CF}_3\text{C(O)CF}_3$	$(110 \pm 6)$
	$\text{HC(O)Cl}$	$(64 \pm 7)$
(PFP) $(E/Z)\text{-CF}_3\text{CF}=\text{CHF} + \text{Cl}\bullet$	$\text{CF}_3\text{C(O)F}$	$(103 \pm 8)$
	$\text{HC(O)F}$	$(97 \pm 6)$

<sup>i)</sup> Los errores citados son  $2\sigma$  errores estadísticos del análisis de regresión lineal y <sup>ii)</sup> rendimiento corregido para reacción secundaria con radicales  $\bullet\text{OH}$ .

## 6.11 DISCUSIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN DE PRODUCTOS DE REACCIÓN DE LAS HFOs

Con respecto a la reacción del 2-fluoropropeno +  $\bullet\text{OH}$ , el radical  $\bullet\text{OH}$  podría adicionarse al  $\text{C}_1$  o  $\text{C}_2$  del doble enlace como se muestra en la Figura 6.5., luego de las reacciones con las moléculas de  $\text{O}_2$  y los radicales ( $\text{RO}_2\bullet$ ), los radicales hidroxialcoxilo formados podrían descomponerse para dar fluoruro de acetilo ( $\text{CH}_3\text{C(O)F}$ ) y formaldehído ( $\text{HC(O)H}$ ) si la adición de  $\bullet\text{OH}$  ocurre en  $\text{C}_1$  y / o  $\text{C}_2$ . Se obtuvieron rendimientos molares de  $(98 \pm 5)\%$  y  $(83 \pm 6)\%$ , respectivamente, para estos compuestos. El formaldehído estará sujeto a oxidación secundaria con  $\bullet\text{OH}$ , mientras que  $\text{CH}_3\text{C(O)F}$  reaccionará muy lentamente con  $\bullet\text{OH}$  y la pérdida por reacción secundaria con  $\bullet\text{OH}$  debería ser insignificante. Se realizó la corrección del rendimiento de  $\text{HC(O)H}$  para la reacción secundaria con  $\bullet\text{OH}$  usando el método de Tuazón descrito en la sección 4.9 (Tuazon y colab., 1986) el rendimiento corregido fue de  $(89 \pm 7)\%$ .

El mecanismo presentado en la Figura 6.5 además predice rendimientos iguales de HC(O)H y CH<sub>3</sub>C(O)F dentro de los límites de error experimental.

Con respecto a la reacción del 2FP + Cl•, al igual que la reacción del 2FP + •OH, se esperan rendimientos similares de CH<sub>3</sub>C(O)F y HC(O)Cl según el mecanismo presentado en la Figura 6.8. Los resultados obtenidos en este trabajo dan rendimientos molares de (67 ± 6)% y (42 ± 5)%, respectivamente de acuerdo con los errores experimentales. En relación a los estudios previos de las HFOs estudiadas, no se ha encontrado estudios experimentales de las reacciones iniciadas por radicales •OH y átomos de Cl• con el 2-fluoropropeno.

Por otro lado, Hurley y colaboradores, 2007; estudiaron la química atmosférica de los isómeros (*E*) y (*Z*) del CF<sub>3</sub>CF=CHF iniciada por radicales •OH, átomos de Cl• y moléculas de O<sub>3</sub> usando un reactor *Pyrex* 140-L acoplado a un espectrómetro Mattson Sirius 100 FTIR. Se han informado rendimientos de (94 ± 8) % para CF<sub>3</sub>C(O)F y (104 ± 9) % para HC(O)F en la degradación iniciada por radicales •OH de ambos isómeros. Además, estos autores determinaron rendimientos molares de (98 ± 4) % para CF<sub>3</sub>C(O)F y (100 ± 5) % para HC(O)F para las reacciones de Cl• con ambos isómeros del CF<sub>3</sub>CF=CHF. Nuestros resultados están en excelente acuerdo con los valores informados por Hurley y colaboradores, 2007; que indican que el destino de los radicales CF<sub>3</sub>CF(OH)CO•HF y CF<sub>3</sub>CO•FCHF(OH) formados es la descomposición a través de la escisión del enlace C-C para ambos isómeros y para la mezcla de isómeros (*E/Z*)-1,2,3,3,3-pentafluoropropeno.

Respecto a las reacciones de HFIB con •OH/Cl•, el único estudio previo de identificación de productos de degradación disponible en la literatura es el de Papadimitriou y colaboradores, (Papadimitriou y colab., 2015) en donde se utilizó un Reactor Fotoquímico Termostático acoplado con espectroscopia FTIR en dos cámaras de simulación atmosférica, en el cual, se identificaron los espectros de absorción infrarroja de los productos de reacción de HFIB con radicales •OH y átomos de Cl• a 296 ± 1 K en el rango de 500 a 4000 cm<sup>-1</sup>

utilizando un espectrómetro FTIR (JASCO FT/IR-6300). Los espectros fueron medidos a una resolución de  $1,0\text{ cm}^{-1}$ , realizando 20 scans en una celda óptica de 16,3 cm de largo, con ventanas KBr en ambos extremos del reactor.

El análisis reveló que los productos finales predominantes son la hexafluoroacetona ( $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CF}_3$ ) y el formaldehído ( $\text{HC}(\text{O})\text{H}$ ) para la oxidación atmosférica iniciada tanto por  $\bullet\text{OH}$  como por  $\text{Cl}\bullet$ . Además, el cloruro de formilo ( $\text{HC}(\text{O})\text{Cl}$ ) también se identificó como un co-producto en la oxidación troposférica iniciada por  $\text{Cl}\bullet$ . Estos resultados están en buen acuerdo con los resultados presentados en este trabajo de tesis.

Hasta donde tenemos conocimiento, este trabajo de tesis representa el primer estudio de cuantificación de productos de las reacciones de radicales  $\bullet\text{OH}$  y átomos de  $\text{Cl}\bullet$  con (*E/Z*)-1,2,3,3,3-pentafluoropropeno y hexafluoroisobutileno.

En resumen, con los productos de reacción obtenidos en este trabajo se confirma que la reacción se produce a través de un mecanismo de adición tanto de los radicales  $\bullet\text{OH}$  como de los átomos de  $\text{Cl}\bullet$  al doble enlace similar al propuesto por Atkinson para la adición del radical  $\bullet\text{OH}$  y átomos de  $\text{Cl}\bullet$  a las olefinas (Atkinson, 2009; Atkinson y Arey, 2003). El radical alcoxilo formado en la etapa de adición de  $\bullet\text{OH}/\text{Cl}\bullet$ , en presencia de  $\text{O}_2$  y radicales ( $\text{RO}_2\bullet$ ) genera los radicales 1,2-hidroxicloalcoxilo o 1,2-cloroalcoxilo, cuyo destino principal parece ser el canal de descomposición. En una primera aproximación, se espera que la principal vía de reacción de adición electrofílica de los radicales  $\bullet\text{OH}/\text{Cl}\bullet$  ocurrirá preferiblemente en el carbono del doble enlace que genere el radical más estable (Smith y colab., 2007).

Por lo tanto, para las HFOs estudiadas en este trabajo, la adición ocurra preferentemente en el  $\text{C}_1$  del doble enlace  $>\text{C}=\text{C}<$ .

Además, las contribuciones de otros canales de reacción como la abstracción de H, se consideran insignificantes.



## 6.12 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Atkins, P. J. (2005). Dry powder inhalers: an overview. *Respiratory Care*, 50(10), 1304–1312.
- Atkinson, Roger. (1986). “Kinetics and Mechanisms of the Gas-Phase Reactions of the Hydroxyl Radical with Organic Compounds under Atmospheric Conditions.” *Chemical Reviews* 86(1):69–201.
- Atkinson, R. (2009). Gas-Phase Tropospheric Chemistry of Volatile Organic Compounds: 1. Alkanes and Alkenes. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 26(2), 215.
- Blanco, M. B., Bejan, I., Barnes, I., Wiesen, P., & Teruel, M. A. (2009a). OH-Initiated Degradation of Unsaturated Esters in the Atmosphere: Kinetics in the Temperature Range of 287- 313 K. *The Journal of Phys. Chem. A*, 5958–5965.
- Blanco, M. B., Bejan, I., Barnes, I., Wiesen, P., & Teruel, M. A. (2009b). Temperature-dependent rate coefficients for the reactions of Cl atoms with methyl methacrylate, methyl acrylate and butyl methacrylate at atmospheric pressure. *Atmospheric Environment*, 43(38), 5996–6002.
- Beychok M. (2013). *The Encyclopedia of Earth*.
- Brown, J. S. (2009). “HFOs: New, Low Global Warming Potential Refrigerants.” *ASHRAE Journal* 51(8):22.
- Calvert, J. G., Atkinson, R., Kerr, J. A., Madronich, S., Moortgat, G. K., Wallington, T. J., & Yarwood, G. (2000). The mechanisms of atmospheric oxidation of the alkenes Oxford Univ. Press, New York.
- Ceacero-Vega, A. A., Ballesteros, B., Albaladejo, J., Bejan, I., & Barnes, I. (2009b). Temperature dependence of the gas-phase reactions of Cl atoms with propene and 1-butene between 285 < T < 313 K. *Chemical Physics Letters*, 484(1–3), 10–13.
- Clodic, D., Baker, J., Chen, J., Hirata, T., Hwang, R., Köhler, J., & Suwono, A. (2005). IPCC/TEAP Special Report. Safeguarding the ozone layer and the global climate system: issues related to hydrofluorocarbons and perfluorocarbons.
- DeMore, W. B., & Bayes, K. D. (1999). Rate Constants for the Reactions of Hydroxyl Radical with Several Alkanes, Cycloalkanes, and Dimethyl Ether. *Journal of Physical Chemistry A*, 103(15), 2649–2654.
- Finlayson-Pitts, B. J., & Pitts Jr, J. N. (2000). *Chemistry of the upper and lower atmosphere: theory, experiments, and applications*. Elsevier.
- Guenther, A., Hewitt, C. N., Erickson, D., Fall, R., Geron, C., Graedel, T., & Pierce, T. (1995). A global model of natural volatile organic compound emissions. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 100(D5), 8873-8892.
- Hein, R., Crutzen, P. J., & Heimann, M. (1997). An inverse modeling approach to investigate

- the global atmospheric methane cycle. *Global Biogeochemical Cycles*, 11(1), 43–76.
- Hurley, M. D., Ball, J. C., & Wallington, T. J. (2007). Atmospheric Chemistry of the Z and E Isomers of CF<sub>3</sub>CFCHF; Kinetics, Mechanisms, and Products of Gas-Phase Reactions with Cl Atoms, OH Radicals, and O<sub>3</sub>. *The Journal of Physical Chemistry A*, 111(39), 9789–9795.
- Kirsch, P. (2013). Modern fluoroorganic chemistry: synthesis, reactivity, applications. *John Wiley & Sons*. Online Library
- Lindley, A. A., & Noakes, T. J. (2010). Consideration of Hydrofluoroolefins (HFOs) as potential candidate medical propellants. *Mexichem Fluor* On-Line Publication.
- Montzka, S. A., Reimann, S., Engel, A., Kruger, K., Sturges, W. T., Blake, D., Jucks, K. (2011). Scientific assessment of ozone depletion: 2010. *Global Ozone Research and Monitoring Project-Report* No. 51.
- Papadimitriou, V. C., Lazarou, Y. G., Talukdar, R. K., & Burkholder, J. B. (2010). Atmospheric Chemistry of CF<sub>3</sub>CF=CH<sub>2</sub> and (Z)-CF<sub>3</sub>CF=CHF: Cl and NO<sub>3</sub> Rate Coefficients, Cl Reaction Product Yields, and Thermochemical Calculations. *The Journal of Physical Chemistry A*, 115(2), 167–181.
- Papadimitriou, V. C., Spitieri, C. S., Papagiannakopoulos, P., Cazaunau, M., Lendar, M., Daële, V., & Mellouki, A. (2015). Atmospheric chemistry of (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub>: OH radicals, Cl atoms and O<sub>3</sub> rate coefficients, oxidation end-products and IR spectra. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17(38), 25607–25620.
- Papadimitriou, V. C., Talukdar, R. K., Portmann, R. W., Ravishankara, a R., & Burkholder, J. B. (2008). CF<sub>3</sub>CF=CH<sub>2</sub> and (Z)-CF<sub>3</sub>CF=CHF: temperature dependent OH rate coefficients and global warming potentials. *Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP*. Protocol, Montreal. (1987). Montreal protocol on substances that deplete the ozone layer. *Washington, DC: US Government Printing Office*, 26, 128-136.
- Tokuhashi, K., Takizawa, K., & Kondo, S. (2018). Rate constants for the reactions of OH radicals with CF<sub>3</sub>CX=CY<sub>2</sub> (X= H, F, CF<sub>3</sub>, Y= H, F, Cl). *Environmental Science and Pollution Research*, 1–12.
- Tovar, C. M., Blanco, M. B., Barnes, I., Wiesen, P., & Teruel, M. A. (2014). Gas-phase reactivity study of a series of hydrofluoroolefins (HFOs) toward OH radicals and Cl atoms at atmospheric pressure and 298 K. *Atmospheric Environment*, 88, 107–114.
- Tuazon, E. C., MacLeod, H., Atkinson, R., & Carter, W. P. L. (1986). alpha.-Dicarbonyl yields from the NO<sub>x</sub>-air photooxidations of a series of aromatic hydrocarbons in air. *Environmental Science & Technology*, 20(4), 383–387.
- Smith, M. B., & March, J. (2007). *March's advanced organic chemistry: reactions, mechanisms, and structure*. John Wiley & Sons.
- Wade, L. G., Pedrero, Á. M. M., & García, C. B. (2004). *Química orgánica* (No. 547 W



# CAPÍTULO 7

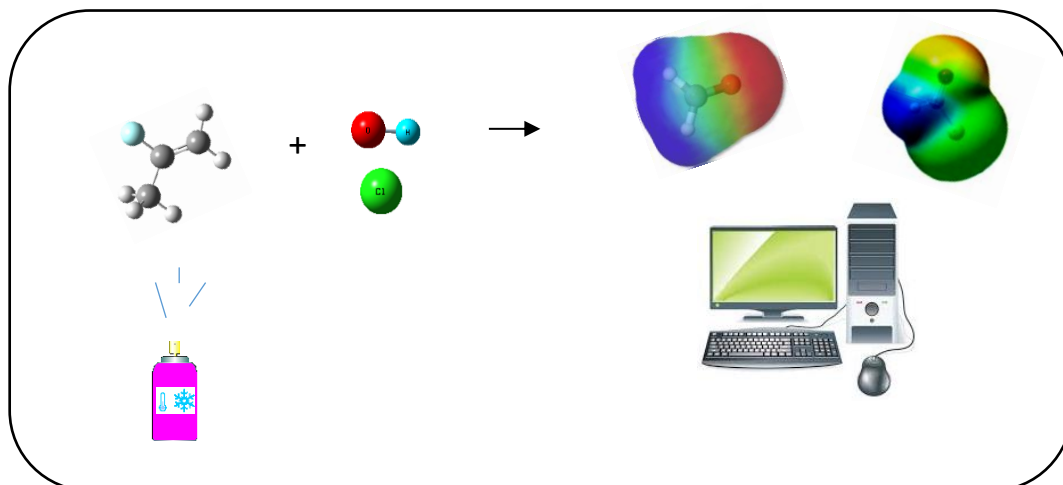
## ESTUDIOS EN QUÍMICA COMPUTACIONAL

---



## CAPÍTULO 7

### RESUMEN



La química computacional es una rama de la química física. Su objetivo es predecir las mismas propiedades que pueden medirse en el laboratorio (diferentes tipos de energías, estructuras moleculares, características espectroscópicas, mecanismos de reacción, etc.) mediante el uso de modelos del mundo real. Dado que la química computacional es útil en la comprensión de sistemas químicos, es utilizada como herramienta de aprendizaje y de respaldo en investigaciones experimentales.

En este trabajo se realizaron las optimizaciones de las geometrías moleculares de los reactivos e intermediarios de las reacciones del 2-fluoropropeno con los radicales  $\bullet\text{OH}$  y átomos de  $\text{Cl}\bullet$ , además de sus propiedades termodinámicas. Para ello se utilizó la teoría del funcional de la densidad (DFT), en particular el método M06 de Zhao y Truhlar y el BMK de Boese y Martin y las bases 6-31G(d,p) y 6-311++G(2df,2pd) con el programa Gaussian 09. De los resultados obtenidos se han visto mejores resultados al nivel de teoría M06/6-311++G(2df,2pd), además se ha observado que en general las reacciones de adición al doble enlace  $>\text{C}=\text{C}<$  se consideran menos energéticas que las reacciones de abstracción de H en los enlaces C-H para este tipo de compuestos.

## 7.1 INTRODUCCIÓN

Las propiedades físicas de los nuevos fluorocarbonos (hidrofluoro-olefinas) tales como su punto de fusión, punto de ebullición, peso molecular, densidad de líquido, calor de vapor y sus propiedades químicas, como por ejemplo, no son tóxicos, corrosivos y tiene baja reactividad química, no se hidrolizan con el agua, lo que los hacen de gran utilidad como solventes, refrigerantes, compuestos de partida para síntesis y una serie de otros usos (Thomas y Singh, 2004). En particular el compuesto 2-fluoropropeno se ha usado como anestésico en ratas y no muestra evidencia de toxicidad. Debido al bajo grado de toxicidad y su bajo punto de ebullición, el compuesto también tiene utilidad como propulsor de aerosoles de uso medicinal, también se lo utiliza como propulsor de aerosoles para lacas y materiales similares (Hamilton y colab., 1958).

Por sus amplias posibilidades de uso industrial, y posibles emisiones a la atmósfera, es de gran importancia conocer la reactividad del mismo en fase gaseosa con los oxidantes atmosféricos ( $\bullet\text{OH}$ ,  $\text{Cl}\bullet$ ).

La química computacional en reacciones en fase gaseosa es fundamental para ampliar la comprensión del mecanismo de reacción involucrado en un sistema de reacción particular.

Se han reportado estudios de un alqueno hidrogenado (1-propeno,  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$ ) y otros alquenos halogenados: ((Z)-1,2,3,3,3-pentafluoropropeno, (Z)- $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$ ); 3-fluoropropeno, ( $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{F}$ ) con radicales  $\bullet\text{OH}$ , que nos darán una aproximación de la reactividad con los radicales  $\bullet\text{OH}$  de las HFOs estudiadas. Con respecto a las reacciones con los átomos de  $\text{Cl}\bullet$ , se han reportado estudios del mismo con (1-propeno,  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$ ); 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, ( $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ ) y ((Z)-1,2,3,3,3-pentafluoropropeno, (Z)- $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$ ).

Desafortunadamente, los estudios computacionales de la reacción de COVs con átomos de Cl ha recibido significativamente menos atención que las reacciones iniciadas por radicales •OH- o por moléculas de O<sub>3</sub>.

En este trabajo de tesis se ha estudiado la reacción del 2-fluoropropeno con radicales •OH y átomos de Cl•, utilizando métodos de la química computacional.

En este capítulo se presenta un estudio computacional usando la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) en vista de la ausencia de cálculos teóricos que podrían ayudar a interpretar la tendencia de reactividad en el mecanismo de reacción del 2-fluoropropeno con los radicales •OH y los átomos de Cl• y comparar estos resultados con los resultados del estudio experimental de distribución de productos del 2-fluoropropeno con •OH/Cl• presentado en el Capítulo 6, en el cual, con los productos observados experimentalmente se propone que la reacción ocurre preferentemente a través de un mecanismo de adición ya sea de los radicales •OH o los átomos de Cl• al doble enlace del carbono olefínico propuesto por Atkinson en el 2009 (Atkinson, 2009; Atkinson y Arey, 2003).

Con los resultados obtenidos se podrá profundizar en el estudio de la química degradativa de esta HFOs y el posible impacto sobre el medio ambiente.

## 7.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los estudios teóricos de los mecanismos de reacción de 2FP con radicales  $\bullet\text{OH}$  y átomos de Cl usando el programa Gaussian09 con el método de la Teoría del funcional de la densidad (DFT).

Los mecanismos de reacción postulados para las reacciones del 2FP con radicales  $\bullet\text{OH}$  y átomos de  $\text{Cl}\bullet$  con sus distintas vías de reacción.

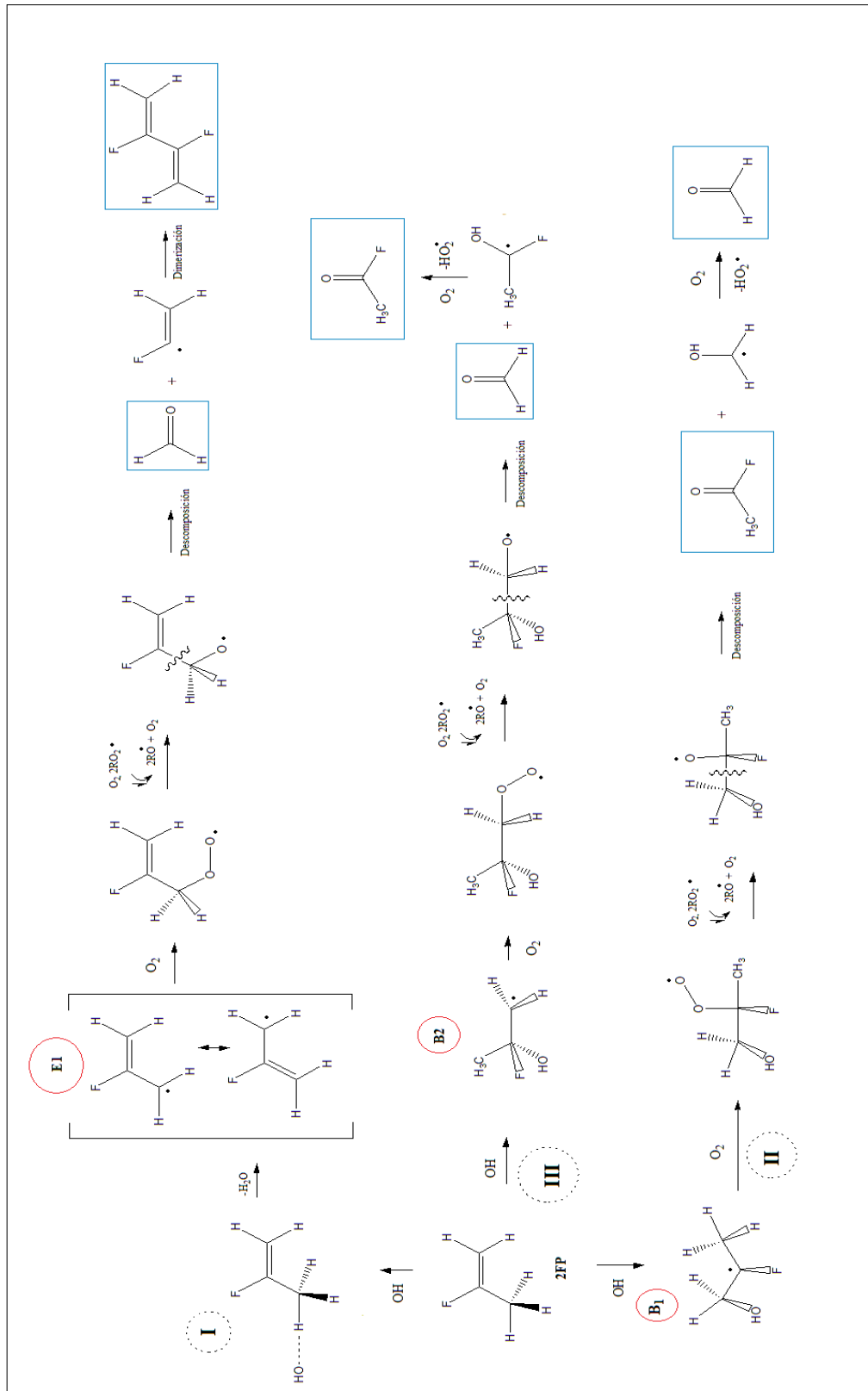
En la reacción del  $2\text{FP} + \bullet\text{OH}$ , se observan las siguientes vías de reacción (Figura 7.1):

- (I) Abstracción de hidrógeno (E1).
- (II) Adición de  $\bullet\text{OH}$  al  $\text{C}_1$  (B1).
- (III) Adición de  $\bullet\text{OH}$  al  $\text{C}_2$  (B2).

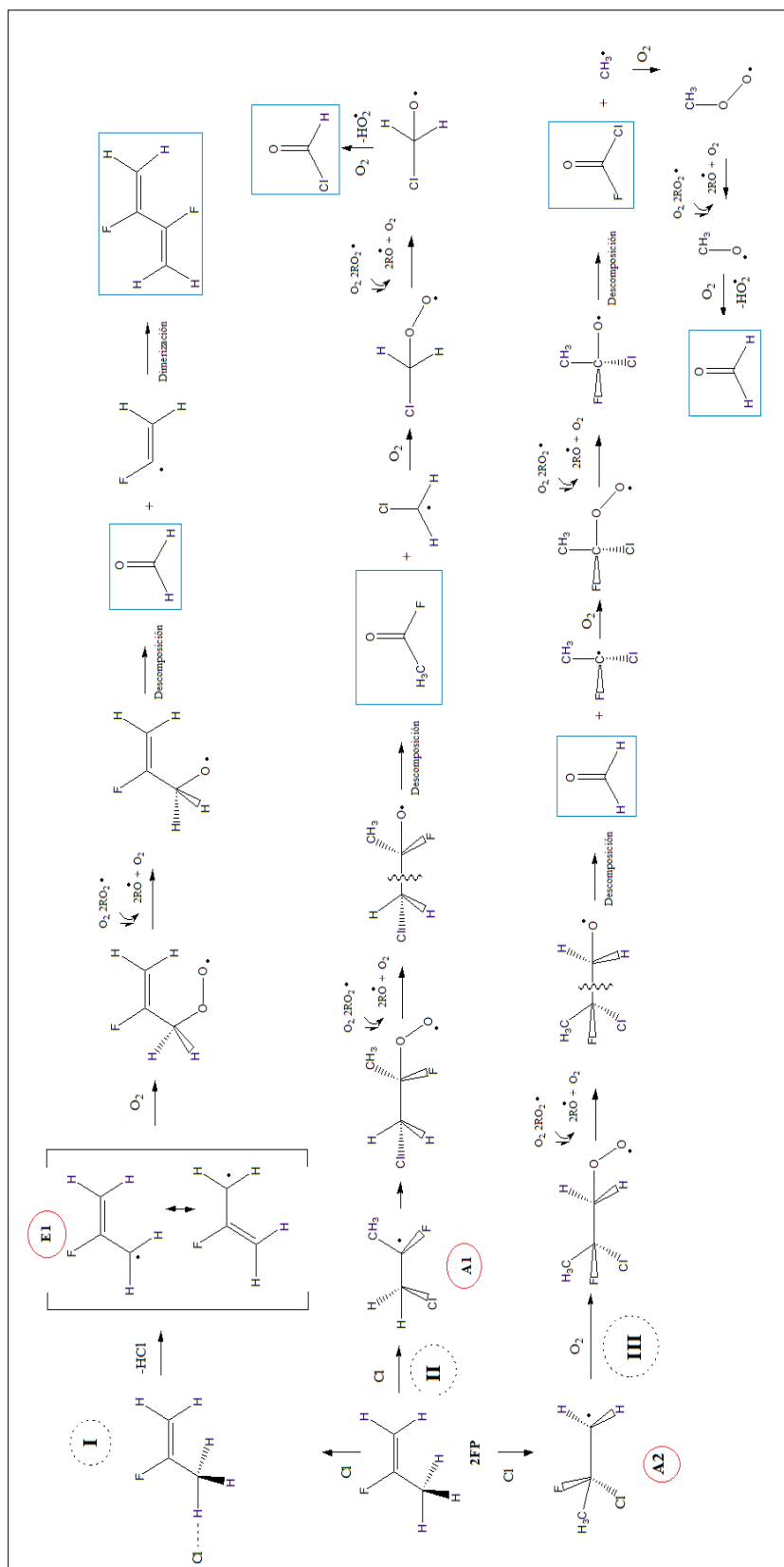
En la reacción del  $2\text{FP} + \text{Cl}\bullet$ , se observan las siguientes vías de reacción (Figura 7.2):

- (I) Abstracción de hidrógeno (E1).
- (II) Adición de  $\bullet\text{OH}$  al  $\text{C}_1$  (A1).
- (III) Adición de  $\bullet\text{OH}$  al  $\text{C}_2$  (A2).



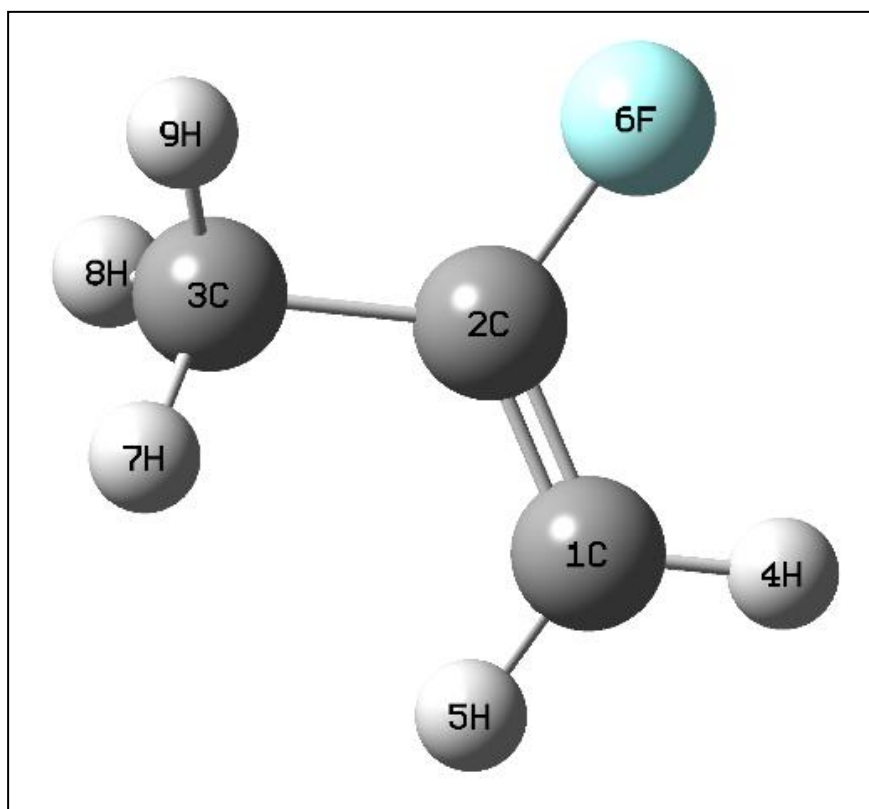


**Figura 7.1:** Mecanismo de reacción del 2FP +  $\bullet\text{OH}$ . En (I) se muestra la vía de abstracción, en (II y III) las vías de adición).



**Figura 7.2:** Mecanismo de reacción del 2FP +  $\text{Cl}\cdot$ . En (I) se muestra la vía de abstracción, en (II y III las vías de adición).

En primer lugar se realizó un estudio conformacional del 2-fluoropropeno (2FP) ( $\text{CH}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ ) con cálculos DFT, con los métodos M06 (Zhao y Truhlar, 2008) y BMK (Boese y Martin, 2004) y las bases 6-31G (d,p) y 6-311++G(2df,2pd), utilizando el programa Gaussian 09 (Frisch y colab., 2009). La estructura optimizada del 2FP se muestra en la Figura 7.3.



**Figura 7.3:** Geometría optimizada del 2FP.

En la Tabla 7.1 se observan los resultados de longitudes de enlace y ángulos de enlace para el 2FP, calculados con los distintos métodos empleados para este estudio.

**Tabla 7.1:** Parámetros geométricos para la molécula  $\text{CH}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ , calculados con los funcionales indicados acoplados a las bases 6-31G (d,p) y 6-311++G(2df,2pd).

Las longitudes de enlaces están expresadas en Å y los ángulos en grados.

Coordenada	M06		BMK	
	6-31G(d,p)	6-311++G(2df,2pd)	6-31G(d,p)	6-311++G(2df,2pd)
R(3C2C)	1,4824	1,4768	1,5008	1,4938
R(2C1C)	1,3253	1,3180	1,3306	1,3229
R(3C7H)	1,0924	1,0883	1,0935	1,0884
R(3C8H,9H)	1,0962	1,0923	1,0976	1,0927
R(2C6F)	1,3443	1,3421	1,3431	1,3429
R(1C4H)	1,0843	1,0807	1,0854	1,0811
R(1C5H)	1,0838	1,0797	1,0844	1,0797
$\theta(1\text{C}2\text{C}3\text{C})$	128,34	128,73	128,42	128,82
$\theta(3\text{C}2\text{C}6\text{F})$	111,04	110,79	110,78	110,56
$\theta(2\text{C}3\text{C}7\text{H})$	110,44	110,40	110,08	109,99
$\theta(2\text{C}3\text{C}9\text{H},8\text{H})$	111,87	111,75	111,78	111,69
$\theta(2\text{C}1\text{C}4\text{H})$	120,90	121,04	120,73	120,80
$\theta(2\text{C}1\text{C}5\text{H})$	120,12	119,83	120,09	119,83
$\phi(6\text{F}2\text{C}3\text{C}9\text{H},8\text{H})$	120,87	120,80	120,79	120,73

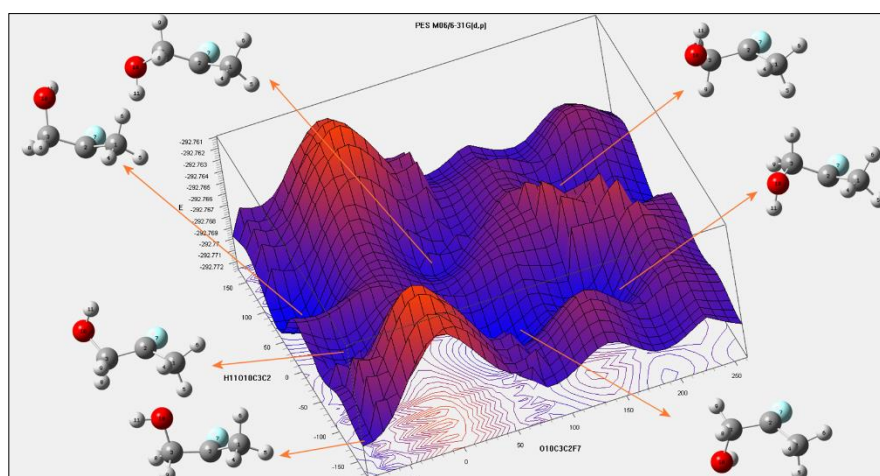
### 7.2.1 GEOMETRÍAS MOLECULARES

La optimización de geometría localiza la estructura molecular que representa un mínimo en la superficie de energía potencial. Para realizar esto en el programa Gaussian 09, se inicia con una estructura molecular específica para una molécula como entrada y el programa trata de encontrar una nueva estructura molecular con una energía potencial mínima. Los procedimientos matemáticos sistemáticos localizarán un mínimo local en la superficie de energía potencial en las proximidades de la geometría propuesta inicialmente. La optimización de geometría converge a una estructura de la superficie de energía potencial donde las fuerzas en el sistema son esencialmente cero.

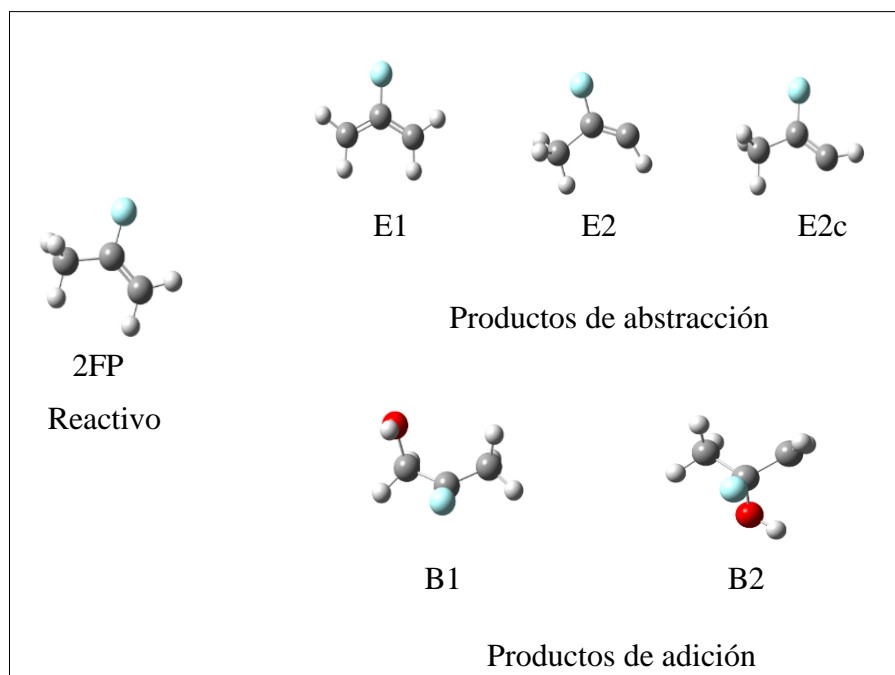
Para calcular propiedades de una molécula, es imperioso producir una estructura bien definida y correspondiente a la especie más estable.

Se estudiaron las estructuras moleculares de equilibrio del 2FP con la finalidad de determinar la conformación más estable.

La optimización de las geometrías se realiza de los reactantes y productos radicalarios de la reacción del 2FP con radicales  $\bullet\text{OH}$ . En el caso de las moléculas en las que se adicionó el radical  $\bullet\text{OH}$ , la optimización de las estructuras involucró un cuidadoso estudio estructural, tomando en cuenta los giros de todos los ángulos diedros, con el fin de garantizar que se ha obtenido la conformación del isómero más estable (Figura 7.4). Las estructuras optimizadas se muestran en la Figura 7.5.

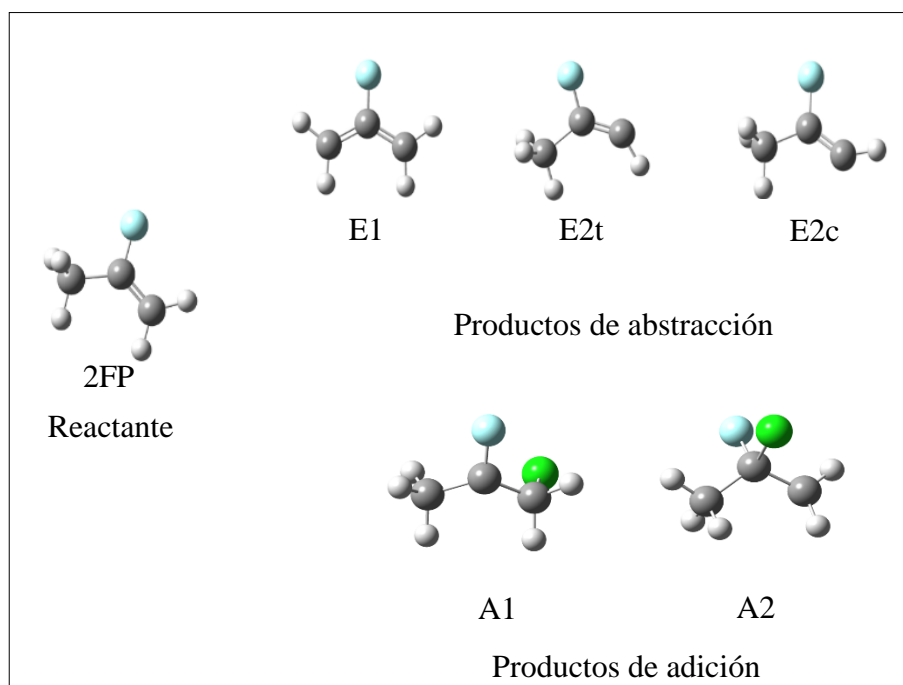


**Figura 7.4:** SEP 2FP +  $\bullet\text{OH}$ /M06/6-31G(d,p)



**Figura 7.5:** Geometrías optimizadas para el  $2\text{F} + \bullet\text{OH}$  y sus radicales de abstracción y adición.

De igual manera se han optimizado las geometrías de equilibrio para la reacción del 2FP con átomos de  $\text{Cl}\bullet$ . Las estructuras optimizadas se muestran en la Figura 7.6.



**Figura 7.6:** Geometrías optimizadas para el  $2\text{F} + \text{Cl}\bullet$  y sus radicales de abstracción y adición.

Las geometrías de equilibrio para los reactantes y productos radicalarios involucradas en la reacción del 2-fluoropropeno con radicales  $\bullet\text{OH}$  y átomos de  $\text{Cl}\bullet$  se optimizaron utilizando métodos basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT) M06 y BMK y las bases 6-31G (d,p) y 6-311++G (2df,2pd) para obtener las geometrías de energía más bajas y calcular las frecuencias.

### 7.2.3 PROPIEDADES TERMOQUÍMICAS

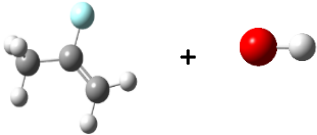
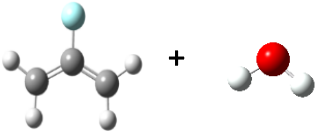
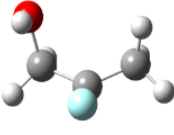

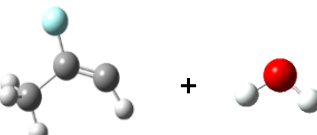
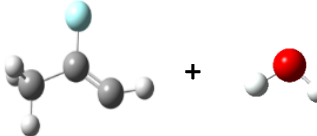
La entalpía de formación estándar de un compuesto permite estimar su estabilidad y es una medida de gran utilidad en la realización de cálculos termodinámicos. Cuanto mayor es la energía liberada en su formación ( $\Delta H_f^\circ < 0$ ) mayor será la estabilidad del mismo, ya que se necesitará más energía para descomponerlo.

#### 2-FLUOROPROPENO + $\bullet\text{OH}$

Se calcularon las entalpías de formación de la reacción del 2FP con radicales  $\bullet\text{OH}$  y los radicales relacionados. Las entalpías de formación estándar se estimaron a 298 K y se presentan en la Tabla 7.2.

**Tabla 7.2:** Parámetros termodinámicos (kcal/mol) calculados a 298 K para las distintas especies, de la reacción del 2-fluoropropeno con radicales •OH.

Se presentan los datos con método M06 y la base 6-311++G(2df,2pd).

Especies	$\Delta E$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	$\Delta E + ZPE$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H$ (298) (kcal mol <sup>-1</sup> )
2FP + •OH 	0	0	0
E1 + H <sub>2</sub> O 	3,4	-1,3	-0,2
B1 	-34,0	-29,9	-30,8
B2 	-40,1	<b>-37,4</b>	-38,4
E2t + H <sub>2</sub> O 	28,1	23,8	25,0
E2c + H <sub>2</sub> O 	28,1	23,7	25,0



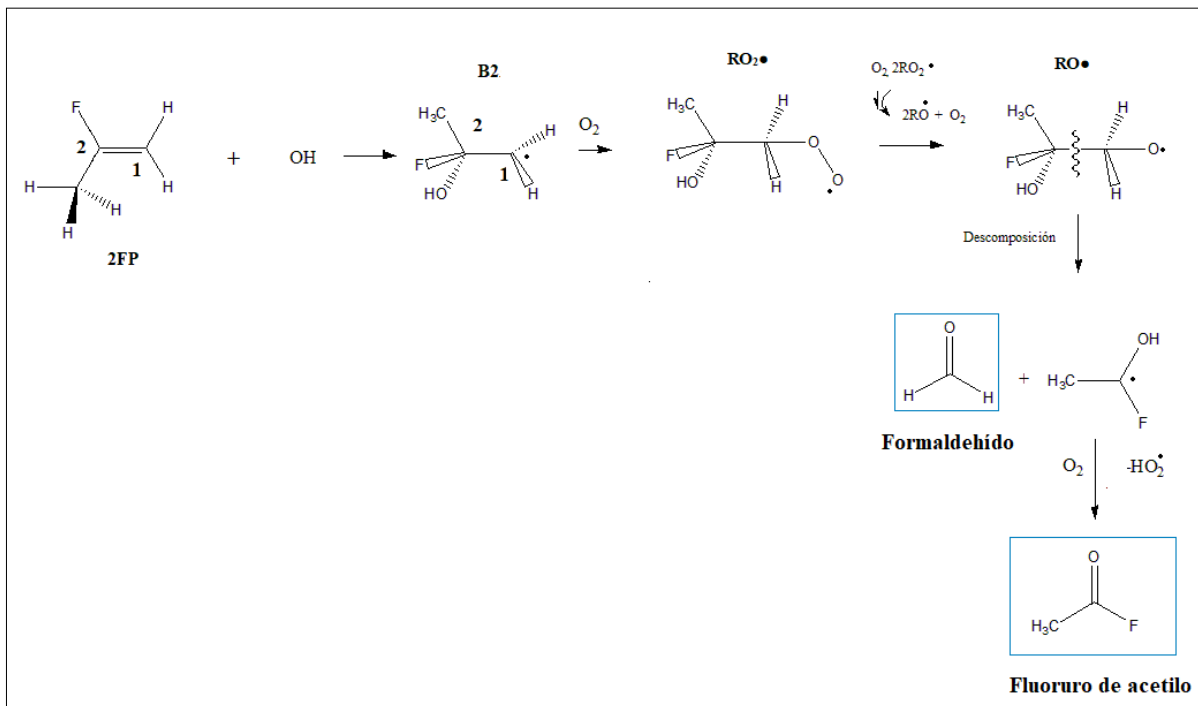
La adición en C<sub>2</sub> es la se considera más estable y los cálculos DFT con los métodos M06 y BMK y las bases 6-31G(d,p) y 6-311++G(2df,2pd) confirman esto en todos los casos (se muestran los resultados con el método M06 con la base más grande).

La abstracción de hidrógeno más favorable se produce en el metilo en C<sub>1</sub>. Cualquiera de los tres hidrógenos puede eliminarse con energías ligeramente diferentes, pero todos terminan en el mismo producto E1. Las reacciones de abstracción de hidrógeno del C<sub>1</sub> son muy desfavorables de acuerdo a los resultados entálpicos. La abstracción podría dar dos productos E2c y E2t, dado que no se observan diferencias significativas en la estabilidad de estos productos de abstracción.

Con los resultados obtenidos se puede concluir que, los mínimos más estables en orden decreciente son: B2, B1 y E1.

Teniendo en cuenta el rendimiento de los productos determinados experimentalmente, se considera que la adición de •OH al doble enlace C=C es la vía principal de reacción, por lo que, en este estudio no se discutirá de otras posibles vías de reacción como la abstracción de hidrógeno al 2FP.

Los resultados del mecanismo propuesto se muestran en la Figura 7.7.



**Figura 7.7:** Mecanismo de reacción para el canal de adición al  $\text{C}_2$  en la oxidación iniciada por radicales  $\bullet\text{OH}$  del 2FP, en atmósferas libres de  $\text{NO}_x$ .

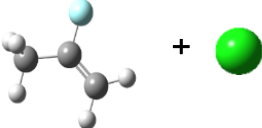
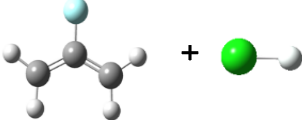
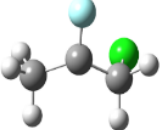
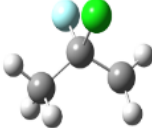
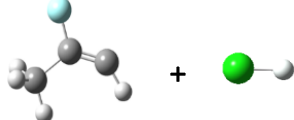
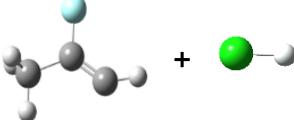
Los radicales hidroxialquilo (B2) formados de la reacción del 2FP con radicales  $\bullet\text{OH}$  reaccionarán luego con  $\text{O}_2$  para formar los radicales hidropoxilo correspondientes ( $\text{RO}_2\bullet$ ). Estos radicales peroxilos formaran los radicales hidroxialcoxilos ( $\text{RO}\bullet$ ) desde donde por descomposición se forman los productos estables, formaldehído y fluoruro de acetilo, ambos productos de degradación del 2FP han sido identificados y cuantificados en este trabajo de tesis (ver capítulo 6).

## 2-FLUOROPROPENO + Cl•

Se calcularon las entalpías de formación de los miembros de la reacción del 2FP con átomos de Cl•, los resultados se muestran en la Tabla 7.3.

**Tabla 7.3:** Parámetros termodinámicos (kcal/mol) calculados a 298 K para las distintas especies, de la reacción del 2-fluoropropeno con átomos de Cl•.

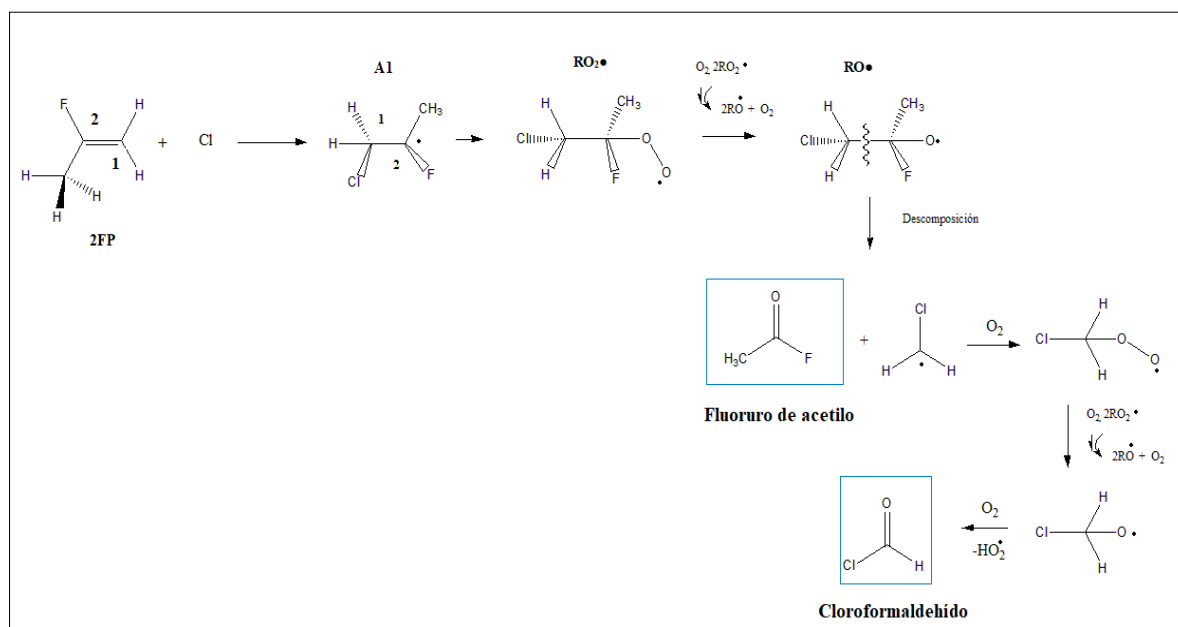
Se presentan los datos con método M06 y la base 6-311++G(2df,2pd).

Especies	$\Delta E$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	$\Delta E + ZPE$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H$ (298) (kcal mol <sup>-1</sup> )
2FP + Cl• 	0	0	0
E1 + HCl 	-12,05	-16,53	-16,10
A1 	-24,50	<b>-23,71</b>	-24,12
A2 	-21,09	-21,46	-21,94
E2t + HCl 	12,64	8,56	9,18
E2c + HCl 	12,64	8,43	9,10

La adición en C<sub>1</sub> es la que se considera la más favorable de acuerdo a los resultados termodinámicos y los cálculos DFT con los métodos M06 y BMK y las bases 6-31G(d,p) y 6-311++G(2df,2pd) confirman esto en todos los casos (se muestran los resultados con el método M06 con la base más grande). Al igual que la abstracción de hidrógeno con radicales •OH, la abstracción de hidrógeno más favorable se produce en el metilo en C<sub>3</sub>. Cualquiera de los tres hidrógenos puede abstraerse con energías ligeramente diferentes, pero todos terminan en el mismo producto E1. Las reacciones de abstracción de hidrógeno del C<sub>1</sub> son muy desfavorables de acuerdo a los resultados entálpicos. La eliminación podría dar dos productos E2c y E2t, dependiendo de que el hidrógeno remanente permanezca *cis* o *trans* al flúor.

Por lo tanto, de los resultados entálpicos obtenidos se puede observar que los mínimos más estables en orden decreciente son: A1, A2 y E1.

Se discutirá sólo la vía de adición del al doble enlace más favorable (C<sub>1</sub>), ya que las abstracciones de hidrógeno se consideran insignificantes. Los resultados del mecanismo propuesto se muestran en la Figura 7.8



**Figura 7.8:** Mecanismo de reacción para el canal de adición al C<sub>1</sub> en la oxidación iniciada por átomos de Cl• del 2FP.

Se identificaron los productos de la reacción del 2FP con átomos de  $\text{Cl}\cdot$  y se postularon sus mecanismos de degradación en fase gaseosa. Para éstos compuestos, las reacciones de átomos de  $\text{Cl}\cdot$  proceden principalmente por la adición inicial de  $\text{Cl}\cdot$  al doble enlace  $>\text{C}=\text{C}<$ , en ausencia de  $\text{NO}_x$ , y los radicales cloroalquilo (A1) formados reaccionan con  $\text{O}_2$  para producir radicales peroxilo ( $\text{RO}_2\cdot$ ). Estos radicales peroxilo reaccionan entre sí dando como resultado la formación de radicales 1,2-cloroalcoxilo ( $\text{RO}\cdot$ ) (Calvert y colab., 2002). Los radicales 1,2-cloroalcoxilo pueden llevar a la formación de productos finales, fluoruro de acetilo y cloroformaldehído por la vía de descomposición, estos resultados están en buen acuerdo con los resultados obtenidos experimentalmente en este trabajo de tesis (ver Capítulo 6).

En resumen, en este trabajo, se ha estudiado el primer paso de la oxidación del 2-fluoropropeno iniciada por radicales  $\cdot\text{OH}$  o átomos de  $\text{Cl}\cdot$ . Esta reacción es el paso determinante en la oxidación de todos los COV en la tropósfera diurna.

En el caso de la abstracción de H, se espera que ocurra solamente para átomos de hidrógeno unidos al  $\text{C}_3$ ; se asume que la abstracción de los átomos de hidrógeno de los grupos vinilo no es favorable.

Con los resultados termodinámicos de los caminos de adición al doble enlace y de abstracción de hidrógeno, está claro que la vía de reacción principal es la adición al carbono del doble enlace. En el caso del radical  $\cdot\text{OH}$  la adición se ve favorecida en el  $\text{C}_2$ , mientras que, para la reacción con los átomos de  $\text{Cl}\cdot$ , la adición se ve favorecida en el  $\text{C}_1$ .

Teniendo en cuenta estudios teóricos de otras HFOs con oxidantes  $\cdot\text{OH}/\text{Cl}\cdot$ , se puede mencionar que Selçuki y Aviyente, 2001; realizaron estudios al nivel de teoría MP2/6-31+G(d), de la adición del  $\cdot\text{OH}$  al doble enlace del 1-propeno ( $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$ ) y observaron que éste es susceptible de ser atacado por el radical  $\cdot\text{OH}$  en el carbono central ( $\text{C}_1$ ) y en el átomo de carbono terminal ( $\text{C}_2$ ). Los resultados demostraron que el ataque más probable que es al átomo

de carbono central del 1-propeno en lugar del carbono terminal. Esta ruta de reacción es más favorable tanto cinética como termodinámicamente (Selçuki y Aviyente, 2001).

En tanto que para la reacción de adición del Cl al doble enlace C=C, calculadas al nivel de teoría QCISD(T)/aug-cc-pVDZ//MP2/augcc-pVDZ, con los resultados de los perfiles energéticos no se observan diferencias significativas entre las adiciones a C<sub>1</sub> y C<sub>2</sub>, de acuerdo con los errores en los cálculos (Braña y Sordo, 2003).

Las reacciones de adición CF<sub>3</sub>CF=CH<sub>2</sub> y (Z)-CF<sub>3</sub>CF=CHF, con los oxidantes atmosféricos •OH, Cl• y NO<sub>3</sub>•; y los cálculos termodinámicos al nivel de teoría B3P86/aug-cc-pVDZ, sugieren que los átomos de Cl• y los radicales NO<sub>3</sub>• se adicionan preferentemente al carbono terminal del doble enlace C=C, como resultado de la mayor estabilidad de los radicales secundarios de átomo de carbono central. En contraste, la adición de •OH a CF<sub>3</sub>CF=CH<sub>2</sub> es más probable en el átomo de carbono central, mientras que para (Z)-CF<sub>3</sub>CF=CHF, no se observan diferencias significativas. En tanto que la abstracción de H y F, no es significativa a la contribución de los productos finales (Papadimitriou y colab., 2010).

Para la reacción del 3-fluoropropeno (CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>F) con radicales •OH, se observó que la adición más favorable ocurre en el átomo central de dicho compuesto. Las reacciones de abstracción son despreciables a temperaturas atmosféricas (Zhang y colab., 2014). No se han encontrado estudios para la reacción de este compuesto con átomos de Cl•.

Por los resultados antes mencionados, se observó que la selectividad en las adiciones de radicales a dobles enlaces es aún un tema controversial. No ha sido posible hasta el momento encontrar un criterio definitivo para predecir el sitio de adición del radical. En este caso la adición es del tipo Markovnikov para la adición del Cl• al 2-fluoropropeno y anti-Markovnikov para la adición de •OH al mismo.

El propósito de este capítulo es presentar un estudio computacional usando la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) en vista de la ausencia de cálculos teóricos que podría

ayudar a interpretar la tendencia de reactividad en el mecanismo de reacción de oxidación de 2-fluoropropeno en atmósferas libres de NO<sub>x</sub>.

Los aspectos cinéticos estructurales y energéticos de los estados de transición involucrados exceden los objetivos originales de este trabajo de tesis y serán explorados en un futuro cercano.

### 7.3 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Atkinson, R., & Arey, J. (2003). Atmospheric degradation of volatile organic compounds. *Chemical reviews*, 103(12), 4605-4638.
- Atkinson, R. (2009). Gas-Phase Tropospheric Chemistry of Volatile Organic Compounds: 1. Alkanes and Alkenes. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 26(2), 215.
- Boese, A. D., & Martin, J. M. (2004). Development of density functionals for thermochemical kinetics. *The Journal of chemical physics*, 121(8), 3405-3416.
- Braña, P., & Sordo, J. A. (2003). Theoretical approach to the mechanism of reactions between halogen atoms and unsaturated hydrocarbons: The Cl+propene reaction. *Journal of computational chemistry*, 24(16), 2044-2062.
- Calvert, J. G., Atkinson, R., Becker, K. H., Kamens, R. M., Seinfeld, J. H., Wallington, T. H., & Yarwood, G. (2002). The mechanisms of atmospheric oxidation of the aromatic hydrocarbons. *Oxford University Press*.
- Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Petersson G. A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A., Bloino J., Janesko B. G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H. P., Ortiz J. V., Izmaylov A. F., Sonnenberg J. L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V. G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., Montgomery J. A., Peralta Jr., J. E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J. J., Brothers E., Kudin K. N., Staroverov V. N., Keith T., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Millam J. M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J. B., and D. J. Fox. Gaussian 09, Revision A.02. *Gaussian, Inc., Wallingford CT*, (2009).
- Hamilton, D. E., & Cogdell, T. J. (1958). *U.S. Patent No. 2,831,902*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Papadimitriou, V. C., Lazarou, Y. G., Talukdar, R. K., & Burkholder, J. B. (2010). Atmospheric Chemistry of CF<sub>3</sub>CF=CH<sub>2</sub> and (Z)-CF<sub>3</sub>CF=CHF: Cl and NO<sub>3</sub> Rate Coefficients, Cl Reaction Product Yields, and Thermochemical Calculations. *The Journal of Physical Chemistry A*, 115(2), 167-181.

- Selçuki, C., & Aviyente, V. (2001). An ab initio study of the formation of alkoxy radicals by reactions of simple alkenes with the OH radical. *Molecular modeling annual*, 7(11), 398-407.
- Thomas, R., & Singh, R. (2004). *U.S. Patent Application No. 10/695,212*.
- Zhang, Y., Chao, K., Pan, X., Zhang, J., Su, Z., & Wang, R. (2014). Mechanism and kinetic study of 3-fluoropropene with hydroxyl radical reaction. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 48, 18-27.
- Zhao, Y., & Truhlar, D. G. (2008). The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. *Theoretical Chemistry Accounts*, 120(1-3), 215-241.



# CAPÍTULO 8

## IMPLICANCIAS ATMOSFÉRICAS Y CONCLUSIONES

---



## CAPITULO 8

### IMPLICANCIAS ATMOSFÉRICAS Y CONCLUSIONES

Como se ha mencionado anteriormente, la química de la tropósfera es sumamente compleja, pues en ella están presentes una gran variedad de especies reactivas que pueden participar en la fotooxidación de COVs de origen antropogénico o natural. Entre las especies reactivas (X), están incluidas ( $\bullet\text{OH}$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{Cl}\bullet$ ,  $\text{NO}_3\bullet$ ).

#### 8.1. TIEMPO DE RESIDENCIA DE UN COMPUESTO EN LA ATMÓSFERA

El tiempo de residencia de un compuesto en la tropósfera, se define como, el tiempo requerido para que la concentración del reactivo (COV) decaiga hasta  $1/e$  de su valor inicial.

Por lo tanto, se considera que, si la velocidad de desaparición de un COV de la tropósfera es causada únicamente por la reacción con un oxidante X, se tienen la siguiente reacción:



Por consiguiente, se obtiene la siguiente ecuación:

$$\frac{d[\text{COV}]}{dt} = -k_{\text{COV}} \times [\text{oxidante}] \times [\text{COV}] \quad (\text{Ec. 8.2})$$

donde, [COV] es el compuesto orgánico volátil en estudio, oxidante es la especie reactiva presente en la tropósfera ( $\bullet\text{OH}$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{Cl}\bullet$  o  $\text{NO}_3\bullet$ ),  $k_{\text{COV}}$  es el coeficiente de velocidad del COV con el oxidante. Integrando la ecuación (8.2) entre  $t=0$  y tiempo  $t$ , se obtiene:

$$\ln \frac{[\text{COV}]_0}{[\text{COV}]_t} = k_{\text{COV}} \times [\text{oxidante}] \times t \quad (\text{Ec. 8.3})$$

Cuando  $[\text{COV}]_t = 1/e [\text{COV}]_0$ , entonces,  $t = \tau$ , obteniéndose la siguiente ecuación:

$$\tau = \frac{1}{k_{\text{COV}} \times [\text{oxidante}]} \quad (\text{Ec. 8.4})$$

De esta manera, se obtiene la ecuación (8.4) que se utiliza para determinar el tiempo de residencia de un determinado COV en la tropósfera debido a la reacción con un determinado oxidante.

## 8.2 POTENCIAL DE CREACIÓN FOTOQUÍMICA DE OZONO

Uno de los problemas que tiene graves consecuencias en la biósfera es el “*smog* fotoquímico”. El mismo se produce por la formación de ozono (O<sub>3</sub>) en las capas bajas de la atmósfera, este ozono se denomina ozono troposférico y es un contaminante secundario. Se forma a partir de una reacción con luz solar en presencia de NO<sub>x</sub> y compuestos orgánicos volátiles (Figueruelo y Dávila, 2004). Esta reacción es más frecuente en verano, ya que la luz del sol es el iniciador de la reacción fotoquímica. El proceso de formación de *smog* fotoquímico involucra un conjunto de reacciones diferentes, que a su vez implican varios compuestos químicos actuando simultáneamente, en las que intervienen óxidos de nitrógeno “NO<sub>x</sub>” (NO y NO<sub>2</sub>), COVs y monóxido de carbono (CO) emitidos por automóviles, industrias, usinas eléctricas, etc., y compuestos de origen biogénicos emitidos por la vegetación.

En áreas urbanas del mundo industrializado y áreas rurales cercanas a grandes ciudades y bajo condiciones meteorológicas estables (sin cambio vertical y con poca ventilación), el óxido nítrico (NO) y los COVs, productos comunes de las emisiones de origen antropogénico, se acumulan en la capa límite, y bajo la acción de radiación solar, sufren una serie de transformaciones fotoquímicas que conducen a la formación de ozono, compuestos carbonílicos y nitrato de peroxiacilo (PAN, *Peroxyacyl nitrate*).

Para controlar la formación de ozono es necesario actuar sobre los contaminantes primarios que dan lugar al compuesto final como los NO<sub>x</sub> y los COVs. Para explicar el proceso global involucrado durante un episodio de contaminación fotoquímica se deben tener en cuenta la efectividad del proceso de oxidación de NO a NO<sub>2</sub>, la presencia y el papel de los COVs, y las reacciones que concluyen estos procesos. El conjunto de respuestas nos permite indicar que cualquier episodio de contaminación fotoquímica puede resumirse por medio de la reacción:



Dado que la gravedad de un episodio de *smog* fotoquímico se mide por la cantidad de O<sub>3</sub> presente (Manahan, 2007), resulta útil el concepto de “Potencial de Creación Fotoquímica de Ozono” (POCP, *Photochemical ozone creation potential*) para evaluar el potencial que presenta un dado compuesto orgánico A de producir una determinada cantidad de O<sub>3</sub> en los cinco días siguiente de su emisión. Los valores de POCP se presentan como valores relativos respecto a un compuesto que se toma como referencia, generalmente el eteno o etileno (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), al que se le asigna un valor de POCP igual a 100. Es decir, el POCP del compuesto A es la cantidad de O<sub>3</sub> que produce 1 gramo de A, en el intervalo de tiempo antes indicado, dividida por la que produce 1 gramo de etileno:

$$\text{POCP}_A = \frac{\text{Aumento de Ozono producido por 1 g de A}}{\text{Aumento de Ozono producido por 1 g de etileno}} \times 100 \quad (\text{Ec. 8.6})$$

Si bien los POCP se obtienen empleando detallados modelos fotoquímicos de la atmósfera, se ha propuesto la siguiente expresión (Ec. 8.5) (Derwent y colab., 1998; Jenkin, 1998) para estimar el POCP de un dado compuesto A, indicando que dicha expresión presupone que una vez que ocurre la iniciación, el resto del proceso químico transcurre rápidamente.

$$\text{POCP}_A = \left( \frac{28}{M_A} \times \frac{n_A}{6} \times 100 \right) \times \left( \frac{1 - e^{-k_A \cdot [\text{OH}] \cdot t}}{1 - e^{-k_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot [\text{OH}] \cdot t}} \right) \quad (\text{Ec. 8.7})$$

Donde M<sub>A</sub> es el peso molecular del compuesto A, n<sub>A</sub> es el número de enlaces oxidables, k<sub>A</sub> es el coeficiente de velocidad de reacción con el radical •OH, que es el que define la escala de tiempo en que comienza la secuencia de reacciones de oxidación de A. Los valores 28, 6 y k<sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub> son las correspondientes a las variables peso molecular, enlaces oxidables y coeficiente de velocidad con •OH para el etileno, el cual por lo general es el compuesto de referencia, y t es el tiempo subsiguiente a la emisión de A y C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (Derwent y colab., 1998; Jenkin, 1998). Este índice es de gran utilidad para evaluar los potenciales cambios en la composición química

y reactividad de la tropósfera, ante la introducción de compuestos orgánicos fotooxidables en la misma.

La contaminación que involucra a procesos de fotooxidación de COVs en presencia de NOx, se traduce en la formación de O<sub>3</sub> troposférico, bajo estas condiciones, el O<sub>3</sub> troposférico se presenta como un compuesto nocivo e irritante que puede provocar innumerables problemas para la salud para el ser humano como para el normal desarrollo de plantas y animales.

Por otro lado, su presencia en la tropósfera es de crucial importancia ya que además de ser un oxidante, es el precursor de los agentes oxidantes troposféricos por excelencia, los radicales •OH y NO<sub>3</sub>•.

### **8.3 POTENCIAL DE ACIDIFICACIÓN**

Uno de las consecuencias ambientales al que nos enfrentamos, debido a la contaminación atmosférica es el de la lluvia ácida. Éste fenómeno no sólo es de interés ambiental, sino de gran importancia económica por sus efectos sobre los ecosistemas (afectando seriamente a cultivos, bosques, cuerpos de agua), las edificaciones y la salud humana.

Es sabido que, el agua de lluvia no es neutra, debido a que siempre tiene disuelto CO<sub>2</sub>. Normalmente, el agua de lluvia no contaminada tiene un pH cercano a 5,6 como consecuencia de la reacción que tiene lugar entre las gotas de agua y el CO<sub>2</sub> atmosférico. La acidez del agua de lluvia comienza a ser preocupante cuando el pH es inferior a 5,6. En general, se admite que este fenómeno se debe a la incorporación y formación de compuestos ácidos a la atmósfera a partir de las emisiones (como partículas y gases) del parque automotor y de fuentes industriales, además de aquellos contaminantes que son emitidos por fuentes naturales como los procesos geológicos (erupciones volcánicas) y biológicos (emisiones derivadas de diferentes tipos de fermentación aeróbica y anaeróbica), incendios forestales y descargas eléctricas (Granados y

colab., 2010). Dentro de los mencionados contaminantes ácidos que se emiten a la atmósfera debemos destacar los óxidos de azufre y de nitrógeno. La importancia relativa de la contribución de ácido sulfúrico (70%) y el ácido nítrico (30%) al contenido de la lluvia ácida responde a la mayor solubilidad en agua del SO<sub>2</sub> comparada con la del NO<sub>2</sub> (Granados y colab., 2010). Además, se debe destacar que el ácido clorhídrico (HCl) de origen natural (océanos, volcanes) también se presenta como un componente habitual de la lluvia.

Si bien, el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> y HCl son las especies ácidas más relevantes en la atmósfera, debemos puntualizar que la oxidación troposférica de compuestos orgánicos volátiles que contienen Cl, F, N o S en sus estructuras químicas también podrían contribuir a la acidificación atmosférica, dado que generalmente producen especies de carácter ácido (de Leeuw, 1993), ácidos carboxílicos, que particularmente llegan a la tierra en procesos de deposición húmeda con capacidad de lavado muy elevada (de Leeuw, 1993).

De manera análoga a la definición del POCP, un Potencial de Acidificación (AP, *Acidification potential*) puede ser definido como el número de potenciales equivalentes ácidos (H<sup>+</sup>) por unidad de masa de un dado compuesto A con respecto al número de H<sup>+</sup> por unidad de masa del compuesto de referencia, siendo el SO<sub>2</sub> el gas propuesto de referencia. El número de potenciales equivalentes ácidos por molécula A puede ser obtenido sumando el número de átomos de Cl, F, N y 2 veces el número de átomos de S presentes en su estructura. Así, el AP para A relativo al SO<sub>2</sub> está dado por:

$$AP_A = \left( \frac{M_{SO_2}}{M_A} \times \frac{n_{Cl} + n_F + n_N + 2 \cdot n_S}{2} \right) \quad (\text{Ec. 8.8})$$

Donde M<sub>SO<sub>2</sub></sub> y M<sub>A</sub> son los pesos moleculares del dióxido de azufre y del compuesto A, respectivamente, y n<sub>x</sub> son el número de átomos de Cl, F, N y S en la molécula A, respectivamente. La importancia de este índice radica en la evaluación del potencial que tiene

una sustancia de contribuir a la acidificación de la atmósfera y la biósfera, debido a la generación y posterior remoción de productos ácidos durante la oxidación troposférica de tal sustancia.

#### 8.4 IMPLICANCIAS ATMOSFÉRICAS FLUOROÉSTERES INSATURADOS

Los tiempos de vida troposféricos,  $\tau_x$ , de los acrilatos y metacrilatos fluorados estudiados en este trabajo fueron calculados a través de la expresión:  $\tau_x = 1/k_x [X]$  con  $X = Cl\bullet$ . La Tabla 8.1 enumera las vidas atmosféricas con respecto a la reacción de átomos de  $Cl\bullet$  y radicales  $\bullet OH$  obtenidos en nuestro trabajo y un trabajo previo (Tovar y Teruel, 2014) con fines comparativos.

**Tabla 8.1** Estimación de los de vida troposféricos de los acrilatos y metacrilatos halogenados estudiados en este trabajo con diferentes oxidantes de la tropósfera.

FAM	$\tau_{OH}^a$ (horas)	$\tau_{Cl}^b$ (días)	$\tau_{O_3}^c$ (días)
TFEA	11	5	7
HFIA	10	8	7
TFEM	5	5	1
HFIM	8	5	1

<sup>a</sup> (Tovar y Teruel, 2014)

<sup>b</sup> **Este trabajo.**

<sup>c</sup> (US Environmental Protection Agency, 2000).

En el caso de las reacciones de  $Cl\bullet$ , estos cálculos se realizaron, considerando una concentración global promedio de cloro de  $1 \times 10^4$  átomos  $cm^{-3}$  (Wingenter y colab., 1996). Se puede observar que las reacciones de acrilatos y metacrilatos fluorados con átomos de  $Cl\bullet$  están comprendidas entre unos 5 y 8 días, se espera que esto tenga un impacto considerable en las áreas costeras (Thornton y colab., 2010). En cuanto a las reacciones con radicales  $\bullet OH$ , los tiempos de vida atmosféricos se encuentran entre 5 y 11 h. Además, el tiempo de vida atmosférico con moléculas de  $O_3$  han sido calculadas utilizando el Software de la "Agencia de Protección Ambiental", AOPWINv1.91 ("US EPA," 2000) con los que se obtuvieron valores entre 1 y 7 días. Desafortunadamente, no hay datos cinéticos disponibles para la reacción de

estos compuestos con los radicales  $\text{NO}_3\cdot$ . Los cortos tiempos de vida calculados para estos compuestos, indican que podrían degradarse cerca de las áreas fuente de emisión, causando un impacto local potenciando los fotooxidantes en la atmósfera, que son los responsables de la formación de *smog* fotoquímico. Es posible observar que la principal vía de degradación troposférica para los compuestos estudiados son la reacción con el radical  $\cdot\text{OH}$ . Aunque, en zonas marinas y ciertas áreas continentales contaminadas, donde la concentración de átomos de  $\text{Cl}\cdot$  puede alcanzar niveles de  $1 \times 10^5$  átomos  $\text{cm}^{-3}$  o más, se podría esperar que las reacciones con átomos de  $\text{Cl}\cdot$ , compitan con las reacciones de los radicales  $\cdot\text{OH}$  (Riedel y colab., 2013; Singh y colab., 1996).

Los productos halogenados de las reacciones estudiadas, como los glioxilatos y piruvatos halogenados, podrían reaccionar con los radicales  $\cdot\text{OH}$  o átomos de  $\text{Cl}\cdot$  para generar aldehídos fluorados que podrían contribuir a la formación de ozono y aerosoles orgánicos secundarios (SOA) (Ofner y colab., 2013; Zhang y colab., 2017). Las interacciones con SOA ocurren entre la fase gaseosa y las partículas de compuestos halógenos y están involucrados en el proceso de "envejecimiento" de los aerosoles orgánicos (Kroll y colab., 2011). En nuestros estudios de distribución de productos, la cloroacetona ha sido identificada como producto de reacción de TFEM y HFIM con  $\text{Cl}\cdot$ , aunque el principal oxidante de este compuesto en la atmósfera es el radical  $\cdot\text{OH}$ , es de esperar que su reacción con átomos de  $\text{Cl}\cdot$  puede generar compuestos como  $\text{HCl}$  y  $\text{HC(O)Cl}$  (Carr y colab., 2003). Se ha observado que los tiempos de vida atmosféricos son más bien cortos, por lo tanto, se espera que estos compuestos puedan contribuir significativamente a la formación de ozono y otros fotooxidantes en la atmósfera cerca de su fuente de emisión.

El método modelo de Derwent y colab., 2007; Jenkin, 1998, se utilizó para estimar el potencial fotoquímico del ozono (POCP) de un COV en relación con el de eteno al que se le da el valor de 100. Este método estimado da valores de POCP para TFEA, HFIA, TFEM y



HFIM alrededor, 36, 28, 90 y 42, respectivamente. Es posible observar que, en relación con eteno como compuesto de referencia, TFEM podría contribuir significativamente a la formación de ozono troposférico. El formaldehído (HC(O)H) se observa en la degradación atmosférica de metacrilatos fluorados, con un POCP de 119 (Derwent y colab., 2007). Se sabe que este pequeño aldehído es una de las especies más reactivas e importantes en la fotoquímica de la tropósfera y en la formación de ozono (Calvert, 2011).

La química del Cl• también debe considerarse, ya que en regiones con altas emisiones de Cl• se podría esperar un aumento de los valores de POCP.

Por otro lado, es importante mencionar uno de los problemas actuales como el de la lluvia ácida (Rengel, 2003) y como se mencionó anteriormente, también la oxidación troposférica de COVs que contienen Cl, F, N o S en sus estructuras químicas podrían contribuir significativamente a la acidificación atmosférica (de Leeuw, 1993). Utilizando la ecuación (8.8) se calcularon los potenciales de acidificación para los acrilatos y metacrilatos fluorados. El análisis del potencial de acidificación se indica en la Tabla 8.2, muestra que las capacidades de acidificación de los FAM están cerca del SO<sub>2</sub> (están entre 0,57 y 0,81).

**Tabla 8.2:** Potenciales de Acidificación de los acrilatos y metacrilatos halogenados estudiados en este trabajo.

FAM	Peso Molecular	n <sub>total</sub>	AP
CH <sub>2</sub> =CHC(O)OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	154	3	0,62
CH <sub>2</sub> =CHC(O)OCH(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	222	6	0,86
CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )C(O)OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	168	3	0,57
CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )C(O)OCH(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	236	6	0,81
CH <sub>3</sub> C(O)CH <sub>2</sub> Cl	92,5	1	0,35
SO <sub>2</sub>	64		1

Esto indica que estos compuestos y sus productos de degradación atmosférica podrían estar involucrados en eventos dañinos de "lluvia ácida" que se registran en atmósferas contaminadas, si se eliminan del aire por procesos de deposición húmeda.

En resumen, con respecto a las implicancias atmosféricas de los FAM, estos compuestos, tienen tiempos de vida atmosféricos cortos y se sabe que los ésteres fluorados insaturados homólogos que se han estudiado recientemente tienen vida corta y Potenciales de calentamiento global (GWP) bajos, por lo que se espera que tengan un impacto menor en el calentamiento global y el cambio climático (Rodríguez y colab., 2016). Además, el POCP es relativamente bajo, por lo que se espera que los compuestos no tengan efectos locales significativos sobre la formación de ozono, excepto en áreas con altos niveles de átomos de Cl• donde su reacción química podría aumentar la formación de ozono local. En relación con los productos, se espera que se generen compuestos carboxílicos halogenados por la oxidación de acrilatos y metacrilatos fluorados que podrían ser eliminados por procesos heterogéneos, contribuyendo a la acidificación de la precipitación, produciendo efectos nocivos en humanos y la biota.

### 8.5 IMPLICANCIAS ATMOSFÉRICAS DE LAS HFOS

El tiempo de vida en la troposfera,  $\tau_x$ , de las hidrofluoro-olefinas estudiadas en este trabajo se calcularon mediante la expresión:  $\tau_x = 1/k_x [X]$  con  $X = \bullet\text{OH}/\text{Cl}\bullet$  y están enumeradas en la Tabla 8.3.

**Tabla 8.3:** Estimación de los de vida troposféricos de las hidrofluoro-olefinas estudiadas con diferentes oxidantes de la tropósfera.

<b>HFOs</b>	<b><math>\tau_{\text{OH}}^{\text{a}}</math>(días)</b>	<b><math>\tau_{\text{OH}}^{\text{b}}</math>(días)</b>	<b><math>\tau_{\text{Cl}}^{\text{a}}</math>(días)</b>	<b><math>\tau_{\text{Cl}}^{\text{b}}</math>(días)</b>
2FP	0,8	<b>0,3</b>	14	<b>7</b>
HFIB	18	<b>9</b>	66	<b>33</b>
PFP	4	<b>2</b>	51	<b>18</b>

<sup>a</sup>(Tovar y colab., 2014)

<sup>b</sup>Este trabajo

Primeramente, se presentan los tiempos de vida atmosféricos con radicales •OH y átomos de Cl• obtenidos por Tovar y colaboradores, 2014. Estos cálculos se realizaron teniendo

en cuenta una concentración troposférica global diurna de radicales  $\bullet\text{OH}$  promedio de 12 h de  $1 \times 10^6$  radicales  $\text{cm}^{-3}$  (Bloss y colab., 2005) y una concentración de átomos de  $\text{Cl}\bullet$  de  $5 \times 10^3$  átomos  $\text{cm}^{-3}$  (Pszenny y colab., 1993; Wingenter y colab., 1999). Se ha podido observar que los tiempos de vida de las HFOs con radicales  $\bullet\text{OH}$  se encuentran entre 0,8 y 18 días. Con respecto a las reacciones con átomos de  $\text{Cl}\bullet$ , los tiempos de vida atmosféricos se encuentran entre 14 y 66 días, donde probablemente tendrán un impacto importante en las zonas costeras y marinas (Thornton y colab., 2010). Para este trabajo los cálculos se realizaron considerando una concentración troposférica diurna global de radicales  $\bullet\text{OH}$  promedio de 12 h de  $2 \times 10^6$  radicales  $\text{cm}^{-3}$  (Hein y colab., 1997) y una concentración de átomos de  $\text{Cl}\bullet$  de  $1 \times 10^4$  átomos  $\text{cm}^{-3}$  (Wingenter y colab., 1996). El tiempo de vida de las reacciones de HFOs con radicales  $\bullet\text{OH}$  está comprendido entre 0,3 y 9 días y los correspondientes a las reacciones con átomos de  $\text{Cl}\bullet$  están entre 7 y 33 días.

Por otro lado, Papadimitriou y colaboradores, 2015 han calculado el tiempo de vida de la reacción de HFIB con radicales  $\bullet\text{OH}$  de 14,8 días; 33,5 días con átomos de  $\text{Cl}\bullet$  y 41 años con moléculas de  $\text{O}_3$ . Además, estos autores demostraron que la química de  $\text{O}_3$  tiene un impacto insignificante en el tiempo de vida atmosférico de HFIB.

A partir de los resultados de la estimación de los tiempo de vida de las HFOs por la reacción con  $\bullet\text{OH}$  y  $\text{Cl}\bullet$ , se han estimado las tasas de pérdida de estas HFOs con respecto a la reacción con  $\bullet\text{OH}$  y  $\text{Cl}\bullet$ , y se ha observado que disminuyen con la altitud (desde el nivel del mar hasta cerca de la tropopausa) en alrededor de 38 % (con tiempos de vida de 8,17 a 3,13 horas) y 8% (con tiempos de vida de 7,28 a 0,6 días) para 2FP, 5% (con tiempos de vida de 9,33 a 0,46 días) y 5% (con tiempos de vida de 34,7 a 1,84 días) para HFIB y el 19% (con una duración de vida de 47,6 a 9,14 horas) y el 5% (con una duración de 34,65 a 1,84 días) para PFP, respectivamente. Este comportamiento refleja la disminución de la temperatura con la altitud y la disminución asociada en las velocidades de reacción de estos compuestos. Las

constantes de velocidad dependientes de la temperatura determinados en este estudio permitirán una mejor representación en modelos climáticos tridimensionales donde se consideran las variaciones de temperatura entre las reacciones de las HFOs y los oxidantes mencionados anteriormente (Guenther y colab., 1995).

Además, los POCP calculados utilizando con el método propuesto por Derwent y colab., 1998 y Jenkin, 1998; para 2FP, HFIB y PFP son de 13, 3 y 11, respectivamente. Por lo tanto, en relación con el eteno como compuesto de referencia, estas HFOs no contribuirán significativamente a la formación de ozono troposférico.

Con respecto al estudio de productos formados en las reacciones en estudio, los compuestos como  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$ ,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$  podrían incorporarse a las nubes de agua de lluvia de mar (Wallington y colab., 1994a), que seguido de hidrólisis da ácido trifluoroacético ( $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$ , TFA) y ácido acético, respectivamente. El TFA es un contaminante ubicuo de la hidrosfera y se han observado altas concentraciones de este ácido carboxílico en muestras de agua y aire, lo que sugiere la existencia de una o más fuentes desconocidas (Scott y colab., 2005).

Se cree que el fluoruro de formilo ( $\text{HC}(\text{O})\text{F}$ ) se elimina de la atmósfera por hidrólisis al contacto con agua de lluvia de las nubes, dando HF y  $\text{HC}(\text{O})\text{OH}$ . El ácido acético y fórmico puede contribuir significativamente a la acidez de la precipitación, especialmente en zonas remotas (Wallington y colab., 1994b).

Por otro lado, la hexafluoroacetona ( $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CF}_3$ ) podría fotolizarse o interactuar con las superficies de agua. La fotólisis de hexafluoroacetona generará  $\text{CF}_3\bullet$  radical y CO. El destino de los radicales  $\text{CF}_3\bullet$  es la formación de  $\text{CF}_2\text{O}$ , que luego se hidroliza dando HF y  $\text{CO}_2$  (Vasil'ev y colab., 2001). Además, el formaldehído desempeña un papel importante en la fotoquímica atmosférica y la calidad del aire. El  $\text{HC}(\text{O})\text{H}$  sirve como una fuente primaria importante para el radical hidroperoxilo ( $\text{HO}_2\bullet$ ) que a su vez fomenta la formación de ozono

(Luecken y colab., 2012). Los principales procesos de pérdida de HC(O)H son la fotólisis y la reacción con el radical hidroxilo ( $\bullet\text{OH}$ ).

Con los resultados obtenidos, se espera que la química del  $\bullet\text{OH}$  de las HFOs estudiadas sea predominante en la degradación en fase gaseosa, también la química del  $\text{Cl}\bullet$  podría incluirse en los cálculos del modelo, particularmente en regiones con niveles elevados de átomos de  $\text{Cl}\bullet$ , como zonas costeras y contaminadas áreas urbanas, donde las emisiones de HFOs pueden ser elevadas.

Por otro lado, teniendo en cuenta el potencial de calentamiento global de (Z)- $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$  y  $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$  para el horizonte temporal de 100 años es  $< 5$  para ambos compuestos, y de acuerdo con (Papadimitriou y colab., 2008; Tokuhashi y colab., 2018) respectivamente, se observa que los potenciales de agotamiento del ozono para los mismos son casi cero, por lo tanto, se espera que esta familia de compuestos no tengan un impacto climático significativo, lo que los haría aptos para su uso comercial como reemplazantes de los HCFCs y de los HFCs.

## 8.6 CONCLUSIONES

- Se determinaron las constantes de velocidad en fase gaseosa de las reacciones de los fluoroésteres insaturados 2,2,2-trifluoroetilacrilato, 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropilacrilato, 2,2,2-trifluoroetilmacrilato y 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropilmetacrilato con átomos de  $\text{Cl}\bullet$  a 298 K y presión atmosférica mediante el empleo de una cámara de simulación atmosférica colapsable de teflón con GC-FID (Objetivo 1). Estas determinaciones de las constantes de velocidad son las primeras determinaciones cinéticas informadas para estas reacciones.

Con las constantes de velocidad obtenidas, se han comparado las constantes de velocidad de las reacciones de átomos de  $\text{Cl}\bullet$  con ésteres insaturados halogenados, y

observando el efecto de los sustituyentes en la reactividad de los fluoroésteres con átomos de  $\text{Cl}\cdot$ , además se calcularon los tiempos de vida de los compuestos en estudio.

- Se analizó la reactividad de los fluoroésteres insaturados y de sus productos de oxidación frente a la adición electrofílica de los átomos de  $\text{Cl}\cdot$ , mediante relaciones de estructura-reactividad y comparación con estudios previos de literatura (Objetivo 6).

Se compararon las reactividades de compuestos hidrogenados con los fluoroésteres insaturados estudiados en este trabajo, se observó que cuando los átomos de H son reemplazados por átomos de F, los valores de la constante de velocidad disminuyen. Esta diferencia puede atribuirse al efecto inductivo negativo de los átomos de F sustituyentes. La adición electrofílica de radicales  $\cdot\text{OH}$  al doble enlace en acrilatos y metacrilatos fluorados es menos favorecido en comparación con la adición a ésteres hidrogenados. Por otra parte, se observó que el efecto de los átomos de F como sustituyentes en la reactividad con átomos de  $\text{Cl}\cdot$  es menos importante que el efecto observado con la adición de  $\cdot\text{OH}$  al doble enlace. Esto podría deberse a que, en general, las reacciones con  $\text{Cl}\cdot$  son menos selectivas que la reacción en compuestos con radicales  $\cdot\text{OH}$  y sus reacciones están cerca del límite de la teoría de colisiones.

- Se identificaron los productos de reacción para los fluoroésteres insaturados 2,2,2-trifluoroetilacrilato, 2,2,2-trifluoroetilmetacrilato y 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropilmetacrilato con átomos de  $\text{Cl}\cdot$  en ausencia de  $\text{NO}_x$  (Objetivo 2). Se han determinado por primera vez los productos para estas reacciones, con la información cinética y de identificación de productos se identificaron: trifluoroacetaldehído, cloroacetona y formaldehído.

De los productos identificados en las reacciones estudiadas, los aldehídos fluorados podrían contribuir a la formación de ozono y aerosoles orgánicos secundarios. Con respecto a la cloroacetona, su reacción con átomos de  $\text{Cl}\cdot$  da como productos:  $\text{HCl}$  y  $\text{HC(O)Cl}$ .

Es sabido que, el HCl tiene efectos nocivos en la salud humana, ya que esta sustancia. A concentraciones superiores a los 5 ppm, sus efectos agudos se resumen a la percepción por el olfato e irritación del tracto respiratorio superior. A concentraciones mayores a los 10 ppm puede causar irritación conjuntiva, daño en la superficie de la córnea e inflamación transitoria de la epidermis. Con respecto al formaldehído, se sabe que este compuesto es una de las especies más reactivas e importantes en la fotoquímica de la tropósfera, además participa en la formación de ozono troposférico.

- Se postularon los mecanismos de degradación de los fluoroésteres insaturados 2,2,2-trifluoroetilacrilato, 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropilacrilato, 2,2,2-trifluoroetilmetacrilato y 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropilmetacrilato con átomos de Cl• en ausencia de NO<sub>x</sub> (Objetivo 2).

Para los compuestos estudiados, las reacciones con átomos de Cl• proceden principalmente por la adición de Cl• al doble enlace >C=C<, en ausencia de NO<sub>x</sub>, y los radicales alquilo formados reaccionan con O<sub>2</sub> para producir radicales peroxilo. Estos radicales peroxilo, reaccionan entre sí dando como resultado la formación de radicales 1,2-cloroalcoxilo. Este comportamiento también se ha observado en la reacción de átomos de Cl• con ésteres fluorados.

- Se evaluó el impacto atmosférico de los fluoroésteres insaturados calculando los tiempos de vida atmosférico, los potenciales de creación fotoquímica de ozono, potenciales de acidificación y se evaluó los posibles impactos atmosféricos de sus distintas vías de degradación en la tropósfera formados (Objetivo 7).

Los cortos tiempos de vida troposféricos obtenidos indican que estos compuestos serán degradados en las cercanías de sus fuentes de emisión teniendo un claro impacto a nivel local y en la formación de smog fotoquímico y otros fotooxidantes.

Con los resultados de los potenciales de acidificación calculados para los fluoroésteres halogenados, se espera que estos compuestos y sus productos de degradación atmosférica

podría participar en episodios de “lluvia ácida” cuando se eliminan del aire por procesos de deposición húmeda, que se registran en atmósferas contaminadas.

Además, con los potenciales de creación fotoquímica de ozono calculados, se observó que los valores son relativamente bajos, por lo que se espera que estos compuestos no tengan efectos locales significativos sobre la formación de ozono, excepto en áreas con altos niveles de  $\text{Cl}\cdot$  donde su reacción química podría fomentar la formación de ozono local.

Se observó que la principal vía de degradación para los fluoroésteres insaturados son la reacción con el radical  $\cdot\text{OH}$ . Aunque, en zonas costeras y ciertas áreas continentales contaminadas donde se tienen altas concentraciones de  $\text{Cl}\cdot$ , se podría esperar que las reacciones con átomos de  $\text{Cl}\cdot$ , compitan con las reacciones con los radicales  $\cdot\text{OH}$ . Con los productos formados, se espera que se generen compuestos carboxílicos halogenados que podrían ser eliminados por procesos heterogéneos, contribuyendo a la acidificación de la precipitación, como su correspondiente efecto dañino en humanos y biota.

- Se determinaron las constantes de velocidad para las reacciones de las HFOs 2-fluoropropeno, hexafluoroisobutileno y (*E/Z*)-1,2,3,3,3-pentafluoropropeno con radicales  $\cdot\text{OH}$  y átomos de  $\text{Cl}\cdot$  en el intervalo de temperatura 287–313 K utilizando una cámara de cuarzo con detección por FTIR (Objetivo 3). Se ha observado que la dependencia de las constantes de velocidad para las reacciones de estos compuestos con radicales  $\cdot\text{OH}$  y átomos de  $\text{Cl}\cdot$  presentan una dependencia negativa con la temperatura. Estas determinaciones de las constantes de velocidad son las primeras informadas para estas reacciones en el intervalo de temperatura mencionado anteriormente y a 760 Torr de presión.

La dependencia negativa de la constante de velocidad para las HFOs con los radicales  $\cdot\text{OH}$  y átomos de  $\text{Cl}\cdot$ , con una disminución de la constante de velocidad con el aumento de la temperatura, muestra un comportamiento similar a las olefinas y otros compuestos orgánicos



insaturados donde se postula la formación de un aducto reversible que luego descompone a productos.

- Se identificaron y cuantificaron los productos de reacción para las reacciones del 2-fluoropropeno, hexafluoroisobutileno y (*E/Z*)-1,2,3,3,3-pentafluoropropeno con radicales •OH y átomos de Cl•, en ausencia de NO<sub>x</sub> (Objetivo 4). Los principales productos observados en la reacción •OH fueron: HC(O)H y CH<sub>3</sub>C(O)F para la reacción •OH + CH<sub>3</sub>CF=CH<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>C(O)CF<sub>3</sub> y HC(O)H para la reacción •OH + (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub> y CF<sub>3</sub>C(O)F y HC(O)F, para la reacción •OH + (*E/Z*)-CF<sub>3</sub>CF=CHF. Con respecto a las reacciones con Cl•, los principales productos observados fueron: CH<sub>3</sub>C(O)F y HC(O)Cl para la reacción Cl• + CH<sub>3</sub>CF=CH<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>C(O)CF<sub>3</sub> y HC(O)Cl para la reacción Cl• + (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub> y CF<sub>3</sub>C(O)F y HC(O)F para la reacción Cl• + (*E/Z*)-CF<sub>3</sub>CF=CHF.

De los productos observados de la degradación de las HFOs iniciadas por radicales •OH y Cl•. Los compuestos carbonílicos como CF<sub>3</sub>C(O)F y CH<sub>3</sub>C(O)F, podrían incorporarse al agua de lluvia de las nubes, posteriormente hidrolizarse para dar ácido trifluoroacético (CF<sub>3</sub>C(O)OH) y ácido acético, respectivamente. El CF<sub>3</sub>C(O)OH, es un contaminante que persiste en la hidrósfera y se han observado altas concentraciones de este compuesto en muestras de aire y agua en zonas remotas. Con respecto al HC(O)F, se hidrolizan al contacto con el agua de lluvia de las nubes, dando HF y HC(O)OH, ambos compuestos pueden contribuir significativamente a la acidez de la precipitación.

Por otro lado, el compuesto carboxílico CF<sub>3</sub>C(O)CF<sub>3</sub>, podría fotolizarse para generar CF<sub>3</sub>• radical y CO. El radical CF<sub>3</sub>• participa en la formación de CF<sub>2</sub>O, que luego se hidroliza dando HF y CO<sub>2</sub>. Por último, el HC(O)H, proporciona fuentes de nuevos radicales que a su vez, fomentan la formación de ozono.

- Se postularon los mecanismos de degradación para las HFOs, 2-fluoropropeno, hexafluoroisobutileno y (*E/Z*)-1,2,3,3,3-pentafluoropropeno con radicales •OH y átomos de Cl•

en ausencia de NO<sub>x</sub> (Objetivo 4). En cada uno de estos mecanismos se han propuesto las vías principales por las cuales se inicia la reacción.

Los productos de reacción obtenidos en este trabajo confirman que la reacción se produce a través de un mecanismo de adición tanto del radical •OH como los átomos de Cl• al doble enlace. El radical alcoxilo formado en la etapa de adición de •OH/Cl• se descompone en presencia de O<sub>2</sub> y radicales RO<sub>2</sub>•, el destino principal de los radicales 1,2-hidroalcoxilo o 1,2-cloroalcoxilo formados parece ser el canal de descomposición, donde el •OH o Cl•, ataca preferiblemente al carbono del doble enlace para generar compuestos halocarbonílicos estables. En una primera aproximación, se espera que la principal vía de reacción es la adición electrofílica del radical •OH o los átomos de Cl• ocurrirá preferiblemente al carbono del doble enlace que genere el radical más estable. Por lo tanto, para las HFOs estudiadas en este trabajo, la adición ocurrirá preferentemente en el C<sub>1</sub> del doble enlace >C=C<.

- Se realizaron cálculos en química computacional de las reacciones de adición y eliminación de H de la reacción del 2-fluoropropeno con radicales •OH y átomos de Cl• con el método M06/6-311++G(2df,2pd) (Objetivo 5). Se observó que la adición al doble enlace C=C, resultó la más favorecida para esta HFO.

Se estudiaron todos los caminos de adición al doble enlace y de abstracción de hidrógeno. En todos los casos, está claro que el camino principal es la adición al carbono del doble enlace. En el caso del radical •OH la adición se ve favorecida en el C<sub>2</sub>, mientras que para la reacción con los átomos de Cl• la adición se ve favorecida en el C<sub>1</sub>. Este resultado se reporta en este trabajo por primera vez. No ha sido posible hasta el momento encontrar un criterio definitivo para predecir el sitio de adición del radical. En este caso la adición es del tipo Markovnikov para la adición del Cl• al 2-fluoropropeno y anti-Markovnikov para la adición de •OH al mismo.

- Finalmente, se evaluó el impacto atmosférico de las HFOs en estudio calculando los tiempos de vida atmosféricos, los potenciales de creación fotoquímica de ozono, porcentaje de pérdida con respecto a la altitud y se evaluó los posibles impactos atmosféricos de sus distintas vías de degradación en la tropósfera formados (Objetivo 7).

Los tiempos de vida estimados indican que las HFOs estudiadas reaccionarán cerca de sus fuentes de emisión teniendo un impacto principalmente cerca de sus fuentes de emisión.

Además con los resultados obtenidos, se espera que la química del  $\bullet\text{OH}$  de las HFOs estudiadas sea predominante en la degradación en fase gaseosa, también la química del  $\text{Cl}\bullet$  podría incluirse en los cálculos del modelo, particularmente en regiones con niveles elevados de átomos de  $\text{Cl}\bullet$ , como zonas costeras y contaminadas áreas urbanas, donde las emisiones de HFOs pueden ser elevadas.

Con los resultados de la estimación de los tiempo de vida de las HFOs por la reacción con  $\bullet\text{OH}$  y  $\text{Cl}\bullet$ , se han estimado las tasas de pérdida de estas HFOs con respecto a la reacción con  $\bullet\text{OH}$  y  $\text{Cl}\bullet$ , y se ha observado que disminuyen con la altitud. Este comportamiento refleja la disminución asociada en las velocidades de reacción de estos compuestos. Las constantes de velocidad dependientes de la temperatura determinados en este estudio permitirán una mejor representación en modelos climáticos tridimensionales donde se consideran las variaciones de temperatura entre las reacciones de las HFOs y los oxidantes mencionados anteriormente.

Además, los potenciales de creación fotoquímica de ozono calculados, se estima que las estudiadas en este trabajo HFOs no contribuirán significativamente a la formación de ozono troposférico.

Por otro lado, teniendo en cuenta el potencial de calentamiento global de otras HFOs de estructuras homólogas a las estudiadas en este trabajo, se ha observado que los potenciales de agotamiento del ozono para los mismos son casi cero, por lo tanto, se espera que esta familia

de compuestos no tengan un impacto climático significativo, lo que los haría aptos para su uso comercial como reemplazantes de los HCFCs y de los HFCs.

Además de la información proporcionada en este trabajo de tesis aún quedan estudios por realizar que complementarían el trabajo. Sería de gran interés realizar la cuantificación de productos de la reacción de los fluoroésteres acrilatos y metacrilatos con átomos de Cl•.

Por otra parte, se podría continuar con el estudio en química computacional de las reacciones del 2-fluoropropeno con radicales •OH y Cl•, para obtener los productos estables de dichas reacciones y realizar comparaciones con los resultados experimentales obtenidos, además se podrían realizar estudios computacionales de las reacciones del (*E/Z*)-1,2,3,3,3-pentafluoropropeno y hexafluoroisobutileno con los oxidantes troposféricos •OH y Cl

## 8.5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Bloss, W. J., Evans, M. J., Lee, J. D., Sommariva, R., Heard, D. E., & Pilling, M. J. (2005). The oxidative capacity of the troposphere: Coupling of field measurements of OH and a global chemistry transport model. *Faraday Discussions*, 130, 425–436.
- Calvert, J., Mellouki, A., & Orlando, J. (2011). *Mechanisms of atmospheric oxidation of the oxygenates*. OUP USA.
- Carr, S., Shallcross, D. E., Canosa-Mas, C. E., Wenger, J. C., Sidebottom, H. W., Treacy, J. J., & Wayne, R. P. (2003). A kinetic and mechanistic study of the gas-phase reactions of OH radicals and Cl atoms with some halogenated acetones and their atmospheric implications. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5(18), 3874.
- de Leeuw, F. A. A. M. (1993). Assessment of the atmospheric hazards and risks of new chemicals: Procedures to estimate “hazard potentials.” *Chemosphere*, 27(8), 1313–1328.
- Derwent, R. G., Jenkin, M. E., Passant, N. R., & Pilling, M. J. (2007). Photochemical ozone creation potentials (POCPs) for different emission sources of organic compounds under European conditions estimated with a Master Chemical Mechanism. *Atmospheric Environment*, 41(12), 2570–2579.
- Derwent, R. G., Jenkin, M. E., Saunders, S. M., & Pilling, M. J. (1998). Photochemical ozone creation potentials for organic compounds in northwest Europe calculated with a master chemical mechanism. *Atmospheric Environment*, 32(14–15), 2429–2441.
- Figueruelo, J. E., & Dávila, M. M. (2004). *Química física del ambiente y de los procesos medioambientales*. Reverté.

- Graedel, T. E., Farrow, L. A., & Weber, T. A. (1978). Urban kinetic chemical calculations with altered source conditions. *Atmospheric Environment (1967)*, 12(6–7), 1403–1412.
- Granados Sánchez, D., López Ríos, G. F., & Hernández García, M. Á. (2010). La Lluvia ácida y los Ecosistemas Forestales. *Revista Chapingo serie CienciaS Forestales y del Ambiente*, XVI(2), 187–206.
- Guenther, A., Hewitt, C. N., Erickson, D., Fall, R., Geron, C., Graedel, T., Zimmerman, P. (1995). A global model of natural volatile organic compound emissions. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 100(D5), 8873–8892.
- Hein, R., Crutzen, P. J., & Heimann, M. (1997). An inverse modeling approach to investigate the global atmospheric methane cycle. *Global Biogeochemical Cycles*, 11(1), 43–76.
- Jenkin, M. E. (1998). Photochemical ozone and PAN creation potentials: Rationalisation and methods of estimation. *AEA Technology Plc, AEAT Report, 4182(20150)*, 003.
- Kroll, J. H., Donahue, N. M., Jimenez, J. L., Kessler, S. H., Canagaratna, M. R., Wilson, K. R., Worsnop, D. R. (2011). Carbon oxidation state as a metric for describing the chemistry of atmospheric organic aerosol. *Nature Chemistry*, 3(2), 133–139.
- Luecken, D. J., Hutzell, W. T., Strum, M. L., & Pouliot, G. A. (2012). Regional sources of atmospheric formaldehyde and acetaldehyde, and implications for atmospheric modeling. *Atmospheric Environment*, 47, 477–490.
- Manahan, S. E. (2007). *Introducción a la química ambiental*. Editorial Reverté.
- Ofner, J., Kamilli, K. A., Held, A., Lendl, B., & Zetzsch, C. (2013). Halogen-induced organic aerosol (XOA): a study on ultra-fine particle formation and time-resolved chemical characterization. *Faraday Discussions*, 165(0), 135.
- Papadimitriou, V. C., Talukdar, R. K., Portmann, R. W., Ravishankara, A. R., & Burkholder, J. B. (2008).  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$  and (*Z*)- $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$ : temperature dependent OH rate coefficients and global warming potentials. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10(6), 808–820.
- Papadimitriou, V. C., Spitieri, C. S., Papagiannakopoulos, P., Cazaunau, M., Lendar, M., Daële, V., & Mellouki, A. (2015). Atmospheric chemistry of  $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$ : OH radicals, Cl atoms and O<sub>3</sub> rate coefficients, oxidation end-products and IR spectra. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(38), 25607–25620.
- Pszenny, A. A. P., Keene, W. C., Jacob, D. J., Fan, S., Maben, J. R., Zetwo, M. P., Galloway, J. N. (1993). Evidence of inorganic chlorine gases other than hydrogen chloride in marine surface air. *Geophysical Research Letters*, 20(8), 699–702.
- Rengel, Z. (2003). *Handbook of soil acidity*. Marcel Dekker.
- Riedel, T. P., Wagner, N. L., Dubé, W. P., Middlebrook, A. M., Young, C. J., Öztürk, F., Thornton, J. A. (2013). Chlorine activation within urban or power plant plumes: Vertically

- resolved ClNO<sub>2</sub> and Cl<sub>2</sub> measurements from a tall tower in a polluted continental setting. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 118(15), 8702–8715.
- Rodríguez, A., Bravo, I., Rodríguez, D., Tajuelo, M., Diaz-de-Mera, Y., & Aranda, A. (2016). The environmental impact of unsaturated fluoroesters: atmospheric chemistry towards OH radicals and Cl atoms, radiative behavior and cumulative ozone creation. *RSC Advances*, 6(26), 21833–21843.
- Singh, H. B., Gregory, G. L., Anderson, B., Browell, E., Sachse, G. W., Davis, D. D., Merrill, J. (1996). Low ozone in the marine boundary layer of the tropical Pacific Ocean: Photochemical loss, chlorine atoms, and entrainment. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 101(D1), 1907–1917.
- Scott, B. F., Macdonald, R. W., Kannan, K., Fisk, A., Witter, A., Yamashita, N., ... & Muir, D. C. G. (2005). Trifluoroacetate profiles in the Arctic, Atlantic, and Pacific oceans. *Environmental science & technology*, 39 (17), 6555-6560.
- Sun, S., Cheng, S., & Zhang, H. (2016). Mechanism and kinetic study on the degradation of unsaturated esters initiated by OH radical. *Theoretical Chemistry Accounts*, 135(6), 2–13.
- Thornton, J. A., Kercher, J. P., Riedel, T. P., Wagner, N. L., Cozic, J., Holloway, J. S., Middlebrook, A. M. (2010). A large atomic chlorine source inferred from mid-continental reactive nitrogen chemistry. *Nature*, 464(7286), 271.
- Tokuhashi, K., Takizawa, K., & Kondo, S. (2018). Rate constants for the reactions of OH radicals with CF<sub>3</sub>CX=CY<sub>2</sub> (X= H, F, CF<sub>3</sub>, Y= H, F, Cl). *Environmental Science and Pollution Research*, 1–12.
- Tovar, C. M., & Teruel, M. A. (2014). Gas-phase kinetics of OH radicals reaction with a series of fluorinated acrylates and methacrylates at atmospheric pressure and 298 K. *Atmospheric Environment*, 94, 489–495.
- US Environmental Protection Agency, (2000). US Environmental Protection Agency, 2000. AOPWIN v1.91. Washington D.C., <http://www.epa.gov/opptintr/exposure/docs/episuite.htm>
- Vasil'ev, E. S., Morozov, I. I., Hack, W., Hoyermann, K., Hold, M., & Dorofeev, Y. I. (2001). Atmospheric Reactions of 2,2,2-Trifluoroethanol. *Doklady Physical Chemistry*, 381(4/6), 293–297.
- Wallington, T. J., Schneider, W. F., Worsnop, D. R., Nielsen, O. J., Sehested, J., Debruyne, W. J., & Shorter, J. A. (1994a). The Environmental Impact of CFC Replacements HFCs and HCFCs. *Environmental Science & Technology*, 28(7), 320A–326A.
- Wallington, T. J., Schneider, W. F., Worsnop, D. R., Nielsen, O. J., Sehested, J., Debruyne, W. J., & Shorter, J. A. (1994b). The Environmental Impact of CFC Replacements HFCs and HCFCs. *Environmental Science & Technology*, 28(7), 320A–326A.
- Wingenter, O. W., Blake, D. R., Blake, N. J., Sive, B. C., Rowland, F. S., Atlas, E., & Flocke, F. (1999). Tropospheric hydroxyl and atomic chlorine concentrations, and mixing

timescales determined from hydrocarbon and halocarbon measurements made over the Southern Ocean. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 104(D17), 21819–21828.

Wingenter, O. W., Kubo, M. K., Blake, N. J., Smith, T. W., Blake, D. R., & Rowland, F. S. (1996). Hydrocarbon and halocarbon measurements as photochemical and dynamical indicators of atmospheric hydroxyl, atomic chlorine, and vertical mixing obtained during Lagrangian flights. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 101(D2), 4331–4340.

Zhang, H., Cai, Y., NI, P., & Zhang, Y. (2017). The Occurrence Mechanism of Gold in Pyrite from the Qiucun Gold Deposit in Fujian Province, China. *Acta Geologica Sinica - English Edition*, 91(s1), 61–62.

## ANEXOS

Cálculos computacionales de las propiedades termoquímicas.

**Tabla A1:** Entalpías de formación (kcal/mol) calculadas a 298 K para las especies, de las distintas vías de reacción de  $2\text{FP} + \bullet\text{OH}$ .

Especies	Métodos	Bases	$\Delta E$ kcal mol <sup>-1</sup>	$\Delta(\text{E}+\text{ZPE})$ kcal mol <sup>-1</sup>	$\Delta H$ (298) kcal mol <sup>-1</sup>
2FP + •OH	M06	6-31G(d,p)	0	0	0
		6-311++G(2df,2pd)	0	0	0
	BMK	6-31G(d,p)	0	0	0
		6-311++G(2df,2pd)	0	0	0
E1 + H <sub>2</sub> O	M06	6-31G(d,p)	9,3	4,5	5,6
		6-311++G(2df,2pd)	3,4	-1,3	-0,2
	BMK	6-31G(d,p)	11,0	5,7	6,9
		6-311++G(2df,2pd)	4,3	-0,7	0,4
B2	M06	6-31G(d,p)	-43,5	-40,8	-41,7
		6-311++G(2df,2pd)	-40,1	-37,4	-38,4
	BMK	6-31G(d,p)	-41,8	-38,8	-39,7
		6-311++G(2df,2pd)	-38,1	-35,0	-36,0
B1	M06	6-31G(d,p)	-36,5	-32,3	-33,2
		6-311++G(2df,2pd)	-34,0	-29,9	-30,8
	BMK	6-31G(d,p)	-34,8	-30,2	-31,2
		6-311++G(2df,2pd)	-32,1	-27,6	-28,6
E2t + H <sub>2</sub> O	M06	6-31G(d,p)	34,1	29,7	31,0
		6-311++G(2df,2pd)	28,1	23,8	25,0
	BMK	6-31G(d,p)	37,0	32,3	33,6
		6-311++G(2df,2pd)	30,5	25,8	27,1
E2c + H <sub>2</sub> O	M06	6-31G(d,p)	33,8	29,5	30,8
		6-311++G(2df,2pd)	28,1	23,7	25,0
	BMK	6-31G(d,p)	37,0	32,2	33,5
		6-311++G(2df,2pd)	30,6	25,9	27,2



**Tabla A2:** Entalpías de formación (kcal/mol) calculadas a 298 K para las para las especies, de las distintas vías de reacción de 2FP + Cl•.

Especies	Métodos	Bases	$\Delta E$ kcal mol <sup>-1</sup>	$\Delta(E+ZPE)$ kcal mol <sup>-1</sup>	$\Delta H$ (298) kcal mol <sup>-1</sup>
2FP + Cl•	M06	6-31G(d,p)	0	0	0
		6-311++G(2df,2pd)	0	0	0
	BMK	6-31G(d,p)	0	0	0
		6-311++G(2df,2pd)	0	0	0
E1 + HCl	M06	6-31G(d,p)	-8,36	-12,93	-12,48
		6-311++G(2df,2pd)	-12,05	-16,53	-16,10
	BMK	6-31G(d,p)	-5,86	-10,46	-10,04
		6-311++G(2df,2pd)	-10,13	-14,66	-14,25
A2	M06	6-31G(d,p)	-21,21	-21,53	-22,02
		6-311++G(2df,2pd)	-21,09	-21,46	-21,94
	BMK	6-31G(d,p)	-20,18	-20,34	-20,86
		6-311++G(2df,2pd)	-19,84	-20,10	-20,58
A1	M06	6-31G(d,p)	-24,75	-23,94	-24,35
		6-311++G(2df,2pd)	-24,50	-23,71	-24,12
	BMK	6-31G(d,p)	-24,37	-23,33	-23,78
		6-311++G(2df,2pd)	-23,74	-22,81	-23,24
E2t + HCl	M06	6-31G(d,p)	16,44	12,29	12,92
		6-311++G(2df,2pd)	12,64	8,56	9,18
	BMK	6-31G(d,p)	20,23	16,14	16,73
		6-311++G(2df,2pd)	16,04	11,85	12,44
E2c + HCl	M06	6-31G(d,p)	16,22	12,03	12,70
		6-311++G(2df,2pd)	12,64	8,43	9,10
	BMK	6-31G(d,p)	20,15	16,04	16,64
		6-311++G(2df,2pd)	16,18	11,93	12,55

## ARTÍCULOS CIENTÍFICOS PUBLICADOS A PARTIR DE LOS RESULTADOS DE ESTA TESIS

- Rivela C., Gibilisco R. G. and Teruel M.A. (2015). Gas-phase oxidation of  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Cl}$  initiated by OH radicals and Cl atoms: Kinetics and fate of the alkoxy radical formed. *J. Phys. Org. Chem* 28 (7), 480-484.
- C. Rivela, M.B. Blanco and M.A. Teruel. (2016). Gas-phase kinetics of OH radicals and Cl-initiated oxidation  $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$  and  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$  of fate of hydroxyalkoxy radicals formed. *Chemical Physics Letters* 652, 86-92.
- Rivela, C. B., Blanco, M. B., & Teruel, M. A. (2018). Atmospheric degradation of industrial fluorinated acrylates and methacrylates with Cl atoms at atmospheric pressure and 298 K. *Atmospheric Environment*, 178, 206-213.
- Rivela, C. B., Tovar, C. M., Teruel, M. A., Barnes, I., Wiesen, P., & Blanco, M. B. (2019). CFCs replacements: Reactivity and atmospheric lifetimes of a series of Hydrofluoroolefins towards OH radicals and Cl atoms. *Chemical Physics Letters*. (Aceptado).
- Rivela, C. B., Tovar C.M., Blanco M. B., Gibilisco R. G., Barnes P., Wiesen P. & Teruel, M. A. Products distribution and mechanism of the OH- initiated tropospheric degradation of two CFCs replacements candidates:  $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$  and  $((E/Z)\text{-CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$  (enviado).
- Tropospheric degradation of a series of a series of Hydrofluoroolefins (HFOs). Mechanism of the Cl- initiated degradation of :  $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$  and  $((E/Z)\text{-CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$ . Rivela, C. B., Tovar C.M., Blanco, M. B., Gibilisco R., Barnes P., Wiesen P. & Teruel, M. A. (en redacción).